

329

华南理工大学

2006 年攻读硕士学位研究生入学考试物理化学(一)试卷

适用专业: 高分子化学与物理 环境科学 无机化学 分析化学 物理化学

(试题已由葛华才老师作了规范整理并求解, 有错请[告知](#)!)

1. 5 mol 某单原子理想气体由 273.15K,  $1.013 \times 10^6 \text{Pa}$  经过如下不同过程到达新的状态, 求各过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , 已知该理想气体的  $C_{p,m} = 2.5R$ 。

(1) 等温可逆膨胀到原来体积的 2 倍。

(2) 绝热可逆膨胀到  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。(3) 绝热反抗  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  的恒外压不可逆膨胀到平衡。

(说明: 无机、分析、物理化学等化学类专业不用做第(2)小题, 15 分; 高分子和环境专业全做, 20 分)

**解:** (1) 等温可逆过程:  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $Q = -W$ 

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(2V_1/V_1)$$

$$= -5 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times \ln 2 = -7871.5 \text{ J}$$

$$Q = -W = 7871.5 \text{ J}$$

(2) 绝热可逆过程:  $Q = 0$ 

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 2.5R/((2.5-1)R) = 1.67$$

$$\text{因为 } (T_2/T_1)(p_2/p_1)^{(1-\gamma)/\gamma} = 1$$

$$\text{所以 } T_2 = T_1(p_2/p_1)^{(1-\gamma)/\gamma} = 273.15 \text{ K} \times (1.013 \times 10^6 / (1.013 \times 10^5))^{(1-1.67)/1.67} = 108.44 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5 \text{ mol} \times (2.5-1) \times 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (108.44 - 273.15) \text{ K} = -10271.7 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = -10272 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (108.44 - 273.15) \text{ K} = -17119.7 \text{ J}$$

(3) 绝热不可逆过程:  $Q = 0$ 

$$W = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2(nRT_2/p_2 - nRT_1/p_1)$$

$$\text{因为 } Q = 0, \text{ 所以 } W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2(nRT_2/p_2 - nRT_1/p_1)$$

因为  $C_{V,m} = C_{p,m} - R = 1.5R$ , 代入上式得:

$$1.5(T_2 - T_1) = -T_2 + (p_2/p_1)T_1$$

$$\text{得: } T_2 = 174.82 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5 \text{ mol} \times (2.5-1) \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (174.82-273.15) \text{ K} = -6132 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = -6132 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (174.82-273.15) \text{ K} = -10220 \text{ J}$$

2. 将 100g 40℃ 的水和 100g 0℃ 的冰绝热混合, 求: (1) 平衡后系统的温度和状态; (2) 此过程的  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。已知冰的熔化热是  $335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 水的比热是  $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; 水在 25℃ 时的摩尔熵为  $70.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知水的相对分子质量为 18.02。(15 分)

**解:** (1) 若冰全部熔化,  $\Delta H(\text{冰}) = 335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 100 \text{ g} = 33500 \text{ J}$

若水温降至 0℃,  $\Delta H(\text{水}) = -(100 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 40 \text{ K}) = -16720 \text{ J}$

$|\Delta H(\text{冰})| > |\Delta H(\text{水})|$ , 冰只能部分熔化, 平衡后, 体系是冰水混合物。

设有质量为  $m$  的冰熔化,

$$\Delta H = \Delta H(\text{冰}) + \Delta H(\text{水}) = m \times 335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} - 16720 \text{ J} = 0$$

得

$$m = 49.91 \text{ g}$$

体系的终态是 149.91 g 水和 50.09 g 冰的混合物。

(2) 绝热过程  $\Delta H = 0$

(3) 49.91g 冰熔化的熵变:

$$\Delta S_1 = \Delta H_{\text{熔化}} / T = 49.91 \text{ g} \times 335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} / 273 \text{ K} = 61.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1};$$

100g 40℃ 的水降温到 0℃ 的熵变:

$$\Delta S_2 = 100 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(273/313) = -57.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1};$$

总熵变:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 61.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + (-57.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 4.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(4) 49.91g 冰熔化的自由能变化:  $\Delta G_1 = 0$

273K 时水的摩尔熵:

$$\begin{aligned} S^\ominus(273\text{K}) &= S^\ominus(298\text{K}) + C_{p,m} \times \ln(273/298) = 70.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(273/298) \\ &= 63.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

100g 40℃ 的水降温到 0℃ 的自由能变化:

$$\begin{aligned} \Delta G_2 &= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = -16720 \text{ J} - (273 \text{ K} \times 63.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 313 \text{ K} \times 70.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 100 \text{ g} / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8848 \text{ J} \end{aligned}$$

所以  $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 \text{ J} + 8848.17 \text{ J} = 8848 \text{ J}$

3. 苯和甲苯组成的液态混合物可视为理想液态混合物, 在 85℃、101325Pa 下, 混合物达到沸腾, 试求刚沸腾时液相及气相的组成。已知 85℃ 时,  $p^*_{\text{甲苯}} = 46.00 \text{ kPa}$ , 苯正常沸点 80.10℃, 苯的摩尔汽化焓  $\Delta$

$${}_{\text{vap}}H_m^* = 34.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (15 \text{ 分})$$

解: 苯、甲苯分别记为 A、B, 先求苯在 85℃ 时的饱和蒸气压  $p_A^*$ , 利用克-克方程

$$\ln(p_A^*/101.325 \text{ kPa}) = -(34270/8.315)(1/358.15 - 1/353.25)$$

$$p_A^* = 118.9 \text{ kPa}$$

对于 85℃ 时的理想液态混合物, 有

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = (p_A^* - p_B^*) x_A + p_B^*$$

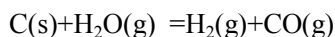
所以

$$x_A = (p - p_B^*) / (p_A^* - p_B^*) = (101.325 - 46.00) / (118.9 - 46.00) = 0.7589$$

$$y_A = p_A^* x_A / p = 118.8 \times 0.7589 / 101.325 = 0.8898$$

$$x_B = 1 - 0.7589 = 0.2411, \quad y_B = 1 - 0.8898 = 0.1102$$

4. 在高温下, 水蒸气通过灼热煤层反应生成水煤气



当温度为 1000K 及 1200K 时,  $K^\ominus$  分别为 2.505 及 38.08。试求:

(1) 在该温度范围内, 反应的平均标准摩尔焓  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(2) 当  $T=1100\text{K}$ , 标准平衡常数  $K^\ominus$ ? (15 分)

解: (1)  $T_1=1000\text{K}$ ,  $K_1^\ominus=2.505$ ;  $T_2=1200\text{K}$ ,  $K_2^\ominus=38.08$ 。根据(4.5-3)式

$$\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = (\Delta_r H_m^\ominus / R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

把上述数据代入解得  $\Delta_r H_m^\ominus = 1.358 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $T_1=1000\text{K}$ ,  $K_1^\ominus=2.505$ ;  $T_2=1100\text{K}$ ,  $K_2^\ominus=?$

$$\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = (\Delta_r H_m^\ominus / R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\ln(K_2^\ominus / 2.505) = (1.358 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(1/1000\text{K} - 1/1100\text{K})$$

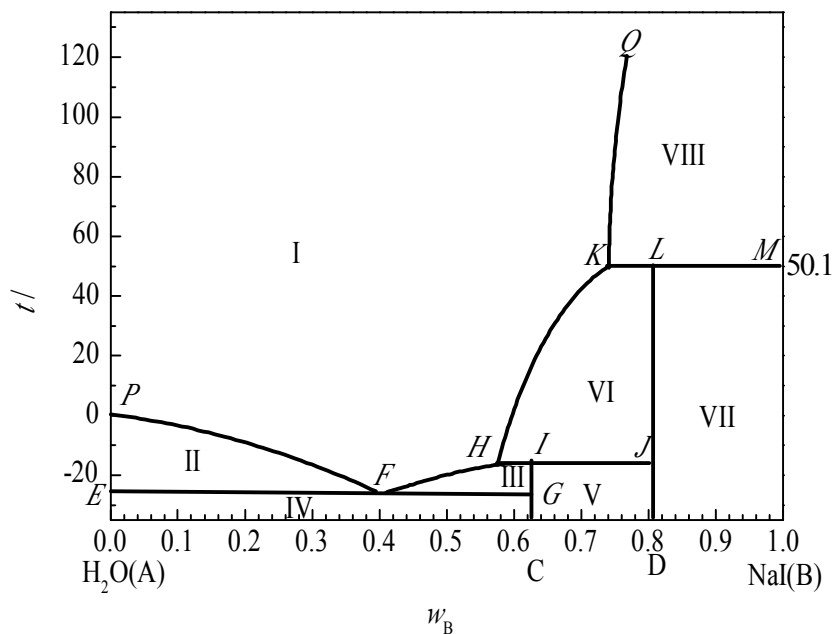
得  $K_2^\ominus = 11.06$

5.  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaI}$  系统能形成两种水合物, 其相图如下。

(1) 根据相图计算两个水合物 C 和 D 的分子式。该水合物是稳定化合物还是不稳定化合物? 已知  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaI}$  的相对分子质量分别为 18.02 和 149.9。

(2) 相图中各区域和三相线的相态及自由度。

(3) 图中 K 点是什么相点? 已知 K 点含  $\text{NaI}$  的质量分数为 0.74, 若一个含  $\text{NaI}$  质量分数为 0.76 的 1kg 溶液从 80℃ 冷却到无限接近 50.1℃ 时, 可得到什么相态, 其量如何? (20 分)



解: (1) 水合物分子式:  $\text{NaI} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

C:  $w(\text{NaI}) = 149.9 / (149.9 + n \times 18.02) = 0.624, n = 5$

D:  $w(\text{NaI}) = 149.9 / (149.9 + n_1 \times 18.02) = 0.806, n_1 = 2$

即 C、D 分别为  $\text{NaI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 均为不稳定化合物。

(2)  $F=3-P, P=1, 2, 3, F=2, 1, 0$ 。各区相态和三相线见下表。

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	A(s)+I	I+C(s)	A(s)+C(s)	C(s)+D(s)	I+D(s)	D(s)+B(s)	I+B(s)

EFG	HIJ	KLM
A(s)+I+C(s)	C(s)+I+D(s)	I+D(s)+B(s)

(3) K 点是液相点。可得到 NaI 溶液和纯 NaI(s)。它们的量可用杠杆规则计算:

$$0.74 \times (1\text{kg} - m(s)) + m(s) = 1\text{kg} \times 0.76$$

$$m(s) = m(\text{s, NaI}) = 1\text{kg} \times (0.76 - 0.74) / (1 - 0.74) = 0.0769\text{kg}$$

$$m(l) = 1\text{kg} - 0.0769\text{kg} = 0.9231\text{kg}$$

1 相中

$$m(l, \text{NaI}) = 0.9231\text{kg} \times 0.74 = 0.683\text{kg}$$

6. 有一原电池  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(a=1)||\text{Cu}^{2+}(a=0.01)|\text{Cu(s)}$

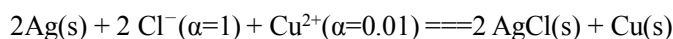
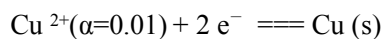
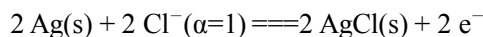
(1) 写出上述原电池的电极反应和电池反应式。

(2) 计算该原电池在 25°C 时的电动势  $E$ 。

(3) 求 25℃ 时原电池反应的吉布斯函数变  $\Delta_r G_m$  和标准平衡常数  $K^\ominus$ ?

已知:  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})=0.3402\text{V}$ ,  $E^\ominus(\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}|\text{Cl}^-)=0.2223\text{V}$ ,  $F=96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: (1) 电池及电极反应:



$$(2) E = [0.3402 - 0.2223 - (0.05916/2)\lg(1/(1^2 \times 0.01))] \text{V} = 0.05874\text{V}$$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = -zF E^\ominus = [-2 \times 96485 \times 0.05875] \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -11.337\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zF E^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = zF E^\ominus / RT = 2 \times 96485 \times (0.3402 - 0.2223) / (8.315 \times 298.15) = 9.177$$

$$K^\ominus = 9673$$

7. 某电导池先后充以浓度均为  $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{HCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$  三种溶液, 分别测得电阻为  $468\Omega$ ,  $1580\Omega$  和  $1650\Omega$ 。已知  $\text{NaNO}_3$  溶液的摩尔电导率为  $121 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 如不考虑摩尔电导率随浓度的变化, 试计算:

(1)  $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaNO}_3$  溶液的电导率。

(2) 电导池常数。

(3) 此电导池充以  $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HNO}_3$  溶液时的电阻  $R$  及  $\text{HNO}_3$  溶液的摩尔电导率。(15 分)

(此题要求高分子和环境专业做, 其它化学类专业不用做)

解: (1)  $\kappa(\text{NaNO}_3) = \Lambda_m(\text{NaNO}_3) \times c = 121 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

$$(2) K = l/A_s = (\Lambda_m c)R = (121 \times 10^{-4} \times 1.000 \times 1650)\text{m}^{-1} = 19.965\text{m}^{-1}$$

$$(3) \kappa(\text{HCl}) = K/R = (19.965/468)\text{S}\cdot\text{m}^{-1} = 0.04266\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{NaCl}) = K/R = (19.965/1580)\text{S}\cdot\text{m}^{-1} = 0.01264\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{HNO}_3) = \kappa(\text{HCl}) - \kappa(\text{NaCl}) + \kappa(\text{NaNO}_3)$$

$$= (0.04266 - 0.01264 + 121 \times 10^{-4})\text{S}\cdot\text{m}^{-1} = 0.04212\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$R(\text{HNO}_3) = K/\kappa(\text{HNO}_3) = 19.965\text{m}^{-1}/0.04212\text{S}\cdot\text{m}^{-1} = 474\Omega$$

$$\Lambda_m(\text{HNO}_3) = \kappa(\text{HNO}_3)/c = 0.04212\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

8. 25℃ 时乙醇水溶液的界面张力与溶液中乙醇的浓度  $c$  (单位  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) 的关系为

$$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}) = 72 - 0.5(c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) + 0.2(c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^2$$

试求:

(1) 纯水的界面张力。

(2)  $c=0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 乙醇在液面的表面吸附量  $\Gamma$ 。

(3) 乙醇的浓度应为多大时, 乙醇在液面的吸附量  $\Gamma$  才达到最大值? (15 分)

解: (1)  $c=0$ ,  $\gamma=72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

$$(2) \Gamma = -(c/RT) d\gamma/dc = -(c/RT) \times (-0.5 + 0.4c) = (0.5c - 0.4c^2)/RT$$

$$\Gamma = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$(3) d\Gamma/dc = 0.5 - 0.8c = 0 \text{ 时, } \Gamma \text{ 达最大, 即 } c = 0.625 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

9. 平行反应 (1)  $A+B \xrightarrow{k_1} C$ , (2)  $A+B \xrightarrow{k_2} D$ , 两反应对 A, B 均为一级。300K 时, 若反应开始 A 和 B 的浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 30min 后有 15%A 转化为 C, 25%A 转化为 D。

(1) 求两反应的速率常数之比  $k_1/k_2=?$

(2) 推出这二级平行反应的动力学方程积分式并求  $k_1$  和  $k_2$ 。

(3) 若  $E_1=150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_2=140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求总反应的表观活化能  $E$ ?

(4) 若要提高产物 C 的比例, 反应温度是升高还是降低好?为什么? (20 分)

解: (1)  $k_1/k_2 = c_C/c_D = 1 \times 0.15 / (1 \times 0.25) = 0.6$

$$(2) -dc_A/dt = (k_1 + k_2) c_A c_B = (k_1 + k_2) c_A^2$$

$$(k_1 + k_2)t = (1/c_A - 1/c_{A0}) = x/(1-x) c_{A0}, \quad x = 0.15 + 0.25 = 0.4$$

$$k_1 = 0.6 k_2$$

$$k_1 = 0.008325 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 0.01387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(3) E = (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2) = 143.72 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) d \ln k / dt = E / RT^2$$

$$d \ln k_1 / dT = E_1 / RT^2$$

$$d \ln k_2 / dT = E_2 / RT^2$$

$E_1 > E_2$  时, 若  $dT > 0$  (即升温), 则  $d \ln k_1 > d \ln k_2$ , 故升温对生成 C 有利

10. 25℃在两极距离为 35cm 电泳池中, 装入 AgBr 溶胶, 然后在两极间施加 188V 的电压, 通电 40min15s, 测得 AgBr 溶胶粒子移动了 3.8cm. 已知 25℃时分散介质的相对介电常数  $\epsilon_r=80$ , 粘度  $\eta=1.038 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 真空介电常数  $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

(1) 该溶胶的  $\zeta$  电势为多少?

(2) 采用什么途经能使该溶胶的  $\zeta$  电势变为零?

(3) 当  $\zeta=0$  时, 溶胶能否稳定存在?为什么? (10 分)

(此题要求化学类专业做, 高分子和环境专业不用做)

解: (1)  $\zeta = (\eta u) / (\epsilon_r \epsilon_0 E)$

$$= \{1.038 \times 10^{-3} \times (0.038/80) / [8.854 \times 10^{-12} \times 2415 \times (188/0.35)]\} V$$

$$= 0.0426 V$$

(2) 通过调节溶胶中的电解质浓度可以实现。

(3) 溶胶不带电, 无法稳定存在。

11. 已知 HF 的转动特征温度  $\Theta_r = 30.3 K$ ,

(1) 求 HF 在 350K 时  $q_r$ 。

(2) 计算 350K 时转动量子数  $J=3$  与  $J=1$  时的粒子分布数之比。(10 分)

(此题要求化学类专业做, 高分子和环境专业不用做)

解: (1)  $q_r = T / \sigma \Theta_r = 350 K / (1 \times 30.3 K) = 11.55$

$$(2) \frac{n_{J=3}}{n_{J=1}} = \frac{(2J'+1) \exp[-J'(J'+1) \frac{\Theta_r}{T}]}{(2J+1) \exp[-J(J+1) \frac{\Theta_r}{T}]} = \frac{7 \times \exp(-12 \times 30.3/350)}{3 \times \exp(-2 \times 30.3/350)} = 0.982$$