

华南理工大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷(452)参考答案

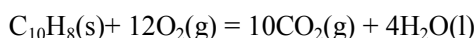
科目名称: 物理化学

适用专业: 材料物理与化学、化学工程、化学工艺、生物化工、工业催化、生物医学工程、应用化学、环境工程

说明: 本答案由葛华才老师完成, 试题做了规范化和少量处理, 若有不恰当之处特别是错误之处, 欢迎用电子邮件方式告知葛老师本人(邮箱: ge1963@126.com)。

1. 始态为 25℃ 常压下的 10 克固体萘($C_{10}H_8$)置于含足够氧的弹式量热计中燃烧, 最终产物为 25℃ 的 CO_2 及液体水, 过程放热 400.911kJ。试求此过程的焓变 ΔH 。(10 分)

解: 弹式量热计燃烧过程

是恒容过程, 故 $\Delta U = Q_V = -400.911\text{kJ}$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta pV = \Delta U + \Delta n(g)RT \\ &= -400.911\text{kJ} + [(-2) \times (10\text{g}/128\text{g}) \times 8.315 \times 298.15] \times 10^{-3}\text{kJ} \\ &= -401.298\text{kJ}\end{aligned}$$

2. 在绝热系统中将 273K、1mol 的水和 373K、1mol 的水混合, 试计算此过程的熵变 ΔS 。设在此温度范围水的等压摩尔热容量为 $75\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

解: 整个系统过程为恒压绝热过程, 设终态温度为 T , 则

$$Q_p = \Delta H = 1\text{mol} \times C_p(T - 273\text{K}) + 1\text{mol} \times C_p(T - 373\text{K}) = 0$$

解得

$$T = 323\text{K}$$

过程熵变

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S(\text{冷水}) + \Delta S(\text{热水}) \\ &= 1\text{mol} \times 75\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(323/273) + 1\text{mol} \times 75\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(323/373) \\ &= 1.819\text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3. 已知反应 $A(g) = 2B(g)$ 在 298K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 4.75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求:

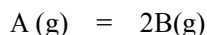
(1) 反应开始只有 A, 在 298K、100kPa 下 A(g) 的离解度?

(2) 当温度不变, 总压增至 1000kPa, A(g) 的离解度?

(3) 反应开始时原料气中 A(g) 与惰性气体的摩尔比为 1: 2, 在 298K、100kPa 下 A(g) 的离解度?

(4) 解释(2)、(3)的计算结果。(15 分)

$$\text{解: (1)} K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp[-4.75 \times 1000 / (8.315 \times 298)] = 0.1471$$



$$t=0 \quad 1\text{mol} \quad 0\text{mol}$$

平衡 $(1-a)\text{mol}$ $2a\text{mol}$ $n_{\text{总}}=(1+a)\text{mol}$

$$p_A=(1-a)p^\ominus/(1+a), \quad p_B=2ap^\ominus/(1+a)$$

$$K^\ominus=[(p_B)^2/(p^\ominus p_A)]=[2a/(1+a)]^2/[(1-a)/(1+a)]=4a^2/(1-a^2)=0.1471$$

$$a=0.1883$$

(2) $p_A=(1-a)10p^\ominus/(1+a), \quad p_B=2a \times 10p^\ominus/(1+a)$

$$K^\ominus=[(p_B)^2/(p^\ominus p_A)]=40a^2/(1-a^2)=0.1471$$

$$a=0.06053$$

(3) $A(g) = 2B(g)$ 惰性气体

$t=0$ 1mol 0mol 2mol

平衡 $(1-a)\text{mol}$ $2a\text{mol}$ 2mol $n_{\text{总}}=(3+a)\text{mol}$

$$p_A=(1-a)p^\ominus/(3+a), \quad p_B=2ap^\ominus/(3+a)$$

$$K^\ominus=[(p_B)^2/(p^\ominus p_A)]=[2a/(3+a)]^2/[(1-a)/(3+a)]=4a^2/(3-2a-a^2)=0.1471$$

$$4a^2=(3-2a-a^2)0.1471$$

$$a=0.3636$$

(4) 反应是气相分子数增加的反应，从(2)计算可知，恒温时，增加总压不利于反应；而加入惰性气体相当于降低总压，故(3)情况有利于反应。

4. 对于汞—铊二组分系统，已知汞和铊的熔点分别为 -39°C 和 303°C ，它们可形成化合物 Ti_2Hg_5 ，熔点为 15°C ；形成的低共熔点的组成为 8% 、 $41\%\text{Ti}$ （质量分数），相对应的温度分别为 -60°C 、 0°C ；汞和铊的摩尔质量分别为 $200.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $204.3\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 画出汞—铊二组分系统的相图(示意图)。

(2) 分析各区域和三相线对应的相态和自由度。(15分)

解：(1) 示意图见右。

(2) 各区相态如下：

I. $\text{Hg}(s)+\text{Ti}_2\text{Hg}_5(s)$

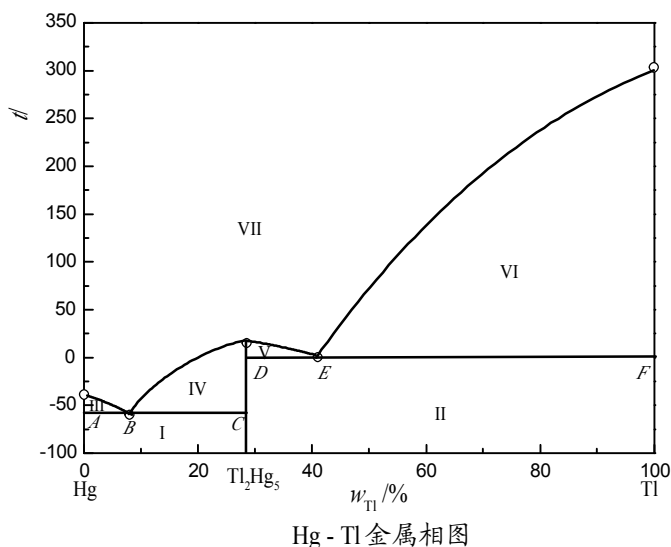
II. $\text{Ti}_2\text{Hg}_5(s)+\text{Ti}(s)$

III. $\text{Hg}(s)+L$

IV, V. $L+\text{Ti}_2\text{Hg}_5(s)$

VI. $L+\text{Ti}(s)$

VII. L



Hg - Ti 金属相图

三相线 $ABC: \text{Hg(s)} + \text{L} + \text{Ti}_2\text{Hg}_5(\text{s})$

$DEF: \text{Ti(s)} + \text{L} + \text{Ti}_2\text{Hg}_5(\text{s})$

自由度 $F = C + 1 - P = 3 - P$: 单相区, $F = 2$; 两相区, $F = 1$; 三相线, $F = 0$ 。

5. 已知 25°C 时, 反应: $\text{Zn(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{b}) + \text{Hg(l)}$

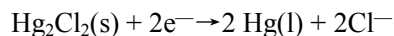
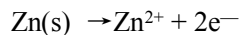
的 $\Delta_r G_m^\ominus = -198.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将该反应设计为电池。

(1) 写出电池图式和电极反应。

(2) 求电池的标准电动势 E^\ominus 。

(3) 若 ZnCl_2 溶液的质量摩尔浓度 $b = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。求该电池的电动势 E 。已知德拜-休克尔极限公式中常数 $A = 0.509 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, 法拉第常数 $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: (1) 电极反应:



电池图示: $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(\text{b}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$

$$(2) E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = -198800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.030 \text{ V}$$

$$(3) E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{ZnCl}_2} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln [4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b}{b^\ominus}\right)^3] Z$$

$$a_{\text{ZnCl}_2} = a_{\pm}^3 = \left(\gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^\ominus}\right)^3, \text{ 而 } b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} = [b \times (2b)^2]^{1/3} = 4^{1/3} b,$$

$$\text{离子强度 } I = \frac{1}{2} \sum_i b_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.005 \times 4 + 2 \times 0.005 \times 1) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{所以 } \lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| I^{\frac{1}{2}} = -0.509 \times |2 \times 1| \times 0.015^{\frac{1}{2}} = -0.125$$

$$\text{得 } \gamma_{\pm} = 0.750$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln [4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b}{b^\ominus}\right)^3] = 1.030 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{2} \lg [4 \times 0.750^3 \times (0.005)^3] = 1.227 \text{ V}$$

6. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{HCl}(\text{a}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ 在某指定条件下的电动势与温度 t 的关系为:

$$E/\text{V} = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4} t/^\circ\text{C} - 3.4205 \times 10^{-6} (t/^\circ\text{C})^2$$

求上述电池在 25°C、可逆放电 193C 的电量时, 反应过程的电功 W_r' 、熵变 $\Delta_r S$ 、焓变 $\Delta_r H$ 及可逆热 Q_r 。(15 分)

$$\text{解: } E/\text{V} = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4} \times 25 - 3.4205 \times 10^{-6} \times 25^2 = 0.2223$$

$$q = \xi z F = 193 \text{ C}$$

$$W_r' = -qE = -193 \text{ C} \times 0.2223 \text{ V} = -42.90 \text{ J}$$

$$\Delta_r S = \xi z F (\partial E / \partial T)_p = 193 \text{ C} \times (-4.8564 \times 10^{-4} - 3.4205 \times 10^{-6} \times 2 \times 25) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} = -0.1267 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_r = T \Delta_r S = 298.15 \text{ K} \times (-0.1267 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -37.78 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = W_r' + Q_r = -42.90\text{J} - 37.78\text{J} = -80.68\text{J}$$

注意：通常算的是 1 摩尔反应过程的有关量变化，但本题并不是 1 摩尔反应。

7. 273K 时，用木炭吸附 CO 气体，当 CO 平衡分压分别为 24.0kPa、41.2kPa 时，对应的平衡吸附量为 $5.567 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $8.668 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，设该吸附服从兰格缪尔吸附等温式，计算当固体表面覆盖率达 0.9 时，CO 的平衡分压是多少？(10 分)

解：兰格缪尔吸附等温式 $V_a/V_a^\infty = bp/(1+bp)$

取倒数 $V_a^\infty/V_a = 1 + 1/(bp)$

代入数据 $V_a^\infty/5.567 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 1 + 1/(b \times 24.0 \text{kPa})$

$$V_a^\infty/8.668 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 1 + 1/(b \times 41.2 \text{kPa})$$

解得： $b = 0.006956 \text{kPa}^{-1}$ ， $V_a^\infty = 38.91 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

当 $V_a/V_a^\infty = 0.9$ 时，

$$p = 1/b(V_a^\infty/V_a - 1) = 1/[0.006956 \text{kPa}^{-1} \times (1/0.9 - 1)] = 1294 \text{kPa}$$

8. 在 101325Pa 外压，100℃的某液体产生一个半径为 $1 \times 10^{-5} \text{m}$ 的小气泡。

(1) 计算小气泡所承受的压力。

(2) 判断该气泡能否逸出液面？说明理由。

已知此温度下该液体的表面张力为 $58.5 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为 $1000 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，饱和蒸气压为 102000Pa，该液体的摩尔质量为 $30 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。忽略液体静压的作用。(10 分)

解：(1) $\Delta p = 2\gamma/r = 2 \times 58.5 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} / 1 \times 10^{-5} \text{m} = 11700 \text{Pa}$

承受压力 = 外压 + $\Delta p = 101325 \text{Pa} + 11700 \text{Pa} = 113025 \text{Pa}$

(2) 计算气泡上的饱和蒸气压 p_r ，开尔文公式：

$$\ln(p_r/p) = 2\gamma M / RTpr$$

即 $p_r = p \exp(2\gamma M / RTpr)$

$$= 102000 \text{Pa} \times \exp\{2 \times 58.5 \times 10^{-3} \times 30 \times 10^{-3} / [8.315 \times 373.15 \times 1000 \times (-10^{-5})]\}$$

$$= 101989 \text{Pa} < \text{承受压力} = 113025 \text{Pa}$$

故气泡无法逸出液面。

9. 已知反应 $\text{A(g)} + \text{B(g)} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C(g)}$ ，20℃时 $k_1 = 0.3 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $k_{-1} = 4.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ，30℃时， $k_1 = 0.6 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 求 20℃时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(2) 求正向反应活化能。

(3) 若忽略逆反应，设 30℃时反应物 A 和 B 起始浓度均为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求反应级数、半衰期及 2 分钟后反应物 A 的转化率。(15 分)

解：(1) $K_c = k_1/k_{-1} = 0.3 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 4.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} = 75 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K^\ominus = K_c (p^\ominus / RT)^{-\sum \nu_B} = 75 \times 10^{-3} \times [10^5 / (8.315 \times 293.15)]^1 = 3.077$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -[8.315 \times 293.15 \times \ln(3.077)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2740 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) E_a = RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1) / (T_2 - T_1) = [8.315 \times 293.15 \times 303.15 \ln(0.6/0.3) / (30 - 20)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 51219 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 忽略逆反应时, 反应级数为 2, 两种反应物的初浓度相同时,

$$-dc_A/dt = k_1 c_A^2$$

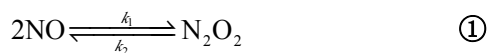
$$\text{半衰期 } t_{1/2} = 1 / k_1 c_{A0} = 1 / (0.6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 16.67 \text{s}$$

当 $t = 2 \text{ min} = 120 \text{s}$ 时,

$$c_A = 1 / (k_1 t + 1/c_{A0}) = 1 / (0.6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 120 \text{s} + 1/0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 0.0122 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{转化率 } x_A = (c_{A0} - c_A) / c_{A0} = (0.1 - 0.0122) / 0.1 = 0.878$$

10. 一氧化氮气相氧化反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 反应机理为:



(1) 设 N_2O_2 是活泼不稳定物质, 导出用生成物 NO_2 表示的反应速率方程。

(2) 设①式正逆反应活化能均很小, ②式活化能大, 导出用 NO_2 表示的反应速率方程。(15 分)

解: (1) 用稳态法求中间物浓度

$$dc[\text{N}_2\text{O}_2]/dt = k_1 c[\text{NO}]^2 - k_2 c[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3 c[\text{N}_2\text{O}_2] c[\text{O}_2] = 0$$

得

$$c[\text{N}_2\text{O}_2] = k_1 c[\text{NO}]^2 / (k_2 + k_3 c[\text{O}_2])$$

$$dc[\text{NO}_2]/dt = 2k_3 c[\text{N}_2\text{O}_2] c[\text{O}_2] = 2k_1 k_3 c[\text{NO}]^2 c[\text{O}_2] / (k_2 + k_3 c[\text{O}_2])$$

(2) ①式易达平衡, 用平衡近似法

$$c[\text{N}_2\text{O}_2] / c[\text{NO}]^2 = k_1 / k_2$$

$$\text{即 } c[\text{N}_2\text{O}_2] = k_1 / k_2 c[\text{NO}]^2$$

$$dc[\text{NO}_2]/dt = 2k_3 c[\text{N}_2\text{O}_2] c[\text{O}_2] = (2k_1 k_3 / k_2) c[\text{NO}]^2 c[\text{O}_2]$$

注意: 用分压代替浓度亦可。

11. 在三氧化二砷的饱和水溶液中, 缓慢通入 H_2S 可制备 As_2S_3 溶胶, H_2S 为稳定剂。

(1) 写出胶团结构式, 说明胶粒电泳方向。

(2) 说明 ζ 电势与表面电势的主要区别及 ζ 电势的物理意义。

(3) NaCl , MgSO_4 , MgCl_2 何者聚沉能力最弱? 电解质引起聚沉是影响斯特恩双电层模型的哪个电势?

(15 分)

解: (1) $\{[\text{As}_2\text{S}_3]_m n\text{S}^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+\}^{2x-} \cdot 2x\text{H}^+$, 胶粒带负电, 电泳朝正极移动。

(2) 根据 Stern 双电层模型, ζ 电势是滑动面与溶液本体间的电势差; 而表面电势是固体表面与溶液本体的电势差, 大于 ζ 电势。主要差别: 只有固液两相发生相对移动时, 才呈现 ζ 电势, 并且 ζ 电势与胶粒带电量有关; 而表面电势始终存在, 与胶粒无关。本题最好画出双电层模型。

(3) 反离子价数越小，聚沉能力越小，故 NaCl 聚沉能力最弱。电解质引起聚沉是影响斯特恩双电层模型 ζ 电势或 Stern 电势。

12. 根据能量零点的选择不同，给出粒子的两种不同形式的配分函数：

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \quad \text{和} \quad q^0 = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0) / kT}$$

(1) 在 q 和 q^0 中，分别规定粒子基态能级的能量为何值？

(2) 写出 q 和 q^0 的定量关系。(5 分)

解：(1) ε_0 和 0。

(2) $q = q^0 \exp(-\varepsilon_0 / kT)$