

## 华南理工大学

## 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

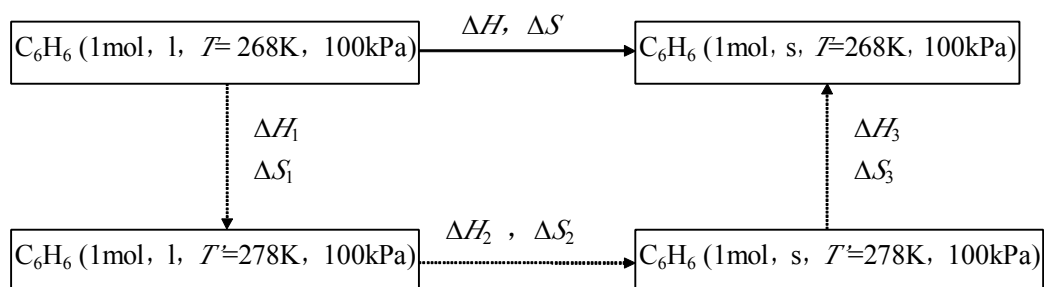
(请在答题纸上做答,试后本卷与答题纸一同交回)

科目名称:物理化学(含物理化学实验)

适用专业:化学工程、化学工艺、工业催化、环境工程

1.  $\text{C}_6\text{H}_6$  在 100kPa 时的熔点为  $5^\circ\text{C}$ , 摩尔熔化焓为  $9916\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(\text{l})=126.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(\text{s})=122.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 100kPa、 $-5^\circ\text{C}$  下 1 mol 过冷  $\text{C}_6\text{H}_6$  凝固成固态  $\text{C}_6\text{H}_6$  的  $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ , 假设凝固过程的体积功可以忽略不计。(12 分)

解: 涉及过程如下:



$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = C_{p,m}(\text{l})(T - T') + \Delta H_2 + C_{p,m}(\text{s})(T' - T) \\ &= 9916\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + (122.6 - 126.8) \times (268 - 278)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 9958\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{恒压 } Q = \Delta H = 9958\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta pV \approx \Delta H = 9958\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_{p,m}(\text{l})\ln(T'/T) + \Delta H_2/T + C_{p,m}(\text{s})\ln(T/T') \\ &= \Delta H_2/T + [C_{p,m}(\text{s}) - C_{p,m}(\text{l})]\ln(T/T') \\ &= 9916\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}/278\text{K} + (122.6 - 126.8)\ln(268/278)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 35.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G \approx \Delta A = \Delta H - T\Delta S = 9958\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 268\text{K} \times 35.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 363.6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 卫生部规定汞蒸气在  $1\text{m}^3$  空气中的最高允许含量为  $0.01\text{mg}$ 。已知汞在  $20^\circ\text{C}$  的饱和蒸气压为  $0.160\text{Pa}$ , 摩尔蒸发焓为  $60.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (设为常数)。若在  $30^\circ\text{C}$  时汞蒸气在空气中达到饱和, 问此时空气中汞的含量是最高允许含量的多少倍? 汞蒸气看作理想气体, 汞的摩尔质量为  $200.6\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

解: 本题主要利用克-克方程进行计算。  $30^\circ\text{C}$  时汞蒸气压为

$$\begin{aligned}p' &= p \exp[\Delta_{\text{vap}}H(T' - T)/RTT'] \\ &= 0.160\text{Pa} \times \exp[60700 \times (303.15 - 293.15)/(8.315 \times 293.15 \times 303.15)] \\ &= 0.3638\text{Pa}\end{aligned}$$

此时空气中汞含量是最高允许含量的倍数为

$$(p'/RT)M/0.01 \times 10^{-3}\text{g} = [0.3638 \times 1/(8.315 \times 303.15)] \times 200.6/10^{-5} = 2895$$

3. 钙和镁能形成一种稳定化合物。该系统的热分析数据如下

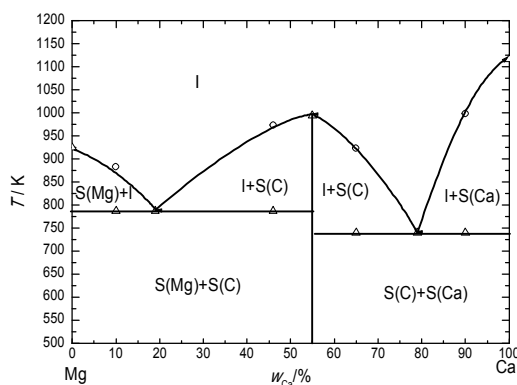
| 质量百分数 $w_{\text{Ca}}/\%$ | 0   | 10  | 19  | 46  | 55  | 65  | 79  | 90  | 100  |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 冷却曲线出现折点时 $T/\text{K}$   | —   | 883 | —   | 973 | —   | 923 | —   | 998 | —    |
| 冷却曲线的水平线 $T/\text{K}$    | 924 | 787 | 787 | 787 | 994 | 739 | 739 | 739 | 1116 |

(1) 画出相图(草图)并分析各相区的相态和自由度。

(2) 写出化合物的分子式, 已知相对原子量: Ca, 40; Mg, 24。

(3) 将含钙 35% 的混合物 1kg 熔化后, 放置冷却到 787K 前最多能获得稳定化合物多少? (12 分)

解: (1) 相图如下。单相区  $F=2$ , 两相区  $F=1$ , 三相线  $F=0$ 。



(2) 化合物 C 含 Ca 55%, 可知其分子式为

$$\text{Ca: Mg} = (55/40):(45/24) = 11/15$$

即为  $\text{Ca}_{11}\text{Mg}_{15}$ 。

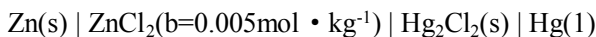
(3) 根据杠杆规则, 设能得到化合物为  $W$ , 则

$$(1\text{kg} - W) \times (35 - 19) = W \times (55 - 35)$$

得

$$W = 0.444\text{kg}$$

4. 在 25°C 时, 下列电池



的电动势  $E=1.227\text{V}$ 。

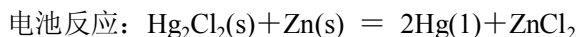
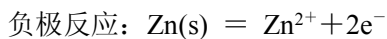
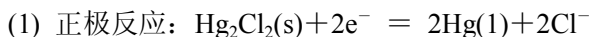
(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 求 25% 时该  $\text{ZnCl}_2$  水溶液的离子强度  $I$ , 离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  和活度  $a$ 。已知德拜-休克尔极限公式中常数  $A=0.509\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ 。

(3) 计算电池的标准电动势  $E^\ominus$ 。

(4) 求电池反应的  $\Delta_r G^\ominus$ 。(13 分)

解: 此题与霍瑞贞主编的《物理化学学习与解题指导》258 页 15 题基本相同, 但书上计算活度部分是错误的!



(2)  $b_+ = b$ ,  $b_- = 2b$ ,

$$I = (1/2) \sum b_B z_B^2 = 0.5 \times [b \times 4 + 2b \times 1] = 3b = 3 \times 0.005\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| I^{1/2} = -0.509 \times 2 \times 0.015^{1/2} = -0.1247$$

$$\gamma_{\pm} = 0.750$$

$$a = a_{\pm}^3 = b_{\pm}^3 \gamma_{\pm}^3 / b^{\ominus 3} = b_+ b_-^2 \gamma_{\pm}^3 / b^{\ominus 3} = (0.005) (2 \times 0.005)^2 \times 0.750^3 = 2.11 \times 10^{-7}$$

(3) 根据 Nernst 方程

$$E^\ominus = E + (0.05916\text{V}/2) \lg a(\text{ZnCl}_2) = 1.227\text{V} + 0.02958\text{V} \times \lg(2.11 \times 10^{-7}) = 1.030\text{V}$$

(4)  $\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times 1.021\text{J} = -197.1\text{kJ}$

5. HI 的摩尔质量  $M=127.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 振动特征温度  $\Theta_v=3200\text{K}$ , 转动特征温度  $\Theta_r=9.0\text{K}$ . 已知  $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $L=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

(1) 计算温度 298.15K, 100kPa 时 HI 的平动、转动、振动配分函数  $q_t$ 、 $q_r$ 、 $q_v^0$ 。

(2) 根据转动各能级的分布数, 解释能级越高粒子分布数越小不一定正确。(10 分)

解: (1)  $V=nRT/p=(1 \times 8.315 \times 298.15/100000) \text{ m}^3=0.02479 \text{ m}^3$

$$q_t(\text{HI}) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

$$= \frac{[2 \times 3.142 \times (127.9 \times 10^{-3} \text{ kg}/6.022 \times 10^{23}) \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}]^{3/2}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^3} \times 0.02479 \text{ m}^3 = 3.471 \times 10^{31}$$

$$q_r = T/\Theta_r \sigma = 298.15 \text{ K}/(9.0 \text{ K} \times 1) = 33.13$$

$$q_v^0(\text{HI}) = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)} = \frac{1}{1 - \exp(-3200 \text{ K}/298.15 \text{ K})} = 1.000$$

布

$$n_j/N = g_j \exp(-\mathcal{E}_j/T) / q_t = (2J+1) \exp(-\mathcal{E}_J/T) / q_r = g_J f_J$$

由  $g_J = (2J+1)$  和  $f_J$  决定, 随着  $J$  增大,  $g_J$  增大,  $f_J$  减少, 因此有可能出现一个极大值, 即能级越高粒子分布数越小不一定正确。

6. 在 273K 时用钨粉末吸附正丁烷分子, 压力为 11kPa 和 23kPa 时, 对应的吸附体积(标准体积)分别为  $1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $1.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 假设吸附服从 Langmuir 等温方程。

(1) 计算吸附系数  $b$  和饱和吸附体积  $V_\infty$ 。

(2) 若知钨粉末的比表面积为  $1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 计算在分子层覆盖下吸附的正丁烷分子的截面积。已知  $L=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。(10 分)

解: (1) Langmuir 等温方程  $V/V_\infty = bp/(1+bp)$ , 两种不同压力下的数据相比数得

$$V/V_\infty = (1+1/bp)/(1+1/bp)$$

$$1.46/1.12 = (1+1/11 \text{ kPa}/b)/(1+1/23 \text{ kPa}/b)$$

可得  $b=0.156 \text{ kPa}^{-1}$

所以

$$V_\infty = V(1+bp)/bp = 1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times (1+0.156 \times 11)/(0.156 \times 11)$$

$$= 1.77 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

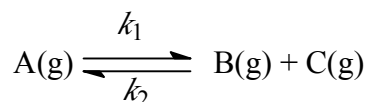
(2) 比表面  $A_0 = V_\infty L A / (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , 可得截面积为

$$A = (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) A_0 / V_\infty L$$

$$= (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} / (1.77 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$= 3.257 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

7. 有下列反应



式中  $k_1$  和  $k_2$  分别是正向和逆向基元反应的速率常数, 它们在不同温度时的数值如下:

| 温度/K                                  | 300                   | 310                   |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k_1/\text{s}^{-1}$                   | $3.50 \times 10^{-3}$ | $7.00 \times 10^{-3}$ |
| $k_2/(\text{s} \cdot \text{Pa}^{-1})$ | $7.00 \times 10^{-7}$ | $1.40 \times 10^{-6}$ |

- (1) 计算上述可逆反应在 300K 时的平衡常数  $K_p$  和  $K^\ominus$ 。
- (2) 分别计算正向反应与逆向反应的活化能  $E_{a,1}$  和  $E_{a,2}$ 。
- (3) 计算可逆反应的反应焓  $\Delta H$ 。
- (4) 在 300K 时, 若反应容器中开始时只有 A, 其初始压力  $p_0$  为  $p^\ominus$ , 问系统总压  $p'$ ,

达到  $1.5p^\ominus$  时所需时间为多少? (可适当近似)(13 分)。

解: (1)  $K_p = k_1/k_2 = 3.50 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} / 7.00 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot p^\ominus)^{-1} = 2000 p^\ominus$

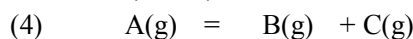
$$K^\ominus = K_p / p^\ominus = 2000$$

$$(2) E_{a,1} = RTT' \ln(k_1'/k_1) / (T' - T) = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(7.00/3.50) / (310 - 300)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,2} = RTT' \ln(k_2'/k_2) / (T' - T) = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(1.40 \times 10^{-6} / 7.00 \times 10^{-7}) / (310 - 300)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 53.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta H = E_{a,1} - E_{a,2} = 0$$



$$t=0 \quad p^\ominus \quad \quad \quad p = p^\ominus$$

$$t=t' \quad p_A \quad p^\ominus - p_A \quad p^\ominus - p_A \quad p = 2p^\ominus - p_A \quad \text{即} \quad p_A = 2p^\ominus - p$$

速率方程

$$-dp_A/dt = k_1 p_A - k_2 (p^\ominus - p_A)^2 \approx k_1 p_A \quad (\because p^\ominus k_2 \ll k_1)$$

积分得

$$t = \ln(p_A^0/p_A)/k_1 = \ln[p^\ominus/(2p^\ominus - p)]/t = \ln[p^\ominus/(2p^\ominus - 1.5p^\ominus)]/3.50 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} = 198 \text{s}$$

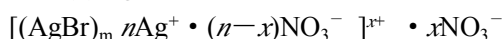
8. 在浓度为  $10 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $20 \text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$  溶液中, 缓慢滴加浓度为  $15 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $\text{KBr}$  溶液  $10 \text{cm}^3$ , 以制备  $\text{AgBr}$  溶胶。

(1) 写出  $\text{AgBr}$  溶胶的胶团结构表达式, 指出电泳方向。

(2) 在三个分别盛  $10 \text{cm}^3$   $\text{AgBr}$  溶胶的烧杯中, 各加入  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  溶液使其聚沉, 最少需加电解质的数量为:  $1.0 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $\text{KNO}_3$   $5.8 \text{cm}^3$ ;  $0.01 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $8.8 \text{cm}^3$ ;  $1.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $\text{K}_3\text{PO}_4$   $8.0 \text{cm}^3$ ; 计算各电解质的聚沉值以及它们的聚沉能力之比。

(3) 293K 时, 在两极距离为 35cm 的电泳池中施加的电压为 188V, 通电 40min 15s, 测得  $\text{AgBr}$  溶胶粒子移动了 3.8cm。问该溶胶的  $\xi$  电势为多大? 已知 293K 时分散介质的相对介电常数  $\epsilon_r = 80$ , 粘度  $\eta = 1.03 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 真空介电常数  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ 。(10 分)

解: (1)  $\text{AgNO}_3$  过量, 为稳定剂, 胶团结构为



胶粒带正电, 电泳时向负极移动。

$$(2) \text{KNO}_3 \text{ 的聚沉值: } 1.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 5.8 \text{cm}^3 / (10+5.8) \text{cm}^3 = 0.367 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ 的聚沉值: } 0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.8 \text{cm}^3 / (10+8.8) \text{cm}^3 = 4.68 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{K}_3\text{PO}_4 \text{ 的聚沉值: } 0.0015 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.0 \text{cm}^3 / (10+8.0) \text{cm}^3 = 6.67 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

聚沉能力之比  $\text{KNO}_3$ :  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :  $\text{K}_3\text{PO}_4$

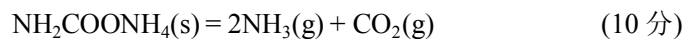
$$= (1/0.367): (1/4.68 \times 10^{-3}): (1/6.67 \times 10^{-4}) = 1: 79.7: 535$$

(3) 由公式  $u = \epsilon E \zeta / \eta = \epsilon (V/l) \zeta / \eta$  得

$$\zeta = u \eta / \epsilon V = u l / \eta \epsilon_r \epsilon_0 V$$

$$\begin{aligned} &= (0.038\text{m}/2415\text{s}) \times 0.35\text{m} \times 1.03 \times 10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s} / (80 \times 8.854 \times 10^{-12}\text{F} \cdot \text{m}^{-1} \times 188\text{V}) \\ &= 0.0426\text{V} \end{aligned}$$

9. 在室温下氨基甲酸铵很不稳定, 易分解, 且分解平衡压力小于大气压。请你设计反应装置, 测量这个反应的平衡常数, 粗略画出实验装置草图, 说明部件要求什么条件, 如何测量压力, 并推导平衡常数表达式。



解: 参考物理化学实验教材。