

若字符显示不正常,请装[化学字库](#)!

华南理工大学

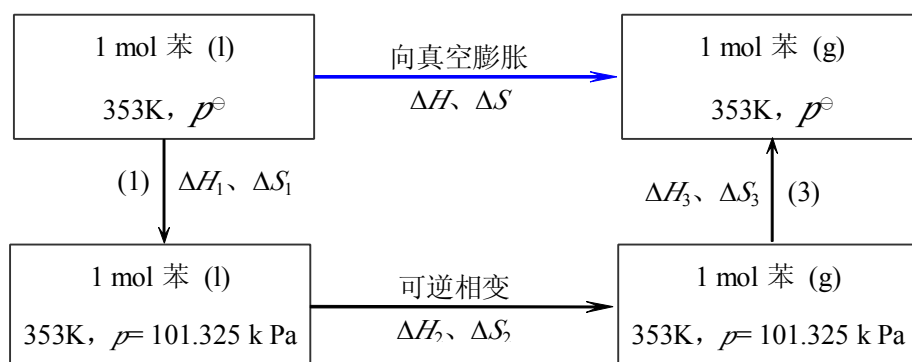
2000 年攻读硕士学位研究生入学考试《物理化学》试题

(适用专业:应用化学、制糖工程)

1. 苯的正常沸点为 353K, 摩尔蒸发焓为 $30.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 现将 353K, 标准压力下的 1 摩尔液态苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸汽(设为理想气体)。

- (1) 计算该过程苯吸收的热量和做的功;
- (2) 求过程的 ΔG 和 ΔS ;
- (3) 求环境的熵变;
- (4) 可以使用何种判据判断过程的性质。(本题 12 分)

解: 设计如下途径计算



- (1) 因真空蒸发可理解为 $p_e=0$ 或恒容过程, $W=0$

可忽略压力对凝聚系统的焓的影响, $\Delta H_1=0$; 理想气体恒温时 $\Delta H_3=0$, 故

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 + \Delta_{\text{vap}}H + 0 = (1 \times 30.77)\text{kJ} = 30.77\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta_{\text{vap}}H - p^\ominus(V_g - V_l) = n\Delta_{\text{vap}}H_m - p^\ominus V_g = n\Delta_{\text{vap}}H_m - nRT$$

$$= (30770 - 1 \times 8.315 \times 353)\text{J} = 27835\text{J}$$

$$(2) \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (\Delta H_2/T) + nR \ln(p/p^\ominus)$$

$$= \{(30770/353) + 1 \times 8.315 \times \ln(101.325\text{kPa}/100\text{kPa})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 87.28\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (30770 - 353 \times 87.28)\text{J} = -39.84\text{J}$$

$$(3) \quad \Delta S_e = -Q/T_e = -27835\text{J}/353\text{K} = -78.85\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(4) 可用熵判据判断过程的性质, 此过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_e = 87.28\text{J} \cdot \text{K}^{-1} + (-78.85\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) = 8.43\text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

故为不可逆过程。

2. 有关金刚石和石墨在 298K 时的热力学数据如下表所示:

	金刚石	石墨
$\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-395.3	-393.4
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	2.43	5.69
密度/ $(\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3})$	3.513	2.260

求: (1) 298K 时, 由石墨转化为金刚石的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 298K 时, 由石墨转化为金刚石的最小压力。(本题 10 分)

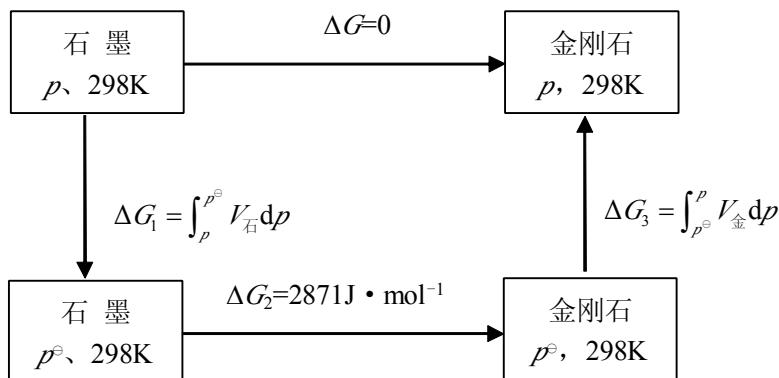
解: 石墨 \rightarrow 金刚石

$$(1) \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{金刚石}) = -393.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-395.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{石墨}) - S_m^\ominus(\text{金刚石}) = 2.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 5.69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 1900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\text{K} \times (-3.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2871 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设计如下路径



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0$$

$$\int_p^{p^\ominus} V_{\text{石}} dp + \Delta G_2 - \int_p^{p^\ominus} V_{\text{金}} dp = 0$$

$$\int_p^{p^\ominus} (V_{\text{金}} - V_{\text{石}}) dp = -\Delta G_2$$

假设 $(V_{\text{金}} - V_{\text{石}})$ 与 p 无关, 得:

$$(V_{\text{金}} - V_{\text{石}})(p - p^\ominus) = -\Delta G_2$$

$$\left(\frac{M}{\rho_{\text{金}}} - \frac{M}{\rho_{\text{石}}}\right)(p - p^\ominus) = -\Delta G_2$$

$$p = [-\Delta G_2 / \left(\frac{M}{\rho_{\text{金}}} - \frac{M}{\rho_{\text{石}}}\right)] + p^\ominus = \left[-2871 / \left(\frac{12 \times 10^{-3}}{3.513 \times 10^{-3}} - \frac{12 \times 10^{-3}}{2.260 \times 10^{-3}}\right) + 100 \times 10^3\right] \text{ Pa} = 1.516 \times 10^9 \text{ Pa}$$

3. 已知 288.15K 时纯水的饱和蒸汽压为 1705Pa, 现将 1 mol NaOH 溶解在 4.559mol 水中, 测得该溶液的饱和蒸汽压 596.5Pa, 求:

- (1) 溶液中水的活度;
- (2) 在纯水中和在溶液中, 水的化学势的差值。 (本题 10 分)

解: (1) $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O}) / p^*(\text{H}_2\text{O}) = 596.5\text{Pa} / 1705\text{Pa} = 0.3499$

(2) $\text{H}_2\text{O}(\text{溶液}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{纯水})$

$$\Delta\mu = \mu^*(\text{H}_2\text{O}) - \mu(\text{H}_2\text{O})$$

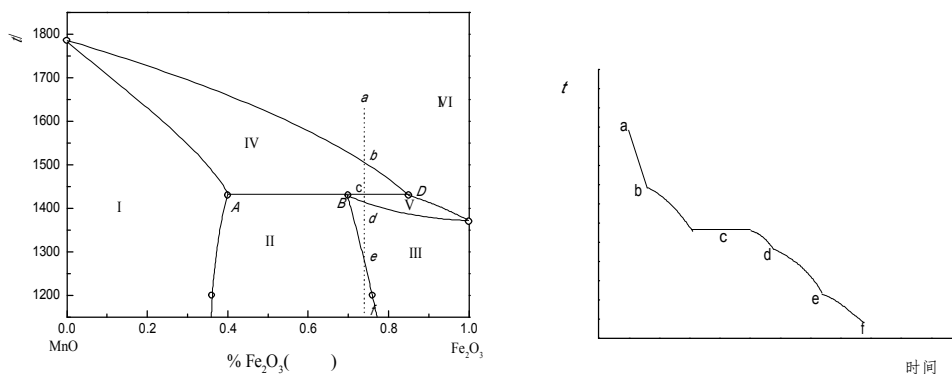
因为 $\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^*(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln \alpha(\text{H}_2\text{O})$

所以 $\Delta\mu = -RT \ln \alpha(\text{H}_2\text{O}) = -8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 288.15\text{K} \times \ln 0.3499 = 2516\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 对 $\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 二组分系统, 已知 MnO 和 Fe_2O_3 的熔点分别为 1785°C 和 1370°C ; 在 1430°C 时, 含有 40% 和 70% Fe_2O_3 (质量%) 两间发生转熔变化, 与其平衡的液相组成为 85% Fe_2O_3 ; 在 1200°C , 两个固溶体的组成为 36% Fe_2O_3 和 74% Fe_2O_3 。

- (1) 试绘制出该系统的相图;
- (2) 指出个区域和三相线对应的相态和自由度;
- (3) 当一含 74% Fe_2O_3 的二相组分系统, 由 1650°C 缓慢冷至 1100°C 时, 作出冷却曲线, 简述其相态的变化。
- (4) 当一含 74% Fe_2O_3 的二相组分系统, 由 1650°C 缓慢冷至无限接近 1430°C , 试分析此时个相的组成和质量。假设系统的总质量为 1kg。 (本题 12 分)

解: (1) 系统相图如下



$\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系统的液-固恒压相图和 a 点的步冷曲线

(2) 各区相态:

I: 固溶体 α II: 固溶体 α + 固溶体 β III: 固溶体 β

IV: 溶液 + 固溶体 α V: 溶液 + 固溶体 β VI: 溶液

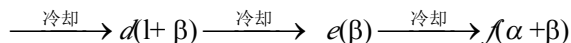
三相线 ABD: 固溶体 α + 固溶体 β + 溶液

自由度 $F = C + 1 - P = 3 - P$:

单相区 $P=1$, $F=2$; 两相区 $P=2$, $F=1$; 三相线 $P=3$, $F=0$

(3) 由相图可看出相态变化如下:

$\alpha(l) \xrightarrow{\text{溶液冷却}} b(l + \alpha) \xrightarrow{\text{冷却}(l + \alpha)} c(\alpha + l + \beta) \xrightarrow{\alpha \text{ 转为 } \beta} d(l + \beta)$



(4) 当一含 74% FeO 的二组分系统, 由 1650℃ 缓慢冷至无限接近 1430℃, 存在固溶体 α 和溶液两相, 其组成分别接近 40% 和 85% FeO, 设其质量分别为 M_s , M_l , 根据杠杆规则, 则有

$$M_s \times AC = M_l \times CD$$

即 $M_s \times (0.74 - 0.40) = M_l \times (0.85 - 0.74)$

可得 $M_s = 1\text{kg} \times 0.11 / 0.45 = 0.244\text{kg}$

$$M_l = 1\text{kg} - M_s = 1\text{kg} - 0.244\text{kg} = 0.756\text{kg}$$

其中固溶体含 FeO : $M_s \times 0.40 = 0.244\text{kg} \times 0.40 = 0.098\text{kg}$

$$\text{MnO: } 0.244\text{kg} - 0.098\text{kg} = 0.146\text{kg}$$

其中溶液含 FeO : $M_l \times 0.85 = 0.756\text{kg} \times 0.85 = 0.643\text{kg}$

$$\text{MnO: } 0.756\text{kg} - 0.643\text{kg} = 0.113\text{kg}$$

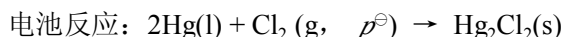
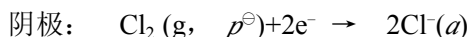
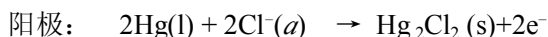
5. 298K 时, 电池 $\text{Hg}(l) | \text{HgCl}_2(s) | \text{HCl}(a) | \text{Cl}_2(g, p^\ominus) | \text{Pt}$ 的电动势及它的温度系数分别为 1.092V 和 $9.427 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 写出电极反应及电池反应。

(2) 求电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及 $Q_{r,m}$ 。

(3) 比较该反应在可逆电池中及在通常反应条件(298K, p^\ominus 下热反应)下进行时的热效应。(本题 14 分)

解: (1) 电极反应:

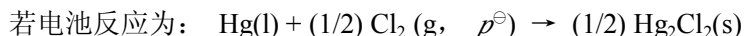


$$(2) \Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.082 \text{V} = -210.756 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = 2 \times 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.427 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1} = 181.94 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-210756 + 298 \times 181.94) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -156538 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 298 \text{K} \times 181.94 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 54.218 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{则 } z=1, \Delta_r S_m = 90.97 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r G_m = -105.38 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -78269 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, Q_{r,m} = 27.109 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 因恒压不做非体积功时 $\Delta_r H_m = Q_p$, 即通常条件下反应时放热 $156.538 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 但在电池中反应时, 则从环境吸热 $54.206 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并将其转化为电功。

6. 已知 H_2 分子的摩尔质量 M 、转动特征温度 Θ_r 、振动特征温度 Θ_v 分别为 $2.0 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、85.4K、6100K。在温度 298.15K 时, 试分别计算:

(1) 运动在 1m^3 立方体盒子了的 H_2 分子平动配分函数。

(2) H_2 分子的转动配分函数。

(3) H_2 分子的振动配分函数。

(4) 处于第一振动激发态与振动基态的粒子数之比。

已知 $k=1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$, $L=6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。(本题 10 分)

解. (1) $q_t(\text{H}_2) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$

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

$$= 2.738 \times 10^{30}$$

(2) $q_r(\text{H}_2) = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = \frac{298.15 \text{K}}{2 \times 85.4 \text{K}} = 1.746$

(3) $q_v^0(\text{H}_2) = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} = \frac{1}{1 - \exp(-6110 \text{K} / 298.15 \text{K})} = 1.0000$

(4) $n(v=1)/n(v=0) = g_1 \exp(-\varepsilon_1/kT) / g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) = \exp(-h\nu/kT)$

$$= \exp(-\Theta_v/T) = \exp(-6100 \text{K} / 298.15 \text{K}) = 1.3 \times 10^{-9} \approx 0$$

7. 293K 时, 苯的表面张力为 $28.9 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $879 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 苯的正常沸点为 354.5K, 汽化热为 $33.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (可视为常数)。求 293K 时半径为 10^{-6}m 的苯的雾滴(球形)的饱和蒸汽压。(本题 10 分)

解: 第一步: 求 293K 时, 苯的饱和蒸汽压

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{101325 \text{Pa}} = -\frac{33900 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{293 \text{K}} - \frac{1}{354.5 \text{K}} \right)$$

$$p_2 = 9065 \text{Pa}$$

第二步: 求 293K 时, 半径为 10^{-6}m 的苯雾滴的饱和蒸汽压 p_r 用开尔文公式

$$\ln \frac{p_r}{p_{\text{平面}}} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r}$$

$$\ln \frac{p_r}{9065 \text{Pa}} = \frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 78 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293 \text{K} \times 879 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^{-6} \text{m}}$$

得 $p_r = 9084 \text{Pa}$

8. 反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ 的速率常数和平衡常数 K (无量纲)与温度的关系如下:

$$\lg(k_1/\text{s}^{-1}) = -4000/(T/\text{K}) + 8.0$$

$$\lg K = 2000/(T/\text{K}) - 4.0$$

计算:

- (1) 正、逆反应的级数;
- (2) 反应的内能变 $\Delta_r U$ 及正、逆反应的活化能;
- (3) 若 $c_{A,0}=0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{B,0}=0$, 计算 400K 时反应 10s 后各组分的浓度。(本题 12 分)

解: (1) 由 k_1 的量纲为 s^{-1} 可知逆反应为 1 级, 由平衡常数 $K=k_1/k_{-1}$ 无量纲可知正反应亦为 1 级。

(2) 根据已知平衡常数与温度关系式

$$\lg K = 2000/(T/\text{K}) - 4.0$$

与化学反应的恒容方程积分式

$$\ln K = \Delta_r U/RT + C$$

相比得

$$\Delta_r U = 2000\text{K} \times 2.303R = -(2000 \times 2.303 \times 8.315)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -38.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据逆反应速率常数与温度关系式

$$\lg(k_{-1}/\text{s}^{-1}) = -4000/(T/\text{K}) + 8.0$$

与阿累尼乌斯关系的对数式为

$$\ln(k_{-1}/\text{s}^{-1}) = -E_{a,-}/(RT) + \ln(k_{-1,0}/\text{s}^{-1})$$

得

$$E_{a,-} = 2.303R \times 4000\text{K} = (2.303 \times 8.315 \times 4000)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 76.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

亦可用

$$E_{a,-} = RT^2 d\ln(k_{-1}/\text{s}^{-1})/dT = 2.303R \times 4000\text{K} = 76.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据 $\Delta_r U = E_{a,+} - E_{a,-}$ 得

$$E_{a,+} = \Delta_r U + E_{a,-} = (-38.30 + 76.60)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 38.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 当 $T=400\text{K}$ 时, $\lg(k_{-1}/\text{s}^{-1}) = -4000/(400\text{K}/\text{K}) + 8.0 = -1$, $k_{-1}=0.1\text{s}^{-1}$;

$$\lg K = 2000/(400\text{K}/\text{K}) - 4.0 = 1, \quad K=10$$

$$k_{-1} = k_1/K = 0.1\text{s}^{-1}/10 = 0.01\text{s}^{-1}$$

$t=0$	A	====	B
	$c_{A,0}$		0
$t=t$	$c_A = c_{A,0}(1-x_A)$		$c_B = c_{A,0}x_A$

$$-dc_A/dt = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

分离变量后积分得

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{k_{-1}}{k_{-1} - (k_1 + k_{-1})x_A}$$

代入数据得 $t=10\text{s}$ 时, $x_A=0.606$

所以 $c_A = c_{A,0}(1-x_A) = 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times (1-0.606) = 0.197\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$c_B = c_{A,0}x_A = 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times 0.606 = 0.303\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

9. 将 0.010dm^3 , $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液, 缓慢地加入到 0.01dm^3 , $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液中, 可得到 AgCl 溶胶。

- (1) 写出胶团结构的表示式;
- (2) 指出胶体粒子电泳的方向;
- (3) 若加入 NaNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 使溶胶聚沉,何者的聚沉能力最强。

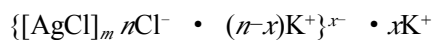
(本题 10 分)

解: (1) $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl}(\text{胶体}) + \text{KNO}_3$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0.010 \text{ dm}^3 \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0002 \text{ mol}$$

$$n(\text{KCl}) = 0.10 \text{ dm}^3 \times 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0005 \text{ mol}$$

$n(\text{AgNO}_3) < n(\text{KCl})$, KCl 过量, 为稳定剂, 所以胶团结构为



| ← 胶核 → |

| ← 胶 粒 → |

| ← 胶 团 → |

- (2) 由于胶粒带负电, 电泳时向正极方向移动。
- (3) 由于胶粒带负电, 聚沉时反粒子起作用, 即正离子价数越高, 聚沉能力越大,
所以 $\text{NaNO}_3 < \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

10. 关于用电导率法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数的实验,请回答如下问题:

- (1) 说明实验原理;
- (2) 画出实验装置草图;
- (3) 实验中需注意那些问题。(化工类做, 10 分)

答: 具体见实验书, 要求简明扼要。