

华南理工大学

2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(试卷上做答无效, 请在答题纸上做答, 试后本卷必须与答题纸一同交回)

科目名称: 物理化学(一)

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

一. 各专业考生都必须做的题目:

1、 $Q_V = \Delta U_V$ 应用条件是 恒容; 不做非体积功; 封闭系统。(6 分)2、由克拉佩龙方程导出克-克方程的积分式时, 所做的三个近似处理分别是 气体为理想气体; 液相体积可忽略; 蒸发焓与温度无关。(6 分)3、一级反应的特征是 速率常数量纲为[时间]⁻¹; 转化率仅与时间有关; 半衰期 $= \ln 2/k$ 。(6 分)4、兰缪尔等温吸附理论的基本假设为 单分子层吸附; 表面均匀; 被吸附的分子间无相互作用力; 吸附与脱附同时达到平衡。(8 分)5、氧气和乙炔气溶于水中的亨利系数分别是 $7.93 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $2.43 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由亨利定律系数可知, 在相同条件下, 乙炔 在水中的溶解度大于 氧气 在水中的溶解度。(4 分)6、对于化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 其标准平衡常数的定义是 $K^\ominus = \prod_B (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}$,式中 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 称为 标准摩尔反应吉布斯函数变。(6 分)7、已知电池反应为 $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。设 H_2SO_4 的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水的活度为 1。构成原电池后, 在 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 范围内, 电动势

$$E/V = 1.91737 + 5.61 \times 10^{-5}(t/^\circ\text{C}) + 1.08 \times 10^{-8}(t/^\circ\text{C})^2$$

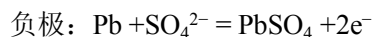
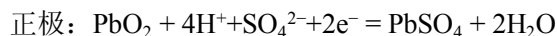
又知 25°C 电池的标准电动势为 2.041 V 。

(1) 设计原电池, 写出电极反应、电池反应。

(2) 计算 25°C 时 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的平均活度系数, 硫酸的活度和硫酸的离子平均活度。

(12 分) (原试题有少量错误)

解: (1) 电极反应:



电池反应: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

电池: $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 | \text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{PbO}_2$

$$(2) \quad E = E^\ominus - (RT/2F) \ln[1/a(\text{H}_2\text{SO}_4)^2] = 2.041\text{V} + 0.05916\text{V} \times \lg a(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$= [1.91737 + 5.61 \times 10^{-5} \times 25 + 1.08 \times 10^{-8} \times (25)^2] \text{V} = 1.91878\text{V}$$

$$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.008592$$

$$a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.008592^{1/3} = 0.2048$$

$$b_{\pm} = (b_+^{1+} b_-^{2-})^{1/3} = 4^{1/3} b = 4^{1/3} \times 1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.587 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm} / (b_{\pm} / b^\ominus) = 0.2048 / (1.587) = 0.1290$$

8、一般药物的有效期可通过升温时测定一定时间的分解率来确定,例如某药物分解 30% 即无效。今在 50℃、60℃ 测得该药物每小时分解 0.07%、0.16%。已知浓度改变不影响每小时该药物分解的百分数。

(1) 求此药物分解反应的活化能 E_a 。

(2) 此药物在 25℃ 保存, 试问有效期有多长? (12 分)

解: (1) 因为分解的百分数与浓度无关, 可知分解反应为 1 级。分解百分数与速率常数的关系

$$k = -\ln(1-x)/t_{CA0}$$

$$k_{60}/k_{50} = \ln(1-x_{60})/\ln(1-x_{50}) = \ln(1-0.0016)/\ln(1-0.0007) = 2.287$$

$$E_a = RT_1 T_2 \ln(k_{60}/k_{50}) / (T_2 - T_1)$$

$$= [8.315 \times 323.15 \times 333.15 \times \ln(2.287) / 10] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 74.05 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \ln(k_{25}/k_{50}) = E_a(T_2 - T_1) / RT_1 T_2 = 74050 \times (-25) / (8.315 \times 323.15 \times 298.15) = -2.311$$

$$k_{25}/k_{50} = [\ln(1-x_{25})/t_{25}] / [\ln(1-x_{50})/t_{50}] = [\ln(1-0.30)/t_{25}] / [\ln(1-0.0007)/1\text{h}] = 0.09916$$

$$t_{25} = 5137\text{h} = 214\text{d}$$

9、100℃ 时水的表面张力为 $58.9 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $958.4 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。问直径为 10^{-7}m 的球形凹面上, 100℃ 时水蒸气压为多少? 在 101325Pa 外压下能否从 100℃ 的水中蒸发出直径为 10^{-7}m 的水蒸气? (12 分)

$$\text{解: } \ln(p_r/p) = 2\gamma M / r \rho R T = 2 \times 0.0589 \times 18.02 \times 10^{-3} / [(-10^{-7}) \times 958.4 \times 8.315 \times 373.15]$$

$$= -0.07139$$

$$p_r = 0.9929 p = 0.9929 \times 101.325 \text{kPa} = 100.6 \text{kPa}$$

附加压力

$$\Delta p = 2\gamma/r = (2 \times 0.0589 / 10^{-7}) \text{Pa} = 1178 \text{kPa}$$

气泡逸出的条件: $p_r > p_{\text{外}} + \Delta p = 101.325 \text{kPa} + 1178 \text{kPa} = 1279 \text{kPa}$

所以无法逸出。

10、1.0mol 理想气体由 500K、1.0MPa，反抗恒外压绝热膨胀到 0.1MPa 达平衡，然后恒容升温至 500K，求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。已知 $C_{V,m}=20.786\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(12 分)
(本题原题有错漏)

解：系统状态变化：(500K, 1.0MPa, V_1) \rightarrow (T_2 , 0.1MPa, V_2) \rightarrow (500K, p_3 , V_2)

对恒外压绝热过程： $\Delta U=W=-p_2(V_2-V_1)=-p_2V_2+0.1p_1V_1$

$$nC_{V,m}(T_2-T_1)=-nRT_2+0.1nRT_1$$

所以 $T_2=T_1(C_{V,m}+0.1R)/(C_{V,m}+R)=500\text{K}\times(20.786+0.1\times 8.315)/(20.786+8.315)=371.4\text{K}$

$\Delta T=0$, $\Delta U=0$, $\Delta H=0$

$$W=\Delta U_{12}=nC_{V,m}(T_2-T_1)=[1\times 20.786\times(371.4-500)]\text{J}=-2673\text{J}$$

$$Q=\Delta U-W=2673\text{J}$$

11、若 1.0mol 正交硫转变为单斜硫时，体积增加 $3.53\times 10^{-6}\text{m}^3$ (设此值不随温度、压力而改变)。在 298K、101325Pa 下，正交硫和单斜硫的摩尔燃烧焓分别为 $-296.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-297.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在 101325Pa 下，两种晶型的正常转化温度为 96.7°C ，问在 100°C 、 $5\times 101325\text{Pa}$ 下，硫的那一种晶型较稳定？假定硫的两种晶型的 $C_{p,m}$ 相等。(12 分)

(说明：原题斜方硫改为正交硫比较合适！)

解： $\text{S(正交)} \rightarrow \text{S(单斜)}$

$\Delta C_{p,m}=0$, ΔH 和 ΔS 均与温度无关

$$\Delta H_m=(-296.7+297.1)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=400\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m=\Delta H_m-T_{\text{转}}\Delta S_m=0$$

$$\Delta S_m=\Delta H_m/T_{\text{转}}=400/(273.15+96.7)=1.082\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

100°C 、 $1\times 101325\text{Pa}$ 时相变过程

$$\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m=400\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}-373.15\times 1.082\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=-3.748\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

100°C 恒温变压至 $5\times 101325\text{Pa}$ 时(恒温时, $dG=Vdp$)

$$\Delta G_m'=\Delta G_m+V_m\Delta p=(-3.748+3.53\times 10^{-6}\times 4\times 101325)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-2.317\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}<0$$

所以单斜硫稳定。

12、已知 $\text{Br}_2(\text{l})$ 的饱和蒸气压 $p^*(\text{Br}_2, \text{l})=28\,574\text{Pa}$ ，求反应 $\text{Br}_2(\text{l})=\text{Br}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ 。

(12 分)(说明：本题条件不够清楚，应该说明该蒸气压是 298K 时的！)

解：若饱和蒸气压为 298K 时的值，可认为是 $\text{Br}_2(\text{g})$ 的平衡分压，则

$$K^\ominus=p(\text{Br}_2)/p^\ominus=28574\text{Pa}/100000\text{Pa}=0.28574$$

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K^\ominus=[-8.315\times 298\times \ln(0.28574)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=3104\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

本题亦可用其他方法求解。

13、在 330.3K, 丙酮(A)和甲醇的液态混合物在 101325Pa 下平衡, 平衡组成为液相 $x_A=0.400$, 气相 $y_A=0.519$, (纯组分的蒸气压 $p_A^*=104791\text{Pa}$, $p_B^*=73460\text{Pa}$)试说明该液态混合物是否是理想液态混合物, 为什么? 若不是理想液态混合物, 计算各组分的活度和活度因子。(均以纯液态为标准态) (12 分)

$$\text{解: } a_A = p y_A / p_A^* = 101325 \times 0.519 / 104791 = 0.502$$

$$\gamma_A = a_A / x_A = 0.502 / 0.400 = 1.255$$

$$a_B = p y_B / p_B^* = 101325 \times 0.481 / 73460 = 0.663$$

$$\gamma_B = a_B / x_B = 0.663 / 0.600 = 1.105$$

两个组分的活度因子均不是 1(即不符合拉乌尔定律), 所以不是理想液态混合物。

请考生注意: 按所报专业分别做以下题目! 做错题目, 不记成绩!

二、只要求报考 环境科学、无机化学、分析化学、物理化学的考生做的题目:

1、设 Ar 气在体积为 V 的立方体容器中, 已知 Ar 分子的质量 $m=6.634 \times 10^{-26} \text{ kg}$, 普朗克常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 玻耳兹曼常数 $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 若 $\frac{h^2}{8mV^{2/3}} = 0.1kT$, 求量子数 $n_x=1$, $n_y=2$, $n_z=3$ 的状态和基态间粒子分布数的比值。

(2) 求 $T=300\text{K}$, $V=10^{-6} \text{ m}^3$ 时的配分函数。(10 分)

解: (1) 基态 $n_x=n_y=n_z=1$, $g_0=1$, $\varepsilon_0=3h^2/8mV^{2/3}=0.3kT$

$n_x=1$, $n_y=2$, $n_z=3$ 的状态 $g=6$, $\varepsilon=(1^2+2^2+3^2)h^2/8mV^{2/3}=1.4kT$

$$n/n_0 = g \exp(-\varepsilon/kT) / g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) = (6/1) \exp(-1.1) = 1.997$$

$$(2) q_i = V(2\pi M k T / h^2)^{3/2} = 10^{-6} \times (2 \times 3.142 \times 6.634 \times 10^{-26} \times 1.381 \times 10^{-23} \times 300 / (6.626 \times 10^{-34})^2)^{3/2} \\ = 2.467 \times 10^{26}$$

2、有一 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 在加入 KCl 使其最终浓度为 $80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时恰能聚沉, 加入 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时恰能聚沉。

(1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶电荷是正是负?

(2) 为使该溶胶聚沉, 大约需要 CaCl_2 的浓度为多少? 这三种电解质聚沉能力之比是多少? (10 分)

解: (1) 加入电解质的负离子价数增大时, 聚沉值降低, 说明是负离子是反离子, 所以溶胶电荷应该是正。

(2) 由于 Ca^{2+} 与溶胶电荷相同, 起削弱聚沉能力的作用, 所以 CaCl_2 的浓度应该比 KCl 的浓度稍大。聚沉能力

$$\text{CaCl}_2 : \text{KCl} : \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \approx 1 : 1 : 80/0.4 \approx 1:1:200$$

3、简单说明统计热力学研究的对象与任务以及它的研究方法。(10 分)

解:统计热力学研究对象是由大量分子组成的宏观平衡系统,从微观分子出发,通过统计方法,借助玻尔兹曼分布和配分函数,通过玻尔兹曼熵定理由微态数计算熵,进而计算宏观系统的热力学函数,判断过程的方向性。统计热力学的研究方法主要采用统计力学方法,有经典和量子统计方法。

三、只要求报考 高分子化学与物理的考生做的题目:

1. 已知反应: $A(g) = B(g) + C(g)$ 在 457.4K 时 $K^\ominus = 0.36$, 本反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$,

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15K) = 61.50 kJ \cdot mol^{-1}$, 求 500K 时的 K^\ominus 。(10 分)

解: $\Delta_r C_{p,m} = 0$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均与温度无关, 利用反应的等压方程

$$\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1) / RT_1 T_2$$

$$\ln(K_2^\ominus / 0.36) = 61500 \times (500 - 457.4) / (8.315 \times 457.4 \times 500)$$

$$K_2^\ominus = 1.428$$

2. 20℃时用泡压法测定溶液的表面张力, 测得丁醇水溶液的最大泡压力为 0.4217kPa; 测得水的最大泡压力为 0.5472kPa, 已知 20℃时水的表面张力为 72.75 mN·m⁻¹, 请计算丁醇水溶液的表面张力。(10 分)

解: 泡压法即为最大气泡法测定附加压力 $\Delta p = 2\gamma/r$

对同样的毛细管, 有 $\Delta p' / \Delta p = \gamma' / \gamma$

即 $\gamma' = \gamma \Delta p' / \Delta p = 72.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \times (0.4217 / 0.5472) = 56.06 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

3. 856℃时氨在钨丝上的催化分解反应 $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 不同时间 t 与系统总压 $p_{\text{总}}$ 的数据如下:

t/s	200	400	600	1000
$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	30398	33331	36397	42397

请写出总压 $p_{\text{总}}$ 随时间 t 的变化率 ($dp_{\text{总}}/dt$) 的动力学方程并求出反应级数 n 。(10 分)

解: 根据总压 $p_{\text{总}}$ 随时间 t 的变化规律, 试用差分的计算结果如下

t/s	200	400	600	1000
$(\Delta p_{\text{总}} / \Delta t) / (\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1})$	14.665	15.33	15	

表明 $\Delta p_{\text{总}} / \Delta t$ 近似为常数, 所以可认为

$$dp_{\text{总}}/dt = 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$$

设 NH_3 记为 A, 初始时 $p_{\text{总}0} = p_{A0}$, $p_{\text{总}} = p_A + (p_{A0} - p_A)/2 + 3(p_{A0} - p_A)/2 = 2p_{A0} - p_A$,

得 $dp_A/dt = -15 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$

所以为 0 级反应