

452

## 华南理工大学 2006 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(二)

适用专业:材料物理与化学 材料学 材料加工工程 化学工程 化学工艺 生物化工 应用化学  
工业催化 能源环境材料及技术 生物医学工程 应用化学

**试题点评:** 本套题过于综合(如计算题 1, 2, 8),有些知识点太多重复,而有些知识点没有考察到,是一份偏难且内容偏多的试题。本人在计算机上足足花了近 10 小时方做完。下面的参考答案是本人做的,没有参考标准答案,所以可能有错误。若发现,请用电子邮件与葛华才老师联系([ge1963@126.com](mailto:ge1963@126.com))。谢谢!

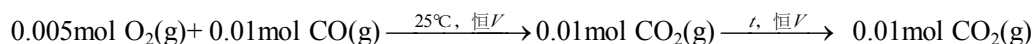
2008 年 8 月 18 日 11:03 修改

### 一. 计算题

1. 如图所示:一个缸壁和活塞均为绝热的气缸被一固定的导热隔板分为两部份,靠近活塞的部分里有 1mol 氢气,另一部分里有 0.005mol 氧气和 0.01mol 一氧化碳,反应开始前两部分的温度均为 25℃,反应过程中活塞所受的压力恒定,假定导热隔板热容为零,活塞运动无摩擦,一氧化碳的氧化反应可以进行到底,所有气体均为理想气体。求从反应开始到结束并达到热平衡时整个气缸系统的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。已知二氧化碳和氢气的  $C_{p,m}$  均为  $3.5R$ ,一氧化碳和二氧化碳在 25℃ 下的标准摩尔生成焓分别为:  $-110.525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-393.609 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(16 分)

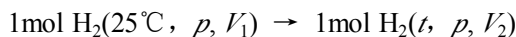


**解:** 缸壁和活塞均为绝热,故整个气缸系统无热交换,即  $Q=0$ 。对隔板固定的左边系统状态变化为恒容过程,可设想如下:



$$\begin{aligned} \text{过程 } Q_{\text{左}} &= Q_{r,V} + Q_{t,P} = \xi(\sum_B \nu_B \Delta_f H_B - \sum_B \nu_B RT) + n(\text{CO}_2)(C_{p,m} - R)(T - 298.15\text{K}) \\ &= 0.01 \times [(-393609 + 110525 - 0.5 \times 0)\text{J} - (-0.5 \times 8.315 \times 298.15)\text{J}] \\ &\quad + \{0.01 \times 2.5 \times 8.315 \times (T/\text{K} - 298.15)\}\text{J} \\ &= \{-2880.4 + 0.2079 T/\text{K}\}\text{J} \end{aligned}$$

对于带有活塞的右边系统,发生恒压变化,即



$$\text{过程热 } Q_{\text{右}} = n(\text{H}_2)C_{p,m}(T - 298.15\text{K}) = [1 \times 3.5 \times 8.315 \times (T/\text{K} - 298.15)]\text{J} = (29.10 T/\text{K} - 8676.9)\text{J}$$

$$\text{总热效应 } Q = Q_{\text{左}} + Q_{\text{右}} = (-2880.4 + 0.2079 T/\text{K} + 29.10 T/\text{K} - 8676.9)\text{J} = 0$$

$$\text{得 } T = 394.34\text{K}$$

$$\begin{aligned} W &= W_{\text{左}} + W_{\text{右}} = 0 - p(V_2 - V_1) = -n(\text{H}_2)R(T - 298.15\text{K}) = -1 \times 8.315 \times (394.34 - 298.15)\text{J} \\ &= -799.8\text{J} \end{aligned}$$

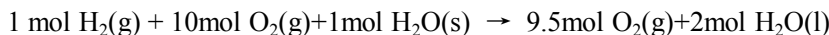
$$\Delta U = W + Q = W = -799.8\text{J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta pV = \Delta U + \Delta(pV)_{\text{左}} + \Delta(pV)_{\text{右}} \\ &= -799.8\text{J} + n(\text{CO}_2)RT - [n(\text{CO}) + n(\text{O}_2)]R \times 298.15\text{K} + 799.8\text{J} \\ &= 8.315 \times (0.01 \times 394.34 - 0.015 \times 298.15)\text{J} \\ &= -4.397\text{J} \end{aligned}$$

2. 10mol 氧气、1mol 氢气和 1mol 过热冰在一温度为 25℃, 压力为 100kPa 的反应器中进行恒温恒压反应, 假定平衡时化学反应已进行到底, 求从反应开始到系统处于平衡态时系统的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、

$\Delta S$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$ 。已知氢气、氧气、和液态水在 25℃时的标准熵分别为: 130.684J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>、205.138J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>、69.91J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 液态水在 25℃时的标准摩尔生成焓为 -285.830kJ·mol<sup>-1</sup>, 饱和蒸气压为 3.167kPa, 冰在 0℃时的可逆熔化焓为 5.999 kJ·mol<sup>-1</sup>, 水在 100℃时的可逆蒸发焓为 40.668 kJ·mol<sup>-1</sup>, 水蒸气、水和过热冰的  $C_{p,m}$  分别为 33.577J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>、75.291J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>、36.000 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 忽略热容随温度的变化、凝聚态受压力的影响及凝聚态的体积, 所有气体可近似看成理想气体。 (16 分)

解: 反应过程为



根据基希霍夫公式, 可算 25℃时 1mol H<sub>2</sub>O(s)的溶化焓为

$$\Delta_{\text{fus}}H = 1 \times [5999 + (75.291 - 36.00) \times 25] \text{J} = 6981 \text{J}$$

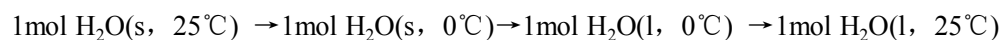
1mol 水的生成焓为 -285.830kJ, 所以整个过程的焓变为

$$Q_p = \Delta H = \Delta_{\text{fus}}H(\text{冰}) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{kJ} + 6.981 \text{kJ} = -278.849 \text{kJ}$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -(9.5 - 11) \text{mol} \times RT = 1.5 \times 8.315 \times 298.15 \text{J} = 3719 \text{J}$$

$$\Delta U = Q_p + W = -278.849 \text{kJ} + 3.719 \text{kJ} = -275.15 \text{kJ}$$

对于 25℃时冰的熔化过程, 设想如下



$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nC_{p,m}(\text{s}) \ln(273.15/298.15) + n\Delta_{\text{fus}}H(0^\circ\text{C})/273.15 \text{K} + nC_{p,m}(\text{l}) \ln(298.15/273.15) \\ &= [(75.291 - 36.000) \times \ln(298.15/273.15) + 5999/273.15] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 25.40 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{反应熵变 } \Delta S_2 = (69.91 - 130.684 - 0.5 \times 205.138) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -163.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{总熵变 } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (25.40 - 163.3) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -137.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(F \text{ 即 } A) \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S = -275.15 \text{kJ} - 298.15 \times (-0.1379) \text{kJ} = -234.0 \text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -278.849 \text{kJ} - 298.15 \times (-0.1379) \text{kJ} = -237.7 \text{kJ}$$

3. 20℃时, 苯的饱和蒸气压是 13.332kPa, 辛烷的饱和蒸气压是 2.6664kPa, 如果将 1mol 辛烷溶于 4mol 苯中, 形成的溶液是理想溶液, 计算:

(1) 该溶液的总蒸气压;

(2) 气相组成(用物质的量分数表示);

(3) 将气相完全冷凝后, 并让其达到气液平衡, 问此时的气相组成有多少? (15 分)

$$\text{解: (1) } p_{\text{总}} = p_{\text{苯}}^* x_{\text{苯}} + p_{\text{辛烷}}^* x_{\text{辛烷}} = (13.332 \times 0.8 + 2.6664 \times 0.2) \text{kPa} = 11.199 \text{kPa}$$

$$(2) \quad y_{\text{苯}} = p_{\text{苯}}^* x_{\text{苯}} / p_{\text{总}} = 13.332 \times 0.8 / 11.199 = 0.9524$$

$$y_{\text{辛烷}} = 1 - 0.9524 = 0.0476$$

(3) 这时气相组成即为液相组成, 所以

$$\begin{aligned} y_{\text{苯}} &= p_{\text{苯}}^* x_{\text{苯}} / (p_{\text{苯}}^* x_{\text{苯}} + p_{\text{辛烷}}^* x_{\text{辛烷}}) = 13.332 \times 0.9524 / (13.332 \times 0.9524 + 2.6664 \times 0.0476) \\ &= 0.9901 \end{aligned}$$

$$y_{\text{辛烷}} = 1 - 0.9901 = 0.0099$$

从上计算结果表明, 通过不断气化和冷凝, 气相组分朝纯易挥发组分(苯)靠近。

4. 反应  $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$  25℃时,  $\Delta_r H_m^\ominus = 1880 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = -3.31 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 金刚石和石墨的密度分别为  $3.51 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $2.22 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(1) 导出  $\Delta_r G_m^\ominus = f(T)$  的关系式, 并用此式计算 500K 的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值, 计算的时候假定  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  是常数。

(2) 计算 500K 反应处于平衡时的压力。问在 25℃, 标准压力 100kPa 时哪一种形式的碳在热力学上更为稳定, 这种形式的碳在所有的  $T$  和 100kPa 时都稳定吗?

(3) 你用哪两个反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  (容易测定) 来确定上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(4) 根据上述计算你认为采用什么实际条件可以从石墨制造金刚石? (15 分)

解: (1) 利用基希霍夫公式可得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus = 1880 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times (-3.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= (1880 + 3.31 T / \text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 500 \text{ K} \text{ 时 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = 3535 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 根据  $d_r G = V_m dp$  得平衡时有

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) + \Delta_r V_m (p - p^\ominus) = 3535 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 12.01 \times (1/3.51 - 1/2.22) \times 10^{-6} \times (p - 10^5 \text{ Pa}) = 0$$

即  $p = 1.778 \times 10^9 \text{ Pa}$

相当于 17780 个大气压。

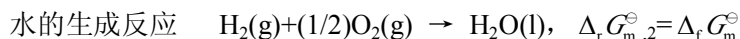
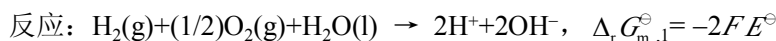
根据第(1)部分计算结果,在 100 kPa 时,任何温度下均有  $\Delta_r G_m^\ominus(T) > 0$ ,所以,在标准压力的任何温度下,C(石墨)热力学上更稳定。

(3) 可用测标准燃烧反应焓或标准生成反应焓来计算上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(4) 从上述结果表明,通过增加压力的方法有可能从石墨制造金刚石,实验上也通过加压到 20000 大气压下成功合成金刚石,但改变温度无法实现。

5. 在 298 K 时,电池  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt}$  的标准电动势  $E^\ominus = 0.40 \text{ V}$ , 水的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求解离过程  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (解离) 和水的离子积  $K_w$ 。(15 分)

解: 电池过程: 正极:  $(1/2)\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$   
 负极:  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



[反应(1)-反应(2)]/2 即为水的解离过程  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , 所以

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{解离}) = (\Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus)/2 = (-2FE^\ominus - \Delta_f G_m^\ominus)/2$$

$$= -(2 \times 96500 \times 0.40 - 237200) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 = 80.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_w = a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) = K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(\text{解离})/RT] = \exp(-80000/8.315/298) = 0.9516 \times 10^{-14}$$

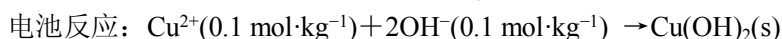
6. 计算下述电池于 298 K 时的电动势并判断电池的反应方向:



已知标准电极电势  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ,  $E^\ominus[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cu}] = -0.224 \text{ V}$ 。(15 分)

解: 电极反应: 正极:  $\text{Cu}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

负极:  $\text{Cu} + 2\text{OH}^-(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$



$$E = E^\ominus - (0.05916 \text{ V}/2) \lg \{1/a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2\}$$

$$= (0.337 \text{ V} + 0.224 \text{ V}) - 0.02958 \text{ V} \times \lg \{1/(0.1 \times 0.1^2)\}$$

$$= 0.472 \text{ V}$$

因  $E > 0$ , 电池反应正向进行。

注意: 题目没有给出活度, 因此只能把浓度当作活度计算。

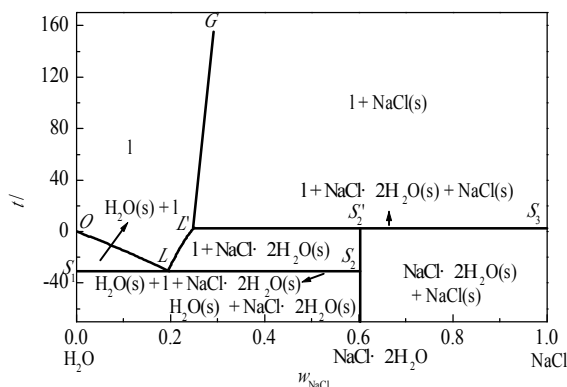
7.  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  所组成的二组分体系。在 $-21^\circ\text{C}$ 时有一个低共熔点。此时，冰、 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和浓度为 22.3%(质量分数)的  $\text{NaCl}$  水溶液平衡共存。在 $-9^\circ\text{C}$ 时不稳定化合物( $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )分解，生成无水  $\text{NaCl}$  和 27%的  $\text{NaCl}$  水溶液。已知不稳定化合物  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{NaCl}$  的质量分数为 0.619；无水  $\text{NaCl}$  在水中的溶解度受温度的影响不大(当温度升高时，溶解度略有增加)。

(1) 试绘出相图，并指出各部分存在的相态和自由度；

(2) 若有 1000g 28%的  $\text{NaCl}$  溶液，由  $160^\circ\text{C}$  冷到 $-10^\circ\text{C}$ ，问此过程中最多能析出多少纯  $\text{NaCl}$ ？

(3) 以海水(含 2.5%  $\text{NaCl}$ )制取淡水，问冷到何温度时析出淡水最多？ (15 分)

解：(1) 相图如下，各区域的相态见相图中，其中 1 为溶液。各区域的自由度  $F=C-P+1=3-P$ ，单相区  $F=2$ ，双相区  $F=1$ ，三相线  $F=0$ 。



$\text{NaCl}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  二组分系统恒压相图

(2) 含 28%  $\text{NaCl}$  的水溶液，从温度  $160^\circ\text{C}$  降到无限接近 $-9^\circ\text{C}$ 时析出的是  $\text{NaCl}$ ，当温度继续降低时，析出二水盐。在此过程中，析出最多的  $\text{NaCl}$  的量可用  $T$  无限靠近 $-9^\circ\text{C}$ 时用杠杆原理来计算，即

$$W_L + W_{\text{NaCl}} = 1.00 \text{ kg},$$

$$W_L(28-27) = W_{\text{NaCl}}(100-28)$$

求解可得  $W_{\text{NaCl}} = 1.00\text{kg} / 73 = 0.0137\text{kg}$

(3) 接近 $-21^\circ\text{C}$ 时，析出的冰(淡水)最多。

8. 在一密闭容器中，反应物 A、B 以等物质的量进行某气相反应  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C}(\text{g})$ ，已知 298K 时， $k_1 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $k_{-1} = 5 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ ，当温度升高到 310K 时，测得  $k_1$  和  $k_{-1}$  的值均增加 1 倍，设气体均为理想气体，计算：

(1) 298K 时反应的平衡常数  $K_p$  和  $K^\ominus$ ；

(2) 正逆反应的实验活化能；

(3) 298K 时反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ ；

(4) 298K 时，若反应物起始总压为 100kPa，要使总压到 60kPa，需要多长时间？

(15 分)

解：(1)  $K_p = k_1/k_{-1} = 2.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 5 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} = 4.2 \times 10^6 \text{ Pa}^{-1}$

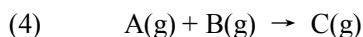
$$K^\ominus = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_p \times p^\ominus = 4.2 \times 10^6 \text{ Pa}^{-1} \times 10^5 \text{ Pa} = 4.2 \times 10^{11}$$

$$(2) E_{a,+} = E_{a,-} = RT' \ln(k'/k) / (T' - T) = 8.315 \times 310 \times 298 \times \ln(2) / (310 - 298) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 恒容反应  $\Delta_r U_m^\ominus = E_{a,+} - E_{a,-} = 0$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta_r \nu_B RT = 0 - 1 \times 8.315 \times 298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2478 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \times 298 \times \ln(4.2 \times 10^{11}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -66.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$t=0 \quad p_0 \quad p_0 \quad 0 \quad p_{\text{总},0}=2p_0$$

$$t=0 \quad p \quad p \quad p_0-p \quad p_{\text{总}}=p_0+p$$

$$\text{动力学方程} \quad -dp/dt = k_1 p^2 - k_{-1}(p_0 - p) = k_1 [p^2 + (p - p_0)/K_p]$$

$$\text{移项} \quad -dp/[p^2 + (p - p_0)/K_p] = k_1 dt$$

$$[1/(p-a) - 1/(p-b)] dp/(b-a) = k_1 dt$$

$$\text{积分得} \quad \ln[(p-a)(p_0-b)/(p_0-a)(p-b)]/(b-a) = k_1 t$$

$$\text{其中} \quad p_0 = p_{\text{总},0}/2 = 50 \text{ kPa}, \quad p = p_{\text{总}} - p_0 = 60 \text{ kPa} - 50 \text{ kPa} = 10 \text{ kPa},$$

方程  $p^2 + (p - p_0)/K_p = 0$  的根为

$$\begin{aligned} a &= [-K_p^{-1} + (K_p^{-2} + 4 \times p_0 \times K_p^{-1})^{1/2}]/2 \\ &= \{-(4.2 \times 10^6)^{-1} + [(4.2 \times 10^6)^{-2} + 4 \times 50000 \times (4.2 \times 10^6)^{-1}]^{1/2}\} \text{ Pa}/2 \\ &= 0.1091 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b &= [-K_p^{-1} - (K_p^{-2} + 4 \times p_0 \times K_p^{-1})^{1/2}]/2 \\ &= \{-(4.2 \times 10^6)^{-1} - [(4.2 \times 10^6)^{-2} + 4 \times 50000 \times (4.2 \times 10^6)^{-1}]^{1/2}\} \text{ Pa}/2 \\ &= -0.1091 \text{ Pa} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} t &= \ln[(p-a)(p_0-b)/(p_0-a)(p-b)]/k_1(b-a) \\ &= \ln[(10000-0.1091)(50000+0.1091)/(50000-0.1091)(10000+0.1091)] \\ &\quad / [2.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (-0.1091-0.1091) \text{ Pa}] \\ &= 3.81 \text{ s} \end{aligned}$$

因逆反应速率常数很小, 故逆反应影响可忽略, 这时  $-dp/dt = k_1 p^2$

$$\text{积分得} \quad p^{-1} - p_0^{-1} = k_1 t$$

$$\text{即} \quad t = (p^{-1} - p_0^{-1})/k_1 = [(10000)^{-1} - (50000)^{-1}]/2.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3.81 \text{ s}$$

结果一样。因此, 本题建议采用近似法处理, 否则计算过于麻烦和费时间, 出题时若加上忽略逆反应的影响更为合理些!

## 二. 简答题

9. 试用热力学第一和第二定律证明任何封闭系统从一个相同始态到一个相同末态的所有过程中, 以可逆过程对外做功最大, 接受环境的功最小。(7分)

**证明:** 根据功的定义  $\delta W = -p_e dV$ , 设系统与环境间存在压力差  $\Delta p = p - p_e$ , 因此有

$$\delta W = -p_e dV = (\Delta p - p) dV = \Delta p dV + \delta W_r$$

其中  $\delta W_r = -p dV$  为可逆过程功。当系统对外做功时体积膨胀  $dV > 0$ ,  $\Delta p > 0$ , 显然  $\delta W > \delta W_r$ ,  $\delta W$  越负即越小, 对外做功越大, 所以  $\Delta p \rightarrow 0$  时的可逆过程对外做功最大。

当系统接受环境的功时体积压缩  $dV < 0$ ,  $\Delta p < 0$ , 显然  $\delta W > \delta W_r$ ,  $\delta W$  越正即越大, 系统得功越大, 所以  $\Delta p \rightarrow 0$  时的可逆过程接受环境的功最小。

10. 何为化学势? 化学势的物理意义是什么? 化学势适用于什么体系? (7分)

**答:** 化学势即为偏摩尔吉布斯函数, 其物理意义为温度、压力、其它组成不变时因 B 物质的增加  $dn_B$  引起吉布斯函数的变化  $dG_B$ ,  $dG_B$  与  $dn_B$  的比值即为化学势  $\mu_B$ 。化学势主要适用于多组分系统。

注意: 化学势亦可用  $(\partial U_B / \partial n_B)_{S, V, n_c}$  来定义。

11. 试判断苯在清洁的水面上能否铺展? 已知:  $\gamma_{\text{苯-水}} = 35 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{苯}} = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{水}} = 72.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 温度为 293 K 苯与水互溶达饱和后,  $\gamma_{\text{水}} = 62.4 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{苯}} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。(7分)

**解:** 铺展系数  $s = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{苯}} - \gamma_{\text{苯-水}} = (72.7 \times 10^{-3} - 28.9 \times 10^{-3} - 35 \times 10^{-3}) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 8.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$   
能够铺展。但苯与水互溶饱和后

$$s = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{苯}} - \gamma_{\text{苯-水}} = (62.4 \times 10^{-3} - 28.8 \times 10^{-3} - 35 \times 10^{-3}) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = -1.4 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} < 0$$

不能铺展。

12. 某反应物消耗掉  $\frac{1}{2}$  和  $\frac{3}{4}$  所需时间分别为  $t_{1/2}$  和  $t_{1/4}$ ，若  $t_{1/2} / t_{1/4} = \frac{1}{5}$ ，问反应对该反应物是几级。(7

分)

**解：**  $n$  级反应  $c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$

$$t_{1/2} = (2^{n-1} - 1) / (n-1)k c_{A0}^{n-1}$$

$$t_{1/4} = (4^{n-1} - 1) / (n-1)k c_{A0}^{n-1}$$

即  $t_{1/2} / t_{1/4} = (2^{n-1} - 1) / (4^{n-1} - 1) = 1/5$

得  $n = 3$