

华南理工大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷(329)参考答案

科目名称: 物理化学(化)

适用专业: 无机化学、分析化学、物理化学、环境科学

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)。

一. 2 mol 乙醇在正常沸点 (78.4℃) 下, 变为蒸汽, 其摩尔汽化焓为 $41.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 乙醇蒸汽可视为理想气体。

(1) 试求该相变过程的 Q , W , ΔU , ΔS , ΔA , ΔG 。

(2) 若乙醇摩尔汽化焓可认为与温度无关时, 那么 50℃ 时乙醇的饱和蒸汽压应为多少?

(3) 当 2mol 乙醇蒸汽在 101325Pa 下, 从 78.4℃ 升温至 100℃ 时, ΔH , ΔS 各为多少? [已知 $C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g})=65.44\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]。(本题 15 分)

解: (1) $Q_p=\Delta H=n\Delta_{\text{vap}}H_m=2\text{mol}\times 41.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=83.00\text{kJ}$

$W=-p\Delta V=-pV_g=-nRT=-[2\times 8.315\times (273.15+78.4)]\text{J}=5846\text{J}$

$\Delta U=Q+W=83.00\text{kJ}+5.846\text{kJ}=88.85\text{kJ}$

$\Delta S=Q/T=83000\text{J}/(273.15+78.4)\text{K}=236.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta G=0$ (可逆相变)

$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=W=5846\text{J}$

(2) 已知 $T=351.55\text{K}$, $p=101.325\text{kPa}$, 蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m=41.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 利用克-克方程可求 $T'=323.15\text{K}$ 时的蒸气压 p' :

$\ln(p'/101.325\text{kPa})=-(41500/8.315)[(1/323.15)-(1/351.55)]$

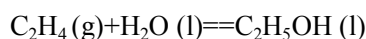
$p'=28.10\text{kPa}$

(3) 乙醇蒸汽 $C_{p,m}$ 与温度无关,

$\Delta H=nC_{p,m}\Delta T=(2\times 65.44\times 21.6)\text{J}=2827\text{J}$

$\Delta S=nC_{p,m}\ln(T_2/T_1)=[2\times 65.44\times \ln(373.15/351.55)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=7.804\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

二. 已知在 298K, 100 kPa 下, 反应:



数据如下: ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 视为理想气体)

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$
$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	52.26	-285.83	-277.7
$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	219.6	69.91	161
$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	43.56	75.291	111.5

(1) 试求在 298K 下, 反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

(2) 在 298K 时, 当乙烯的压力为 200kPa, 能否生成 $C_2H_5OH(l)$?

(3) 在 500K, 100kPa 下, 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 各为多少? 升高温度对 $C_2H_5OH(l)$ 生成是否有利?

(本题 20 分)

$$\text{解: (1) } \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = (-277.7 - 52.26 + 285.83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -44.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B) = (161 - 219.6 - 69.91) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -128.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [-44130 - 298 \times (-128.51)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5834 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp[-(-5834) / (8.315 \times 298)] = 10.53$$

(2) $J_p = p(C_2H_4)/p^\ominus = 200\text{kPa}/100\text{kPa} = 2 < K^\ominus$, 反应正向进行, 可以生成 $C_2H_5OH(l)$ 。

$$(3) \Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) = (111.5 - 43.56 - 75.291) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -7.351 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(500\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \Delta T = (-44130 - 7.351 \times 202) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -45615 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(500\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T_2/T_1) = [-128.51 - 7.351 \times \ln(500/298)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -132.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [-45615 - 500 \times (-132.31)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 20540 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

可见 500K 时反应无法正向进行, 即升温对反应不利。

三. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$

在 298K 时电动势为 0.3724V, 标准电动势为 0.3335V, 电动势的温度系数为 $1.526 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 写出正、负极及电池反应。

(2) 计算在 298K 时该反应的标准平衡常数 K^\ominus , $\Delta_r G_m^\ominus$, $Q_{r,m}$ 。

(3) 计算在 298K 时, $\text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 水溶液的活度、平均活度 a_\pm 及离子平均活度系数 γ_\pm 。(本题 15 分)

解: (1) 正极: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

负极: $\text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(100\text{kPa}) = 2\text{Hg} + 2\text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

(2) $K^\ominus = \exp(zFE^\ominus/RT) = \exp[2 \times 96500 \times 0.3335 / (8.315 \times 298)] = 1.911 \times 10^{11}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = (-2 \times 96500 \times 0.3724) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 71.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = zFT(\partial E / \partial T)_p = (2 \times 96500 \times 298 \times 1.526 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 8777 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) Nernst 方程: $E = E^\ominus - (0.05916\text{V}/2) \ln \{a(\text{HCl})^2/[p(\text{H}_2)/p^\ominus]\}$

代入: $0.3724\text{V} = 0.3335\text{V} - 0.02958\text{V} \times \ln \{a(\text{HCl})^2/[100\text{kPa}/100\text{kPa}]\}$

得: $a(\text{HCl}) = 0.5170$

$$b_{\pm} = (b_+^{1/2} b_-^{1/2})^{1/\nu} = (0.1^1 \times 0.1^1)^{1/2} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = a(\text{HCl})^{1/\nu} = 0.5170^{1/2} = 0.7190$$

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}/(b_{\pm}/b^\ominus) = 0.7190/(0.1) = 7.190$$

四. 某电镀液含有 Sn^{2+} , Cu^{2+} 离子, 其活度分别为: $a_{\text{Sn}^{2+}} = 1$, $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, 已知 $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus = -0.1366\text{V}$,

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.3400\text{V}$, 不考虑超电势, 在 298K 下, 进行电镀。

(1) 何者首先在阴极上析出?

(2) 当第二种金属也开始析出时, 原先析出的金属离子在镀液中的浓度为多少?

(3) 为了得到铜锡合金, 你认为应采取何种措施? (本题 15 分)

解: (1) 还原电势越大, 氧化态越易还原, 因为

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.3400\text{V} > E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus = -0.1366\text{V}$$

所以 Cu 首先析出。

(2) 当 Sn 开始析出时,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - (0.05916\text{V}/2) \ln [a(\text{Cu}^{2+})^{-1}] = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus = -0.1366\text{V}$$

即

$$0.3400\text{V} + 0.02958\text{V} \times \ln a(\text{Cu}^{2+}) = -0.1366\text{V}$$

得 $a(\text{Cu}^{2+}) = 1.006 \times 10^{-7}$

(3) 若铜和锡同时析出, 可得合金。通过降低 Cu^{2+} 浓度或提高超电势, 提高 Sn^{2+} 浓度或降低超电势, 使两种金属的析出电势接近, 有可能得到合金。

五. A、B 两液体能形成理想液态混合物, 已知在温度为 t 时, 纯 A、纯 B 的饱和蒸汽压分别为 $p_A^* = 40 \text{kPa}$, $p_B^* = 120 \text{kPa}$ 。

(1) 若将 A、B 两液体混合, 并使此混合物在 100kPa , t 下开始沸腾, 求该液态混合物的组成及沸腾时饱和蒸汽压的组成 (摩尔分数)?

(2) 在 298K , 100kPa 下, 1mol A 和 1mol B 混合, 求混合过程的 $\Delta_{\text{mix}} G_m$, $\Delta_{\text{mix}} H_m$, $\Delta_{\text{mix}} S_m$ 以及 A 的化学势变化 $\Delta \mu_A$ [已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{A}, 1, 25^\circ\text{C}) = 123\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]。 (本题 10 分)

注意: 原题求化学势, 意义不明确, 是始态还是终态的化学势? 另外, 化学势无绝对值, 所以无法求绝对值。这里改成化学势变化比较合理。

解: (1) $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$

$$x_B = (p - p_A^*) / (p_B^* - p_A^*) = (100\text{kPa} - 40\text{kPa}) / (120\text{kPa} - 40\text{kPa}) = 0.75$$

$$J_B = p_B^* x_B / p = 120 \text{ kPa} \times 0.75 / 100 \text{ kPa} = 0.90$$

$$(2) \Delta_{\text{mix}} H_m = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S_m &= -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = [-8.315 \times (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = \Delta_{\text{mix}} H_m - T \Delta_{\text{mix}} S_m = 0 - 298 \text{ K} \times 5.764 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -1718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \mu_A = RT \ln x_A = (8.315 \times 298 \times \ln 0.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

六. 水-异丁醇系统液相部分互溶, 在 101325 Pa 下, 系统的共沸点为 89.7°C, 气(G), 液(L₁), 液(L₂)三相平衡时的组成(含异丁醇%质量)依次为 70.0%, 8.7%, 85.0%。已知水, 异丁醇正常沸点分别为 100°C, 108°C。

(1) 画出水-异丁醇系统平衡的相图($t \sim w/\%$ 图)(草图), 并标出各相区的相态。

(2) 共沸点处的自由度 F 为多少?

(3) 350g 水和 150g 异丁醇形成的系统在 101325Pa 下, 由室温加热至温度刚到共沸点时, 系统处于平衡时存在哪些相? 其质量各为多少? (本题 15 分)

解: (1) 相图和相态见右图。

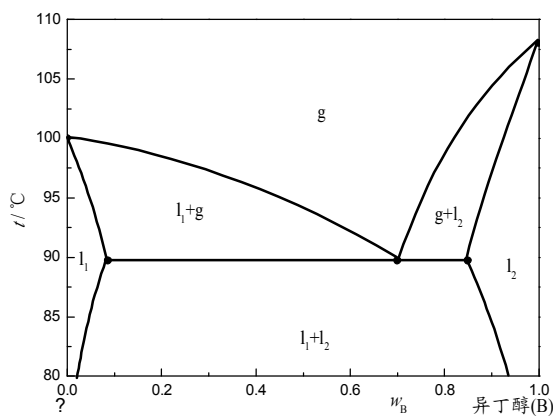
(2) 共沸点时三相共存, $F=0$ 。

(3) 存在两个液相, 其组成分别为 8.7% 和 85.0%, 设液相 L₁ 的质量为 m_1 , 利用杠杆规得

$$m_1(0.3 - 0.087) = (500 \text{ g} - m_1)(0.85 - 0.3)$$

$$m_1 = 360 \text{ g}$$

$$m_2 = 500 \text{ g} - 360 \text{ g} = 140 \text{ g}$$



水-异丁醇系统相图(示意图)

七. 某双原子分子的振动频率 $\nu = 5.72 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 求 298K 时该分子的振动特性温度 Θ_v , 振动配分函数 q_v 。(玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) (本题 10 分)

$$\text{解: } \Theta_v = h\nu/k = (6.626 \times 10^{-34} \times 5.72 \times 10^{13} / 1.38 \times 10^{-23}) \text{ K} = 2746 \text{ K}$$

$$q_v = 1/[\exp(\Theta_v/2T) - \exp(-\Theta_v/2T)] = 1/[\exp(2746/2/298) - \exp(-2746/2/298)] = 0.00998$$

八. (1) 20°C 时将半径为 $5 \times 10^{-5} \text{ m}$ 的毛细管插入盛有汞的容器中, 在毛细管内的汞面下降高度为 11.10cm。若汞与毛细管壁的接触角为 140° 。汞的密度为 $1.36 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求汞的表面张力。

(2) 若 20°C 时水的表面张力为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞-水的界面张力为 $0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试判断水能否在汞的表面铺展开? (本题 15 分)

$$\text{解: (1) } \Delta p = \rho g h = 2\gamma / r = 2\gamma \cos \theta / r'$$

$$\begin{aligned} \text{即 } \gamma &= \rho g h r' / 2 \cos \theta = 1.36 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times (-0.1110 \text{ m}) \times 5 \times 10^{-5} \text{ m} / (2 \times \cos 140^\circ) \\ &= 0.4828 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} = 0.4828 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) \cos \theta = (\gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{汞-水}}) / \gamma_{\text{水}} = (0.4828 - 0.375) / 0.0728 = 1.481 > 1, \text{ 所以可以铺展。}$$

或 $\Delta\gamma = \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{汞-水}} - \gamma_{\text{水}} = (0.4828 - 0.375 - 0.0728) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.035 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$, 可以铺展。

九. 测得使 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ Al(OH)}_3$ 溶胶明显聚沉时, 最小需加 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液, 或加 $6.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液。试求上述两电解质对 Al(OH)_3 溶胶的聚沉值和聚沉能力之比, 并说明该溶胶胶粒的电荷。(本题 15 分)

解: 聚沉值

$$\text{KCl: } [1.0 \times 10^{-5} / (1.0 \times 10^{-5} + 1.0 \times 10^{-5})] \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4: [6.5 \times 10^{-6} / (6.5 \times 10^{-6} + 1.0 \times 10^{-5})] \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.03939 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

聚沉能力之比: $\text{KCl: K}_2\text{SO}_4 = (1/0.5) : (1/0.03939) = 1 : 12.69$

从中可知, 起聚沉作用的主要是负离子, 所以该溶胶胶粒带正电。

十. 实验测得恒容气相反应 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ 为二级反应, 25°C 时速率常数为 $1.20 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。假定 NO 与 O_3 的起始浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,

(1) 求反应时间为 1.0 秒时 O_3 的浓度;

(2) 求 NO 浓度下降到起始浓度的 1/4 时所需要的时间。(本题 20 分)

解: (1) $c(\text{O}_3) = c(\text{NO}) = c$, $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 二级反应有

$$c^{-1} - c_0^{-1} = kt$$

即 $c = 1 / (kt + c_0^{-1}) = 1 / (1.20 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.0 \text{ s} + 0.1^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$

$$= 8.333 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) $t = (c^{-1} - c_0^{-1}) / k = (0.025^{-1} - 0.1^{-1}) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} / (1.20 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}$