

629

## 华南理工大学

## 2012 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(请在答题纸上作答, 试卷上作答无效, 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: 无机化学; 分析化学; 有机化学; 物理化学; 高分子化学与物理

本卷满分: 150 分 共 3 页

**说明:** 本套试题稍繁! 如第 2 和 7 道, 需要较多数学知识且容易出错。知识点有一些重复, 如第 2 和 4 题。葛老师已对试题作了少量规范化处理并完成解答, 未参考标准答案。因此可能有不妥之处, 欢迎用电子邮件告知, 谢谢!

更多信息请看主页: [www.huacai.net](http://www.huacai.net)葛华才老师的邮箱: [ge1963@126.com](mailto:ge1963@126.com)

## 一、计算题

1、在等熵条件下, 将 1mol 理想气体( $C_{V,m}=5R/2$ )从 15°C、100kPa 压缩到 700kPa, 然后保持体积不变, 降温至 15°C, 求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及  $\Delta S$ 。(15分)

**解:** 状态变化:  $(p_1=100\text{kPa}, V_1, T_1=288.15\text{K}) \rightarrow (p_2=700\text{kPa}, V_2, T_2) \rightarrow (p_3, V_2, T_3=288.15\text{K})$ 

$$V_1=nRT_1/p_1=1*8.315*288.15/100000 \text{ m}^3=0.02396 \text{ m}^3$$

 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}=(7R/2)/(5R/2)=1.4$ , 恒熵过程  $dS=dQ_r/T=0$ ,  $Q_r=0$ , 即为绝热可逆过程。

$$V_2=V_1(p_1/p_2)^{1/\gamma}=0.02396*(100/700)^{1/1.4} \text{ m}^3=0.005968 \text{ m}^3$$

$$T_2=p_2V_2/nR=700000*0.005968/(1*8.315) \text{ K}=502.42 \text{ K}$$

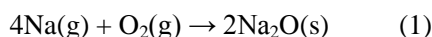
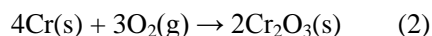
$$T_3=T_1=288.15\text{K}, \text{故 } \Delta U=\Delta H=0$$

$$W=W_1+W_2=nC_{V,m}(T_2-T_1)+0=1*5*8.315/2*(502.42-288.15) \text{ J}=4454\text{J}$$

$$Q=\Delta U-W=0-4454\text{J}=-4454\text{J}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=0+nC_{V,m}\ln(T_3/T_2)=1*2.5*8.315*\ln(288.15/502.42) \text{ J K}^{-1}=-11.56 \text{ J K}^{-1}$$

## 2、已知反应

的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)=[-1276222+890.6(T/\text{K})-32.34(T/\text{K})\ln(T/\text{K})] \text{ J mol}^{-1}$  及反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})=-2256.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})=-547.77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r C_{p,m}=56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

(1) 求第(2)个反应的标准反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度  $T$  的关系式。

(2) 通过计算说明, 在标准态下, 温度必须控制在 1062.9K 以下  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  才能被  $\text{Na(g)}$  还原。(15分)

**解:** (1)  $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT = [-2256850 + 56(T/\text{K} - 298)] \text{ J mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT / T = [-547.77 + 56 \ln(T/298\text{K})] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [-2273538 + 56 T/\text{K} + 547.77 T/\text{K} - 56 T/\text{K} \ln(T/298\text{K})] \text{ J mol}^{-1}$$

$$= [-2273538 + 603.77 (T/\text{K}) - 56(T/\text{K}) \ln(T/298\text{K})] \text{ J mol}^{-1}$$

(2) 还原反应:  $6\text{Na(g)} + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 3\text{Na}_2\text{O(s)} + 2\text{Cr(s)}$  为  $1.5 \times \text{反应式(1)} - 0.5 \times \text{反应式(2)}$ , 故

$$\Delta_r G_m^\ominus = 1.5 \Delta_r G_m^\ominus(1) - 0.5 \Delta_r G_m^\ominus(2) = \{1.5[-1276222 + 890.6 (T/\text{K}) - 32.34 (T/\text{K}) \ln(T/\text{K})]$$

$$- 0.5[-2273538 + 603.77 (T/\text{K}) - 56(T/\text{K}) \ln(T/298\text{K})]\} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= [-777564 + 874.5 (T/\text{K}) - 20.51(T/\text{K}) \ln(T/\text{K})] \text{ J mol}^{-1}$$

将  $T=1062.8\text{K}$  代入得  $\Delta_r G_m^\ominus = -48.49 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $T=1062.9\text{K}$  代入得  $\Delta_r G_m^\ominus = 22.61 \text{ J mol}^{-1}$ ;

即  $T < 1062.88\text{K}$  时反应能够进行。

**注意:** 此题求解非线性方程  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ , 即可求反应的转变温度。此类问题可参考本人的《[计算机在化学中的应用](#)》课程介绍的近似解法。

3、60℃时甲醇(A)的饱和蒸气压是83.4kPa, 乙醇(B)的饱和蒸压是47.0kPa。设二者可形成理想液态混合物, 气体为理想气体。若60℃将6mol甲醇和4mol乙醇混合。

(1) 计算该液态混合物中乙醇的化学势  $\mu_B(l)$ , 假设乙醇气体标准态化学势为  $-200\text{kJ mol}^{-1}$ 。

(2) 计算与该液态混合物的平衡蒸气组成。(15分)

**解:** (1)  $p_B = p_B^* x_B = 47.0\text{kPa} \times 4/10 = 18.8 \text{ kPa}$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B(g)^\ominus + RT \ln(p_B/p^\ominus) = [-200000 + 8.315 \times 333.15 \ln(18.8/100)] \text{ J mol}^{-1} = -204.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(2)  $p_A = p_A^* x_A = 83.4 \times 0.6 \text{ kPa} = 50.04 \text{ kPa}$

$$y_A = p_A/p = 50.04/(50.04 + 18.8) = 0.7279$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.7279 = 0.2721$$

4、反应  $\text{Mn(s)} + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{MnO(s)}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = [-384900 + 74.48(T/\text{K}) + 10(T/\text{K}) \ln(T/\text{K})] \text{ J mol}^{-1}$ ,

试求:

(1) 800 K 时  $\text{MnO(s)}$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

(2) 在 800K,  $\text{MnO(s)}$  解离压力等于多少? 已知反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度有关。(15分)

**解:** (1) 反应式即为  $\text{MnO}(\text{s})$  的生成反应, 根据  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$  和  $d \ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$  得

$$\Delta_r H_m^\ominus = RT^2 d \ln K^\ominus / dT = -T^2 d(\Delta_r G_m^\ominus / T) / dT = (-384900 - 10T/K) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$800\text{K 时}, \Delta_r H_m^\ominus = (-384900 - 10 \times 800) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -392900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) 800\text{K 时}, \ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = -(-384900 + 74.48 \times 800 + 10 \times 800 \times \ln(800)) / (8.315 \times 800) = 40.866$$

$$K^\ominus = 5.596 \times 10^{17}$$

$$\text{分解反应: } \text{MnO}(\text{s}) = \text{Mn}(\text{s}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}), K_1^\ominus = 1/K^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2} = 1/(5.596 \times 10^{17})$$

$$\text{即解离压 } p(\text{O}_2) = 3.193 \times 10^{-31} \text{ Pa}$$

5、25℃时测得用纯水配制的  $\text{AgBr}$  饱和水溶液的电导率为  $1.664 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ , 纯水的电导率为  $5.5 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ , 且已知 25℃ 时  $\text{AgBr}(\text{s})$  的溶度积或活度积  $K_{\text{sp}}$  为  $6.305 \times 10^{-13}$ 。

(1) 求  $\text{AgBr}(\text{s})$  在 25℃ 时的极限摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty(\text{AgBr}(\text{s}))$ ;

(2) 把  $\text{AgBr}$  的溶解反应  $\text{AgBr}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$  设计在原电池中进行, 请写出对应的原电池, 并计算 25℃ 该电池的标准电动势及反应的标准摩尔吉布斯自由能。(15分)

$$\text{解: } (1) K_{\text{sp}} = (c/c^\ominus)^2 = 6.305 \times 10^{-13}, c = 7.940 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, c^\ominus = 7.940 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{AgBr}(\text{s})) = k/c = (1.664 - 0.55) \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1} / (7.940 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}) = 0.01403 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$(2) \text{ 负极: } \text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^- \quad \text{正极: } \text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$$

$$\text{原电池: } \text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+ || \text{Br}^- | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}} = -8.315 \times 298.15 \times \ln(6.306 \times 10^{-13}) \text{ J mol}^{-1} = 69644 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = -69644 / (1 \times 96500) \text{ V} = -0.7217 \text{ V}$$

6、某二组分凝聚系统的相图如下图所示。

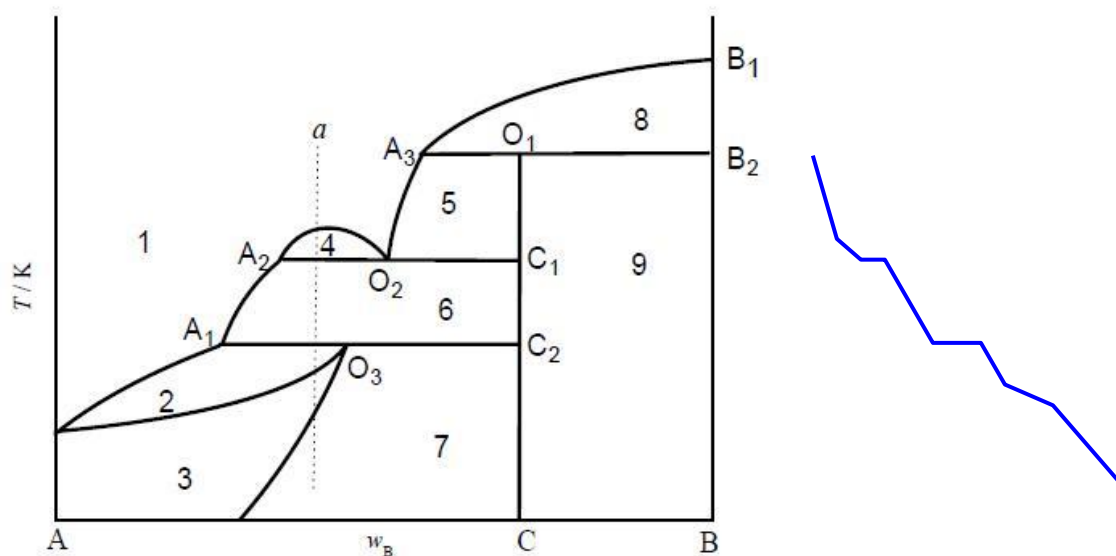
(1) 标出各区域 (1-9) 的相态;

(2) 指出所有的三相平衡线及其对应的相平衡关系(冷却时);

(3) 绘出图中组成为  $a$  点对应的冷却曲线;

(4) 该二组分系统通过冷却能否得到纯  $A(\text{s})$  固体, 为什么吗?

(5)  $B_1$  点对应的自由度数为多少? (15分)



- 解:** (1) 1: l; 2: l+a; 3: a; 4: l<sub>1</sub>+l<sub>2</sub>; 5: l+C(s); 6: l+C(s); 7: a+C(s); 8: l+B(s); 9: C(s)+B(s)。  
 (2) 三相线: A<sub>3</sub>O<sub>1</sub>B<sub>2</sub>: l+B(s)→C(s); A<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>1</sub>: l<sub>1</sub>+l<sub>2</sub>+C(s)→l+C(s); A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: l+C(s)→a。  
 (3) 冷却曲线见图。  
 (4) 相图中没有纯A(s)区域, 两组分系统冷却得不到纯A(s)固体。  
 (5) B<sub>1</sub>点为纯B的熔点, C=1, P=2, F=C+1-P=0。

7、自催化反应中产物对反应起催化作用。例如, 反应  $A \rightarrow P$  的反应速率可表示为  $v = k[A][P]$ , 即反应速率正比于产物P的浓度。反应起始时通常会先由其它反应途径来生成一定量的产物P, 随后参与自催化反应。

(1) 对反应  $A \rightarrow P$  有  $v = k[A][P]$ , 反应起始时A和P的浓度分别为  $[A]_0$  和  $[P]_0$ , 试证明:

$$\frac{[P]}{[P]_0} = (b+1) \frac{\exp(kat)}{1+b\exp(kat)}$$

式中  $a = [A]_0 + [P]_0$ ,  $b = [P]_0 / [A]_0$ 。

(2) 计算反应速率最大时的反应物和产物浓度。(15分)

**解:** (1)  $v = d[P]/dt = k[A][P]$ , 物料守恒:  $[A] = [A]_0 + [P]_0 - [P] = a - [P]$

即  $d[P]/dt = k(a - [P])[P]$ , 移项:  $d[P] / (a - [P])[P] = k dt$ ;  $\{1/[P] + 1/(a - [P])\} d[P] / a = k dt$

积分:  $\ln\{[P](a - [P]_0) / [P]_0(a - [P])\} = kat$

即:  $[P] / [P]_0 = (a - [P])\exp(kat) / (a - [P]_0) = ([A]_0 + [P]_0 - [P])\exp(kat) / [A]_0 = (1 + b - [P]/[A]_0)\exp(kat)$

$$[P] / [P]_0 = (b+1)\exp(kat) / [1+b\exp(kat)]$$

(2)  $v = k(a - [P])[P] = ka[P] - k[P]^2$ , 最大速率时:  $dv/dt = ka d[P]/dt - 2k[P]d[P]/dt = 0$

因为  $d[P]/dt \neq 0$ , 故  $[P] = a/2$ ,  $[A] = a - [P] = a/2$

8、(1) 如下数据是273 K温度下CO在木炭表面的吸附。吸附过程符合Langmuir等温吸附模型, 计算吸附系数a。(a = k<sub>a</sub>/k<sub>d</sub>, k<sub>a</sub> 和 k<sub>d</sub> 分别为吸附和脱附速率常数)

$p / \text{kPa}$	26.7	80.0
$V / \text{cm}^3$	18.6	41.6

(2) 采用同样的木炭, 在不同温度下测量了吸附CO达到 $10 \text{ cm}^3$  (校正到101.325 kPa) 时对应的平衡压力, 测量结果如下。计算在此吸附量下的吸附焓。(15分)

$T / \text{K}$	200	250
$p / \text{kPa}$	4.00	9.85

解: (1) Langmuir等温吸附方程:  $V/V_\infty = ap/(1+ap)$ ,  $V = V_\infty ap/(1+ap)$

代入2组数据相比得:  $V_2/V_1 = (p_2/p_1)[(1+ap_1)/(1+ap_2)]$  即  $(V_2 p_1/V_1 p_2)(1+ap_2) = (1+ap_1)$

$$(41.6/18.6) \cdot (26.7/80.0) (1+80.0 \text{ kPa } a) = (1+26.7 \text{ kPa } a)$$

$$a = 0.00768 \text{ kPa}^{-1}$$

(2) 吸附过程:  $\text{CO(g)} + \text{木炭(s)} \rightarrow \text{木炭-CO(s)}$

在吸附体积(即吸附量)相同时, 过程相当于相变并且可近似为单种物质的相变, 吸附平衡压力与温度的关系类似克-克方程(适用: 蒸发或升华), 但吸附是冷凝或凝华(即其逆)过程。根据克-克方程有:

$$\Delta H_{\text{升华}} = RT_1 T_2 \ln(p_2/p_1)/(T_2 - T_1) = 8.315 \cdot 200 \cdot 250 \cdot \ln(9.85/4.00)/(250 - 200) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7493 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{a}} = -\Delta H_{\text{升华}} = -7493 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 二、简答题

9、1mol液态水在 $100^\circ\text{C}$ 、101.325kPa下等温向真空蒸发为 $100^\circ\text{C}$ 、101.325kPa的水蒸气, 该过程的 $\Delta G$ 是大于0、小于0、还是等于0? 能否用 $\Delta G$ 值判断过程的可逆性? 为什么? (8分)

答: 液态水最终变为同温同压且压力为对应温度的蒸汽压的水蒸气, 可设想为恒温恒压的可逆过程,  $\Delta G=0$ ; 但实际过程非恒压, 不能用 $\Delta G$ 判断过程方向, 应用 $\Delta S_{\text{隔离}}$ 。

10、解释肾为什么可以阻止血液中的糖分进入尿液。(7分)

答: 肾是一个半透膜, 仅允许水分子及尿素等小分子透过, 血糖分子较大, 难以透过。另外, 血糖的浓度较低, 化学势较小, 难以进入尿液中; 但当血糖浓度较高时, 化学势较高亦有可能进入尿液, 这就是糖尿病。

11、简要说明水蒸汽蒸馏的原理。(8分)

答: 水蒸汽蒸馏的原理是将不溶于水的有机物(含有水溶性杂质) 与水混合一起蒸馏, 然后将气相产物冷凝后分离出有机物的方法。由于其沸点低于水的沸点, 可防止避免有机物的分解, 有可提纯有机物。

12、简述Tyndall现象。(7分)

答: Tyndall现象是胶体对光的散射现象。当光通过胶体时, 在垂直于光线的一侧使用显微镜可观察到胶体溶液呈现许多亮点。天空或海水呈蓝色就是太阳光散射引起的。