

629

## 华南理工大学 2009 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(请在答题纸上做答, 试卷上做答无效, 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

**说明:** 本年理科类试题难度基本合适, 计算题第 3 和第 7 题部分内容稍微有些偏, 特别是第 7 题适当修改后更为明确。葛老师已对试题作了少量规范化处理并完成解答, 未参考答案。因此可能有不妥之处, 欢迎用电子邮件告知, 谢谢!

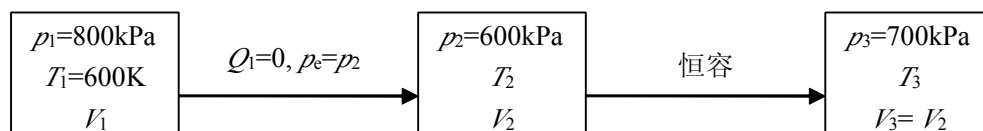
更多信息请看主页: [www.huacai.net](http://www.huacai.net)

葛华才老师, 邮箱: [ge1963@126.com](mailto:ge1963@126.com)

### 一、计算题

1、4 mol 某理想气体由始态(600 K, 800 kPa)经绝热、反抗 600 kPa 外压膨胀到平衡态, 再等容加热到系统压力上升到 700 kPa。试求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 。已知  $S_m(600\text{K}, 800\text{ kPa})=100\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_{V,m}=12.47\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(16分)

解: 过程变化如下



绝热恒外压过程:  $\Delta U=Q+W$ ,  $nC_{V,m}(T_2-T_1)=0-p_2(V_2-V_1)=-nRT_2+p_2V_1=-nRT_2+nRT_1p_2/p_1$

$$T_2 = T_1(C_{V,m}+R p_2/p_1)/(C_{V,m}+R)$$

$$=[600 \times (12.47+8.315 \times 600/800)/(12.47+8.315)]\text{ K} = 540.0\text{ K}$$

$$T_3 = T_2(p_3/p_2)=540.0\text{ K} \times (700/600)=630.0\text{ K}$$

故有

$$Q=Q_1+Q_2=Q_2=nC_{V,m}(T_3-T_2)=4 \times 12.47 \times (630.0-540.0)\text{ J}=4489\text{ J}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_3-T_1)=4 \times 12.47 \times (630.0-600)\text{ J}=1496\text{ J}$$

$$W=\Delta U-Q=(1496-4489)\text{ J}=-2993\text{ J}$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_3-T_1)=4 \times (12.47+8.315) \times (630.0-600)\text{ J}=2494\text{ J}$$

$$\Delta S=nR\ln(p_1/p_3)+nC_{p,m}\ln(T_3/T_1)$$

$$=[4 \times 8.315 \times \ln(800/700)+4 \times (12.47+8.315) \times \ln(630.0/600)]\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}=8.498\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G=\Delta H-\Delta TS=\Delta H-T_3(S_1+\Delta S)+T_1S_1=[2494-630.0 \times (100+8.498)+600 \times 100]\text{ J}$$

$$=-5.860\text{kJ s}$$

2、已知298K时的数据如下

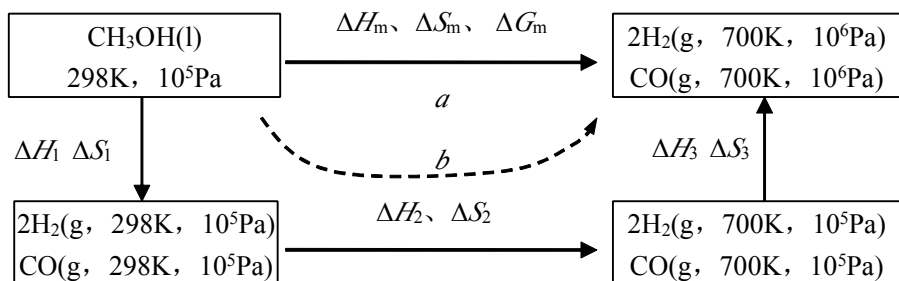
物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.66	126.8	
$\text{H}_2(\text{g})$		130.68	28.82
$\text{CO}(\text{g})$	-110.53	197.67	29.14

假设热容与温度无关,  $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 为理想气体, 计算下述反应的 $\Delta H_m$ 、 $\Delta S_m$ 、 $\Delta G_m$ 。



**说明:** 此题为葛华才等编的教材p91的18题。

**解:** 反应始终态的温度和压力均不同, 需拟出计算途径, 设  $T_2 = 700\text{K}$ ,  $T_1 = 298\text{K}$ 。



$$(1) \quad \Delta H_1 = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}) = (-110.53 + 0 + 238.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 128.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= [2C_{p,m}(\text{H}_2) + C_{p,m}(\text{CO})](T_2 - T_1) = (2 \times 28.82 + 29.14) \times (700 - 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 34.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第3步为理想气体恒温过程,  $\Delta H_3 = 0$

$$\Delta H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (128.13 + 34.89 + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 163.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta S_1 = 2S^\ominus(\text{H}_2, 298\text{K}) + S^\ominus(\text{CO}, 298\text{K}) - S^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, 298\text{K})$$

$$= (2 \times 130.68 + 197.67 - 126.8) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 332.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第2步为理想气体恒压过程, 熵变  $\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1)$

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= [2C_{p,m}(\text{H}_2) + C_{p,m}(\text{CO})] \ln(T_2/T_1) = (2 \times 28.82 + 29.14) \times \ln(700/298) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 74.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第3步理想气体恒温变压过程, 熵变  $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2)$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= [n(\text{H}_2) + n(\text{O}_2)] R \ln(p_1/p_2) = (2+1) \times 8.315 \times \ln(10^5/10^6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -57.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (332.23 + 74.11 - 57.44) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 348.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = \Delta H_m - (T_2 S_2 - T_1 S_1), \text{ 其中}$$

$$T_1 S_1 = T_1 S^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298\text{K}) = 298\text{K} \times 126.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_2 S_2 = T_2 (S_1 + \Delta S_m) = 700 \times (126.8 + 348.9) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 333.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = [163.02 - (333.00 - 37.79)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -132.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过程非恒温恒压, 不能用  $\Delta G$  判断方向。

3、在 25℃ 时测定丙酮的摩尔分数为 0.1 的水溶液蒸气压, 测得和溶液平衡的气相中水的分压为 3.026 kPa, 丙酮的分压为 1.7599 kPa。在相同温度下, 水和丙酮的饱和蒸气压分别为 3.173 kPa 和 2.9064 kPa, 丙酮的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  为 30.53 kJ·mol<sup>-1</sup>。

(1) 求此溶液中各组分的活度因子;

(2) 计算 25℃ 时, 9mol 水和 1mol 丙酮混合时的吉布斯自由能变, 并与制成理想溶液的值作比较;

(3) 求此溶液 27℃ 时的丙酮分压, 设活度因子不随温度改变。(15分)

解: 思想: 由理想变成实际时相关公式由浓度( $x, b, c$ )变成活度即可进行相关计算。

(1) 根据拉乌尔定律,  $p_A = p_A^* \alpha_A = p_A^* \gamma_A x_A$ , 得

$$\gamma_{\text{丙酮}} = p_{\text{丙酮}} / p_{\text{丙酮}}^* x_{\text{丙酮}} = 1.7599 / (2.9064 \times 0.1) = 6.055$$

$$\gamma_{\text{水}} = p_{\text{水}} / p_{\text{水}}^* x_{\text{水}} = 3.026 / (3.173 \times 0.9) = 1.060$$

$$(2) \alpha_{\text{水}} = p_{\text{水}} / p_{\text{水}}^* = 3.026 / 3.173 = 0.9537$$

$$\alpha_{\text{丙酮}} = p_{\text{丙酮}} / p_{\text{丙酮}}^* = 1.7599 / 2.9064 = 0.6055$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT(n_{\text{水}} \ln \alpha_{\text{水}} + n_{\text{丙酮}} \ln \alpha_{\text{丙酮}}) = 8.315 \times 298.15 \times (9 \times \ln 0.9537 + 1 \times \ln 0.6055) \text{ J} = -2302 \text{ J}$$

$$\text{理想值: } \Delta_{\text{mix}} G = RT(n_{\text{水}} \ln x_{\text{水}} + n_{\text{丙酮}} \ln x_{\text{丙酮}}) = 8.315 \times 298.15 \times (9 \times \ln 0.9 + 1 \times \ln 0.1) \text{ J} = -8059 \text{ J}$$

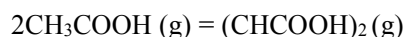
(3) 根据克-克方程求 27℃ 时的丙酮蒸汽压:

$$p^*(\text{丙酮}) = 2.9064 \text{ kPa} \times \exp((-30530 / 8.315) \times (-2) / (298.15 \times 300.15)) = 3.155 \text{ kPa}$$

溶液的蒸汽分压

$$p(\text{丙酮}) = p^*(\text{丙酮}) \alpha_{\text{丙酮}} = 3.155 \text{ kPa} \times 0.6055 = 1.910 \text{ kPa}$$

4、醋酸分子在气相发生部分缔合, 反应如下:



在 100 kPa 下, 测得 398K 和 438K 醋酸的转化率分别为 0.671, 0.380, 计算上述缔合反应热和 438K 时的吉布斯自由能变。(15分)

解:  $2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) = (\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{g})$

$$2(1-a) \text{ mol} \quad a \text{ mol} \quad n_{\text{总}} = (2-a) \text{ mol}$$

$$T_1 = 398 \text{ K 时, } K^\ominus = [a / (2-a)] [2(1-a) / (2-a)]^{-2} = a(2-a) / 4(1-a)^2 = 0.671 \times 1.329 / (4 \times 0.329^2) = 2.060$$

$$T_2 = 438 \text{ K 时, } K^\ominus = a(2-a) / 4(1-a)^2 = 0.380 \times 1.620 / (4 \times 0.620^2) = 0.4004$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = [8.315 \times 398 \times 438 \times \ln(0.4004 / 2.060) / 40] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -59.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(438\text{K}) = -RT_2 \ln K_2^\ominus = -(8.315 \times 438 \times \ln 0.4004) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.333 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5、25℃时，电池  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})|\text{H}_2\text{S} \text{ 水溶液}(\text{aq}, \alpha=1)|\text{O}_2(\text{g}, p=1.5 \times 10^5 \text{ Pa})|\text{Pt}$  的标准电动势为 1.92 V。

- (1) 写出该电池的电极及电池反应；
- (2) 计算 25℃ 时电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ；
- (3) 计算 25℃ 时电池的电动势；
- (4) 已知电极  $\text{Ag}^+|\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt}$  的标准电极电势分别为 0.799 V，1.23 V；求 25℃ 时反应  $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  的标准平衡常数。（16 分）

解：(1) 电池反应：  $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\alpha=1) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

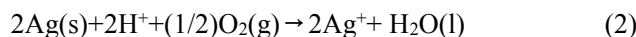
正极：  $2\text{H}^+ + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

负极：  $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^-$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times 1.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -370.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) E = E^\ominus - \frac{0.05916\text{V}}{z} \lg \left\{ \frac{1}{a(\text{H}_2\text{S})[p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}} \right\} = 1.92\text{V} - 0.02958\text{V} \times \lg \{1/(1 \times 1.5^{1/2})\} \\ = 1.9226\text{V}$$

(4) 将电池反应(1)与待求反应  $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  相减得：



设计成电池，负极：  $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ ； 正极：  $2\text{H}^+ + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

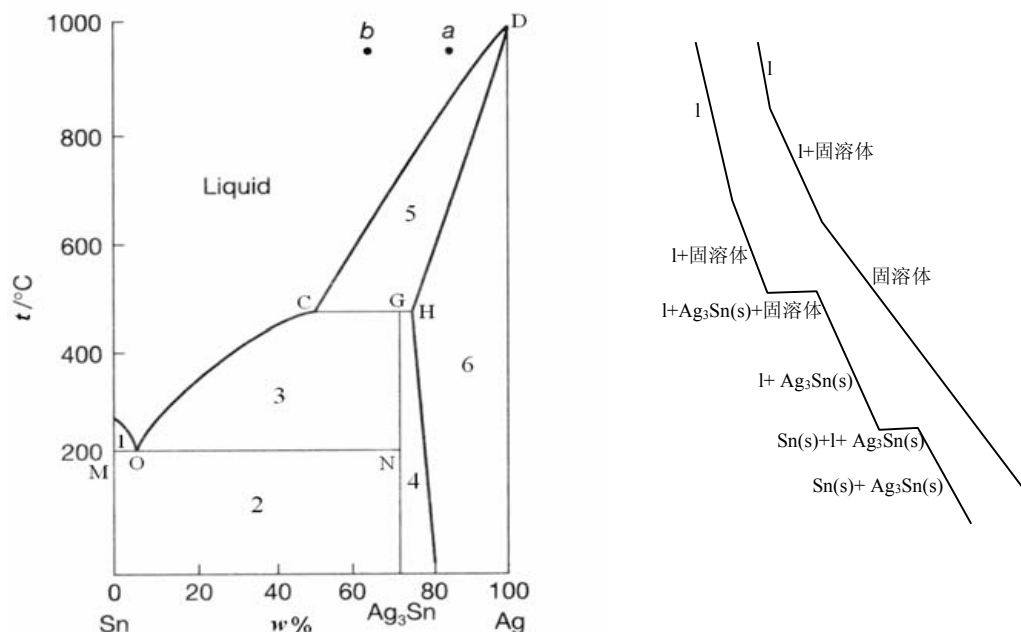
$$\text{反应的 } \Delta_r G_m^\ominus(2) = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times (1.23 - 0.799) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -83.183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{待求反应 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) = (-370.56 + 83.183) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -287.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(287380 / (8.315 \times 298.15)) = 2.206 \times 10^{50}$$

6、银(Ag)和锡(Sn)构成的二元金属相图如下图所示，已知Ag和Sn的摩尔质量分别为108, 118.7 g·mol<sup>-1</sup>。根据相图请回答下列问题：

- (1) 标出各区的相态；
- (2) 指出三相平衡线并写出对应的三相平衡式(冷却过程)；
- (3) 绘出组成为a和b熔融液冷却至室温对应的冷却曲线，并标明相变过程；
- (4) D点对应的组分数和条件自由度数；
- (5) 在什么条件下，熔融液冷却可完全得到纯Ag<sub>3</sub>Sn(s)化合物？（16分）



解: (1) 1: Sn(s)+l; 2: Sn(s)+Ag<sub>3</sub>Sn(s); 3: l+Ag<sub>3</sub>Sn(s); 4: Ag<sub>3</sub>Sn(s)+固溶体;  
5: l+固溶体; 6: 固溶体。

(2) CGH: l+固溶体 → Ag<sub>3</sub>Sn(s); MON: l → Sn(s)+Ag<sub>3</sub>Sn(s)

(3) 见图。

(4) 点D为Ag(s)的熔点,  $C=1; F=C+1-P=1+1-2=0$

(5) 在3区。

7、反应  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  在偏离平衡后会发生弛豫回到平衡态。实验

测得在298K温度下, 弛豫时间  $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}([\text{H}^+]_{\text{eq}} + [\text{OH}^-]_{\text{eq}})} = 37 \times 10^{-5} \text{s}$ , 式中  $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$  和  $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$  为

平衡浓度, 且  $\text{p}K_w = 14.01$ 。已知此反应的正反应为一级反应, 而逆反应为二级反应, 平衡时水的浓度为  $55.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算反应的正、逆向反应速率常数  $k_1$  和  $k_{-1}$ 。(10分)

说明: 本题反应原写为  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ , 意义不明确。改写后应该很简单。

解: 反应的平衡常数

$$K = k_1/k_{-1} = [\text{H}]_{\text{eq}}[\text{OH}]_{\text{eq}}/[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = K_w/[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 10^{-14.01}/55.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.799 \times 10^{-16} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

水为中性,  $[\text{H}]_{\text{eq}} = [\text{OH}]_{\text{eq}} = K_w^{1/2} = 10^{-14.01/2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9.886 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{与 } \tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}([\text{H}^+]_{\text{eq}} + [\text{OH}^-]_{\text{eq}})} = \frac{1}{k_{-1}(K + 2[\text{H}^+]_{\text{eq}})} = 37 \times 10^{-5} \text{s}$$

联合解得

$$k_{-1} = 1/((1.799 \times 10^{-16} + 2 \times 9.886 \times 10^{-8}) \times 37 \times 10^{-5}) = 1.37 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_1 = Kk_2 = 1.799 \times 10^{-16} \times 1.367 \times 10^{10} = 2.46 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

8、Szyszkowski将含有机物的稀水溶液表面张力表示为下式:

$$\gamma = \gamma_0 - (RT\omega)\ln(1+kc)$$

这里 $\gamma_0$ 为溶剂水的表面张力, 在298K下为72 mN·m<sup>-1</sup>,  $c$ 为溶质的摩尔浓度 (mol·dm<sup>-3</sup>),  $k$ 为有机化合物的特性常数。对正戊醇,  $k = 24 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\omega = 2.25 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求298K下:

- (1) 当 $c = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时正戊醇的表面过剩;
- (2) 当正戊醇浓度足够高, 达到饱和吸附时的表面过剩;
- (3) 饱和和吸附时, 吸附于表面上正戊醇分子的截面积。(16分)

解: (1)  $\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc = -(c/RT)(-RT\omega)k/(1+kc) = kc\omega/(1+kc)$

$$= \{24 \times 0.08 / [2.25 \times 10^5 \times (1 + 24 \times 0.08)]\} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 2.922 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(2)  $c \gg 1$ 时,  $kc \gg 1$ ,  $\Gamma_\infty = kc\omega/(1+kc) = 1/\omega = \{1/(2.25 \times 10^5)\} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 4.444 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

(3)  $A_s = 1/L\Gamma_\infty = \{1/(6.022 \times 10^{23} \times 4.444 \times 10^{-6})\} \text{ m}^2 = 3.73710^{-19} \text{ m}^2$

## 二、简答题

9、请用学到的热力学知识解释: 有些在常温常压下不可能进行的反应, 在高温下却可以进行。(8分)

答: 恒温恒压时  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S > 0$ , 反应不能进行。升高温度后, 若 $\Delta_r C_{p,m} > 0$ , 则 $\Delta_r H$ 和 $T\Delta_r S$ 均增大, 但有可能 $\Delta_r H < T\Delta_r S$ ,  $\Delta_r G < 0$ , 使反应能够进行。

11、请简要叙述法拉第(Faraday M.)定律并写出其数学表达式。(7分)

答: 法拉第定律: 电极反应的量  $n$  与通过电极的电荷量  $Q$  成正比。

若电极反应为:  $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$

法拉第定律的数学表达式为:  $n = Q/zF$

10、解释产生渗透压的本质原因。简述反渗透和渗透压测定的主要应用有那些。(8分)

答: 纯溶剂的化学势 $\mu_A^*$ 大于溶液中溶剂的化学势 $\mu_A$ 是产生渗透压的本质原因。渗透压可用于测定大分子的分子量; 反渗透可用于溶液中溶剂分子的分离, 如海水淡化和废水处理等。

12、简述溶胶的聚沉, 并列举几个可引发溶胶聚沉的因素。(7分)

解: 溶胶是热力学不稳定系统。溶胶的胶粒带有电荷, 加入少量电解质可以使溶胶稳定存在, 但若加入过量的电解质和少量的高分子化合物均可使溶胶发生沉淀, 即聚沉现象。