

629

华南理工大学

2008 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 无机化学 分析化学 有机化学 物理化学

说明: 本年理科类《物理化学》试题,总共 12 题,除主体为计算题外,另有多道问答题。240 多位参考同学的平均成绩大约 100 分,应该比前 2 年容易了不少。

特别提醒: 考试时个别同学把答案做在试卷上,因改卷时只有答题部分,无试卷,所以做在试卷上的答案是无效的!

试题已作规范化处理。答案由葛华才老师完成,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葛华才老师, 邮箱: ge1963@126.com

一、计算题

1. 1 mol 理想气体由始态(273K, p^\ominus) 反抗 $p^\ominus/2$ 的外压绝热膨胀到达终态(T_2 , $p^\ominus/2$)。试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知 $S_m^\ominus(273K) = 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{V,m} = 12.47 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: 恒外压绝热过程 $Q=0$,

有 $\Delta U=W$, 即 $nC_{V,m}(T_2-T_1) = -p_2(V_2-V_1) = -p_2V_2 + p_1V_1/2 = -nRT_2 + nRT_1/2$

得 $T_2 = T_1 (C_{V,m} + R/2) / (C_{V,m} + R) = 273K \times (12.47 + 8.315/2) / (12.47 + 8.315) = 218.39K$

故 $W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2-T_1) = [1 \times 12.47 \times (218.39 - 273)] \text{ J} = -681.0 \text{ J}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2-T_1) = [1 \times (12.47 + 8.315) \times (218.39 - 273)] \text{ J} = -1135 \text{ J}$

$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) = [1 \times 20.785 \times \ln(218.39/273) + 1 \times 8.315 \times \ln(2)] \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = 1.125 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta TS = \Delta H - T_2 S_2 + T_1 S_1 = [-1135 - 218.39 \times (100 + 1.125) + 273 \times 100] \text{ J} = 4080 \text{ J}$

其中 $S_2 = S_1 + \Delta S$, $S_1 = n S_m^\ominus(273K) = 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

2. 苯的正常沸点为 353K, 摩尔汽化焓为 $30.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 现将 353K, 100kPa 下的 1mol 液态苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸汽(设为理想气体)。

(1) 计算该过程的 Q 、 W 、 ΔG 、 ΔS 和环境的熵变;

(2) 可以使用何种判据判断过程的性质。(15 分)

解: (1) 真空蒸发 $W=0$ 。

正常沸点近似为 100kPa 下的沸点,处理比较简单。本过程虽然为非平衡过程,但始终态压力相同且可认为 353K 时的平衡压力,根据状态函数与过程无关的特点,故有 $\Delta H = 30.77\text{kJ}$

$$\Delta S = \Delta H/T = 30770\text{J}/353\text{K} = 87.18\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta pV \approx \Delta H - RTn(\text{g}) = (30.77 - 8.315 \times 0.353)\text{kJ} = 27.83\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U + W = 27.83\text{kJ}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q/T = -27830\text{J}/353\text{K} = -78.84\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

正常沸点取准确值 101.325kPa 时,设计 353K 下的相变路径如右:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\approx (0 + 30.77 + 0)\text{kJ} = 30.77\text{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\approx (0 + 30770/353 + 1 \times 8.315 \times \ln(101.325/100))\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 87.28\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (30770 - 353 \times 87.28)\text{J} = -39.8\text{J}$$

ΔU 和 Q 同前。

若采用前面的近似计算,亦可认为基本对!

(2) 非恒温恒压过程,一般使用 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S = (87.18 - 78.84)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 8.34\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$, 判断过程为自发。

3. 设正戊烷和异戊烷形成理想液态混合物,气相为理想气体。298.15K 时,气态正戊烷和异戊烷的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-194.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-200.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,液体的饱和蒸气压分别为 67.58 kPa 和 87.54 kPa。计算在标准压力, 25℃ 时异构化反应: 正戊烷 = 异戊烷,在气相中的标准平衡常数 K^\ominus 和在 1mol 液相中两者物质的量。(15 分)

解: 25℃ 时气相与液相反应的状态变化如下图。

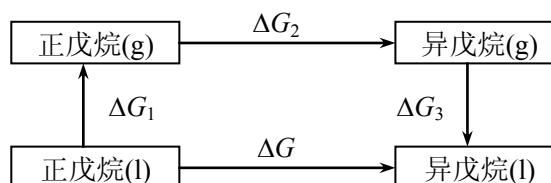
对气相反应,

$$\Delta G_2^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus$$

$$= (-200.8 + 194.4)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_2^\ominus = \exp(6400/(8.315 \times 298.15))$$

$$= 13.22$$



对于液相反应有 $\Delta G^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus + \Delta G_3^\ominus$

其中纯液态物质的汽化可作为反应平衡处理,其标准平衡常数与饱和蒸汽有关,即

$$K_1^\ominus = p^*(\text{正戊烷})/p^\ominus, \quad K_3^\ominus = p^\ominus/p^*(\text{异戊烷})$$

所以液相反应的平衡常数

$$K^{\ominus} = K_1^{\ominus} K_2^{\ominus} K_3^{\ominus} = K_2^{\ominus} p^*(\text{正戊烷}) / p^*(\text{异戊烷}) = 13.22 \times 67.58 / 87.54 = 10.21$$

设 1mol 液相中正戊烷物质的量为 n , 则有 $K^{\ominus} = (1\text{mol} - n)/n$

得 $n = 1\text{mol} / (1 + K^{\ominus}) = 1\text{mol} / (1 + 10.21) = 0.08921\text{ mol}$

异戊烷的量 = $1\text{mol} - 0.08921\text{ mol} = 0.91079\text{ mol}$

4. 12.2g 苯甲酸溶于 100g 乙醇后, 使乙醇的沸点升 1.13K, 若将 12.2g 苯甲酸溶于 100g 苯后, 则使苯的沸点升高 1.36K, 计算苯甲酸在两种溶剂中的摩尔质量。计算结果说明什么问题? 已知乙醇和苯的沸点升高常数分别为 1.23 和 $2.62\text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$, 苯甲酸的摩尔质量为 $122\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: $\Delta T_b = K_b(m_B/M_B m_A)$, 苯甲酸

在乙醇中有 $M_B = K_b m_B / (\Delta T_b m_A) = 1.23 \times 12.2 / (1.13 \times 0.1) = 132.8\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

在苯中有 $M_B = K_b m_B / (\Delta T_b m_A) = 2.62 \times 12.2 / (1.36 \times 0.1) = 235.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

计算结果表明, 苯甲酸在乙醇中主要以单体存在, 在苯中主要以二聚体存在。

5. 下表给出金属 A、B 熔体冷却曲线的转折温度和平台温度。

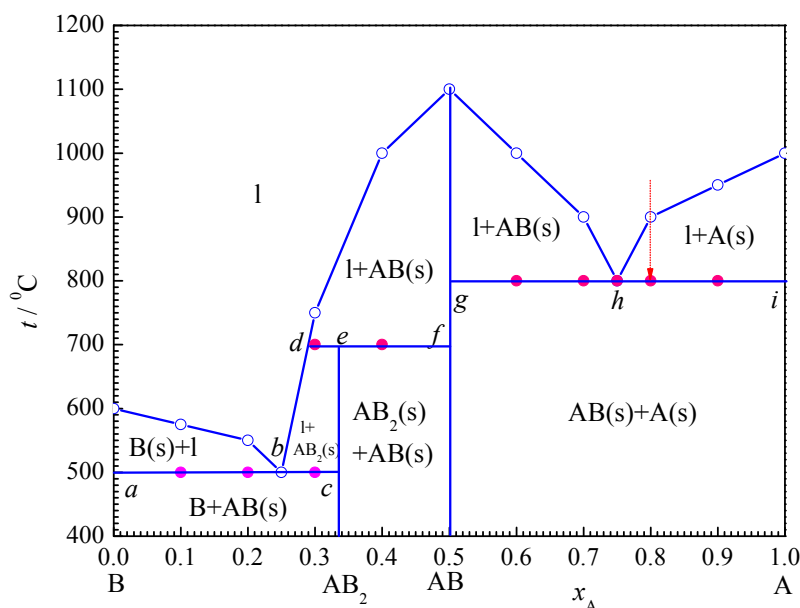
摩尔分数 x_A	1	0.9	0.8	0.75	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
转折温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	950	900	—	900	1000	—	1000	750	550	575	—
平台温度/ $^{\circ}\text{C}$	1000	800	800	800	800	800	1100	700	700	—	—	600
平台温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	—	—	—	—	—	—	—	500	500	500	—

(1) 请据此画出相图, 标出各区之相态(各组分固态彼此完全不互溶)。

(2) $x_A = 0.8$ 的熔融液 1 摩尔, 从 950°C 冷却至 800°C , 理论上可得纯 A 为多少? (15 分)

分析: 本题相图有一定难度! 基本技巧是: 根据题目给出 $t \sim x_A$ 数据绘出坐标图, 然后依次将转折温度点和平台温度点绘制在图上。根据平台数据(红色)点可知, 系统应有三条水平三相线, 因此系统应形成 $3-1=2$ 个化合物(即形成化合物的数目 = 三相线数 - 1), 其中两条临近三相线间应有 1 个化合物, 即三相线 def 与 ghi 之间有一个化合物, 而 $x_A=0.5$ 时只有一个相变点且在此两线之间, 可知为 1 个化合物的组成, 即为稳定化合物 AB; 三相线 abc 和 def 间亦有一化合物, 根据 $x_A=0.3$ 时有 2 个平台温度而 $x_A=0.4$ 时仅有 1 个平台温度, 可知组成在 $0.3 \sim 0.4$ 之间, 应该是 0.3333 , 即为 AB_2 且是不稳定化合物(同一组成时出现 2 个平台温度的情形)。确定化合物组成后, 画出组成线 AB_2 和 AB , 同时可绘出三相线 abc 和 ghi 。根据转折温度和纯物质两相点(蓝色点)绘出上部曲线, 其中点 b 根据曲线趋势所确定, 最后可绘三相线 def 。

解: (1) 相图及各相区相态如下:



(2) 根据杠杆规则有: $(1-0.8)n_A=(0.8-0.75)(1\text{mol}-n_A)$

得 $n_A=0.05\text{ mol}/0.25=0.2\text{ mol}$

6. 在 298 K 时有电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HI}(b) | \text{AuI}(\text{s}) | \text{Au}(\text{s})$

已知当 HI 浓度 $b=1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均活度系数 γ_\pm 可视为 1) 时, 电动势 $E=0.97\text{ V}$; 当 $b=3.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, $E=0.41\text{ V}$. $E^\ominus\{\text{Au}^+|\text{Au}(\text{s})\}=1.68\text{ V}$.

(1) 请写出上述电池的电极反应和电池反应;

(2) 求 HI 溶液浓度为 $3.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的平均活度系数 γ_\pm ;

(3) 计算 $\text{AuI}(\text{s})$ 的溶度积 K_{sp} . (15 分)

解: (1) 正极反应: $\text{AuI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s}) + \Gamma(b)$

负极反应: $\text{H}_2(p^\ominus) \rightarrow 2\text{H}^+(b) + 2\text{e}^-$

电池反应: $\text{H}_2(p^\ominus) + 2\text{AuI}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Au}(\text{s}) + 2\text{HI}(b)$

(2) $E=E^\ominus-(RT/2F)\ln\{a(\text{HI})^2/[p(\text{H}_2)/p^\ominus]\}=E^\ominus\{\text{AuI}(\text{s})|\text{Au}(\text{s})\}-(RT/F)\ln a(\text{HI})$

$a(\text{HI})=a_\pm^2=(\gamma_\pm b_\pm/b^\ominus)^2=(\gamma_\pm b/b^\ominus)^2$, 代入上式得 $E=E^\ominus\{\text{AuI}(\text{s})|\text{Au}(\text{s})\}-(2RT/F)\ln(\gamma_\pm b/b^\ominus)$

当 $b=1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\gamma_\pm=1$, 可得

$E^\ominus\{\text{AuI}(\text{s})|\text{Au}(\text{s})\}=E+(2RT/F)\ln(\gamma_\pm b/b^\ominus)=[0.97+(2\times 8.315\times 298/96500)\times \ln(1\times 1\times 10^{-4})]\text{V}=0.4970\text{V}$

当 $b=3.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 $E=0.41\text{ V}$, 有

$$0.41=0.4970-(2\times 8.315\times 298/96500)\times \ln(3\gamma_\pm)$$

故 $\gamma_{\pm}=1.8139$

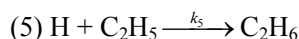
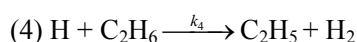
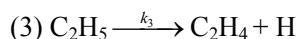
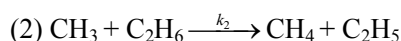
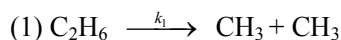
(3) AuI(s)的溶解反应: $\text{AuI(s)} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{I}^-$ 设计成电池时

正极: $\text{AuI(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Au(s)} + \text{I}^-$; 负极: $\text{Au(s)} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$

电动势 $E^{\ominus} = E^{\ominus}\{\text{AuI(s)}|\text{Au(s)}\} - E^{\ominus}\{\text{Au}^+|\text{Au(s)}\} = 0.4970\text{V} - 1.68\text{V} = -1.183\text{V}$

所以有 $K_{\text{sp}} = \exp(zFE^{\ominus}/RT) = \exp(1 \times 96500 \times (-1.183)/(8.315 \times 298)) = 9.803 \times 10^{-21}$

7. Pease 于 1928 年提出了如下乙烷的自由基分解机理:



(1) 根据此机理推导分解过程中甲烷的生成速率和反应级数。

(2) 根据此机理推导分解过程中乙烯的生成速率和反应级数。(15 分)

解: (1) 甲烷的生成速率为 $\nu(\text{CH}_4) = k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3]$

需求 $[\text{CH}_3]$, 用稳态近似法处理:

$$\nu(\text{CH}_3) = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3] = 0 \quad \text{即} \quad k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3] = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] \quad (\text{a})$$

故 $\nu(\text{CH}_4) = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6]$

反应级数为 1。

(2) 乙烯的生成速率为 $\nu(\text{C}_2\text{H}_4) = k_3[\text{C}_2\text{H}_5]$

用稳态近似法处理:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5) = k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5] + k_4[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}] = 0 \quad (\text{b})$$

$$\nu(\text{H}) = k_3[\text{C}_2\text{H}_5] - k_4[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}] = 0 \quad (\text{c})$$

式(a)-(b)-(c)得: $[\text{H}] = k_1[\text{C}_2\text{H}_6]/(k_5[\text{C}_2\text{H}_5])$

代入式(c) 得 $k_3[\text{C}_2\text{H}_5]^2 - k_1[\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{H}_5] - k_1k_4[\text{C}_2\text{H}_6]^2/k_5 = 0$

得 $[\text{C}_2\text{H}_5] = \{k_1 + (k_1^2 + 4k_1k_3k_4/k_5)^{1/2}\} [\text{C}_2\text{H}_6]/2k_3$

故 $\nu(\text{C}_2\text{H}_4) = k_3[\text{C}_2\text{H}_5] = \{k_1 + (k_1^2 + 4k_1k_3k_4/k_5)^{1/2}\} [\text{C}_2\text{H}_6]/2$

即为 1 级。

8. 在低层和中层大气中发现有硫酸气溶胶的存在。气溶胶的组成随局部区域的条件变化而变化, 包括水蒸气浓度、温度、气溶胶的密度和表面张力等。实验测得 280K 下纯水和质量分数为 0.503 的硫酸溶液的表面张力为 (Myhre, et al, J Chem Eng Data, 43, 617-622, 1998):

硫酸质量分数	表面张力(J·m ⁻²)
0.000	0.07463
0.503	0.07728

(1) 分别计算直径10nm, 由纯水组成的气溶胶和由质量分数为0.503硫酸溶液组成的气溶胶的饱和

蒸汽压。已知280K时平液面水的饱和蒸气压为1.002 kPa, 硫酸溶液的饱和水蒸气压遵循拉乌尔定律, 假设硫酸溶液中水的偏摩尔体积等于纯水的摩尔体积, 水的密度为999.9 kg·m⁻³。

(2) 根据上面的计算, 简述气溶胶中含硫酸时对气溶胶尺寸增长的影响。(15分)

解: (1) 根据开尔文公式计算微小纯水液滴(气溶胶)的蒸气压, $RT\ln(p_r/p^*)=2\gamma M/r\rho$

$$\text{即 } p_r = p^* \exp(2\gamma M/r\rho RT) = 1.002 \text{ kPa} \times \exp(2 \times 0.07463 \times 0.01802 / (5 \times 10^{-9} \times 999.9 \times 8.315 \times 280)) \\ = 1.262 \text{ kPa}$$

因题目未提供纯硫酸的饱和蒸气压, 可近似认为该温下不挥发, 根据拉乌尔定律, 质量分数为0.503 硫酸溶液的饱和蒸气压即为水蒸气的贡献, 有

$$p = p^* x(\text{H}_2\text{O}) = 1.002 \text{ kPa} \times (0.497/18.02) / ((0.497/18.02) + (0.503/98.07)) = 0.8449 \text{ kPa}$$

因此, 质量分数为0.503 硫酸溶液组成的气溶胶的饱和蒸气压

$$p_r = p \exp(2\gamma M/r\rho RT) = 0.8449 \text{ kPa} \times \exp(2 \times 0.07728 \times 0.01802 / (5 \times 10^{-9} \times 999.9 \times 8.315 \times 280)) \\ = 1.073 \text{ kPa}$$

(2) 由于蒸气压越小, 液体越不易挥发而变得越稳定。根据上述计算结果, 同样大小的气溶胶, 硫酸水溶液气溶胶的蒸气压比纯水气溶胶小, 即含硫酸的水溶液气溶胶更稳定, 故容易形成尺寸更大的气溶胶。

二、简答题:

9. 某气体在某温度恒温可逆膨胀过程中, 服从状态方程 $pV=n(AT+BT^{1/2})$, 其中 A 、 B 为常数。其可逆功的表达式如何? (7分)

解: $W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = \int_{V_1}^{V_2} -n(AT+BT^{1/2})dV/V = -n(AT+BT^{1/2})\ln(V_2/V_1)$

说明: 本题是比较简单的1道题。

10. 对于反应 $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 有人说是气体分子数增加的反应, 反应向右进行时, 压力要增大。试问能否用 $\Delta_r G_m$ 来判断反应的方向?

若该反应在 673K 达到平衡, 已知 $\Delta_r H_m$ 为 133.5 kJ·mol⁻¹。问在下列条件变化时, 对平衡有何影响?

(1) 升高温度; (2) 增加水蒸气的分压; (3) 增加总压; (4) 加入氮气。(8分)

解: 该反应为气体分子数增加的反应, 反应向右进行时, 压力要增大的情况是指恒温恒容即封闭容器中的反应, 不能用 $\Delta_r G_m$ 来判断反应的方向。恒容时

- (1) 反应吸热, 升高温度有利于正反应。
- (2) 增加水蒸气的分压相当于提高反应物的浓度, 有利于正反应。
- (3) 增加总压有利于正反应。
- (4) 加入氮气相当于降低总压, 不利于正反应。

若是恒总压过程, 则(3)不利用正反应, (4) 有利于正反应。

11. A 和水可以形成 $\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{A} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{A} \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物, 请回答下列问题:

(1) 在常压下,该系统共存的相数最多为多少?

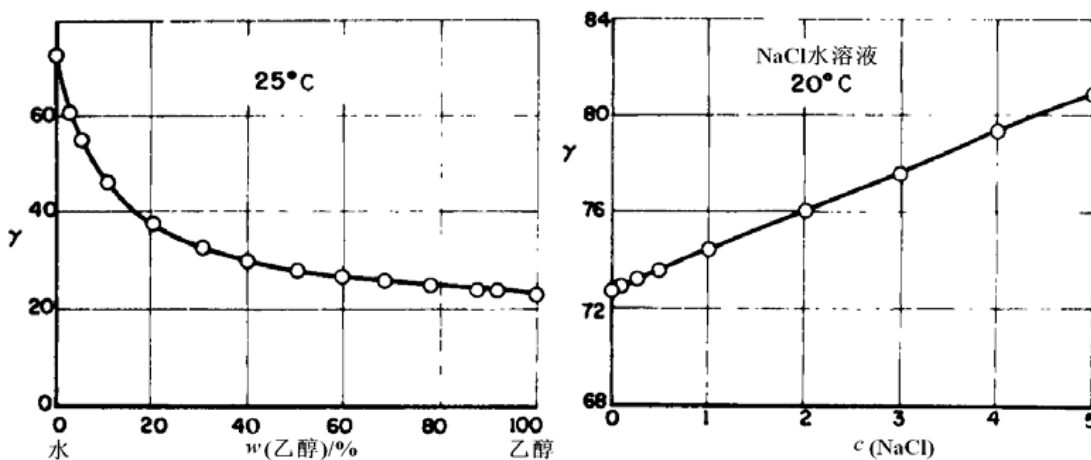
(2) 在常压下,将 $A(s)$ 投入到水溶液中,待达三相平衡时,一相是 A 的水溶液,一相是 $A(s)$,则另一相应是何物相? (8分)

解: 属二组分系统, $C=2$, 常压下的相律 $F=C+1-P=3-P$

(1) $F=0$ 时系统共存相数最大,即 $P=3$

(2) 根据相图可知,另一相是含水量最少的水合物,即 $A \cdot H_2O(s)$ 。

12. 下图分别为水-乙醇混合液和 $NaCl$ 水溶液的表面张力随浓度的变化曲线。试从分子间相互作用的角度,分析这两个液相的表面张力的变化趋势,并简要说明乙醇和 $NaCl$ 的表面过剩。(7分)



解: 乙醇分子的极性比水小,当乙醇加入水中时,乙醇分子与水的相互作用力小于水之间的相互作用力,因此乙醇水溶液呈现出表面张力随乙醇的浓度的增加而下降,并且使乙醇趋于在表面富集,即处于表面的浓度高于水溶液本体的浓度,表明过剩为正,即正吸附。

$NaCl$ 为离子型化合物,与水的相互作用力远大于水之间的相互作用力,因此加入水中时呈现出表面张力随浓度的增加而增加,并且使 $NaCl$ 趋于进入水溶液本体,即处于表面的浓度小于水溶液本体的浓度,表明过剩为负,即负吸附。