

629

华南理工大学 2010 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: 本套题有一定的综合。第 3 和 8 题有些偏。第 2 题的条件不够严格。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葛华才老师的邮箱: ge1963@126.com

1. 1 mol 理想气体依 $pV^2 = C$ (C 为常数) 从 100 kPa, 47.64 dm³ 可逆膨胀到 57.72 dm³, 求该过程的 ΔH 、 ΔU 、 Q 、 W 。已知 $C_{V,m} = 20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: $p_2 = p_1 V_1^2 / V_2^2 = 100 \text{ kPa} \cdot (47.64 / 57.72)^2 = 68.12 \text{ kPa}$

$$T_1 = p_1 V_1 / nR = 100000 \times 0.04764 / (1 \times 8.315) \text{ K} = 572.9 \text{ K}$$

$$T_2 = p_2 V_2 / nR = 68120 \times 0.05772 / (1 \times 8.315) \text{ K} = 472.9 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 20.9 \times (472.9 - 572.9) \text{ J} = -2090 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \times (20.9 + 8.315) \times (472.9 - 572.9) \text{ J} = -2922 \text{ J}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^2 / V^2 dV = p_1 V_1^2 (1/V_2 - 1/V_1)$$

$$= 100000 \times (0.04764)^2 \times (1/0.05772 - 1/0.04764) \text{ J} = -832.0 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (-2090 + 832.0) \text{ J} = -1258 \text{ J}$$

2. 将 1 mol H₂O(g) 在 373 K, 101.325 kPa 下小心等温压缩, 在没有灰尘情况下获得了压力为 2 × 101.325 kPa 的过饱和蒸气, 但不久全凝聚成液态水。计算整个过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

已知: 在此条件下, 水的气化热为 46.024 kJ · mol⁻¹。设气体为理想气体, 水的密度为 1000 kg · m⁻³, 液体体积不受压力影响。(15 分)

注: “此条件下” 并不明确, 气化热应为气化焓。

解: 变化过程: 373 K 下

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}, p = 101.325 \text{ kPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 2 \times 101.325 \text{ kPa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 2 \times 101.325 \text{ kPa})$$

计算状态函数可设想为

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}, p) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, p) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 2p)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-46.024 + 0) \text{ kJ} = -46.024 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta H_1 / T + 0 = (-46024 / 373) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -123.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 + nV_m \Delta p = (0.01802 / 1000) \times 101325 \text{ J} = 1.826 \text{ J}$$

若用 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 计算则为 0。

3. 已知 413K 时, 纯 A 和纯 B 的蒸气分压分别为 125.24 kPa 和 66.10 kPa, 由纯 A 和纯 B 可形成理想液态混合物。

(1) 在 101.32 kPa, 413K 时, A 和 B 形成的某混合物沸腾, 求该混合物的组成;

(2) 在 25°C 时, 对 1 摩尔 A 从浓度 $x_A = 0.8$ 稀释到 $x_A = 0.6$, 这一过程的 ΔG 为多少? (15 分)

注: 本题类似于葛等编《物理化学》教材 117 页的第 6 题。关键需知恒温恒压过程混合物的 $G = \sum n_B \mu_B$ 即式(3.2.6)。

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

$$x_A = (p - p_B^*) / (p_A^* - p_B^*) = (101.32 - 66.10) / (125.24 - 66.10) = 0.5955$$

(2) 稀释过程: $(n_A = 1 \text{ mol}, n_{B,1} = 0.25 \text{ mol}) + (n_{B,2} = 5/12 \text{ mol}) \rightarrow (n_A = 1 \text{ mol}, n_B = 2/3 \text{ mol})$

$$G_2 = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln x_{A,2}) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,2})$$

$$G_1 = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln x_{A,1}) + n_{B,1} (\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,1}) + n_{B,2} \mu_B^\ominus$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 = n_A RT (\ln x_{A,2} - \ln x_{A,1}) + n_B RT \ln x_{B,2} - n_{B,1} RT \ln x_{B,1} \\ &= 8.315 \times 298.15 \times (1 \times \ln(0.6/0.8) + 2/3 \times \ln(0.4) - 0.25 \times \ln(0.2)) \text{ J} \\ &= -1230 \text{ J} \end{aligned}$$

4. 已知反应 $\text{ZnO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Zn(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = (232000 - 160T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298K 时 ZnO(s) 和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准生成焓分别为 -348.28 和 -241.82 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试求反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$;

(2) 计算 298K 时 Zn(g) 的标准生成焓;

(3) 800K 时, 若 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 Zn(g) 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的分压分别为 100、0.3 和 0.3 kPa, ZnO(s) 能否被还原为 Zn(g) ? (15 分)

解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = -T^2 d(\Delta_r G_m^\ominus / T) / dT = 232000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = 160 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta_r H_m^\ominus(\text{Zn(g)}) &= \Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus(\text{ZnO(s)}) + \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2(\text{s})) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O(g)}) \\ &= (232 - 348.28 + 0 - (-241.82)) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 125.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) \quad \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

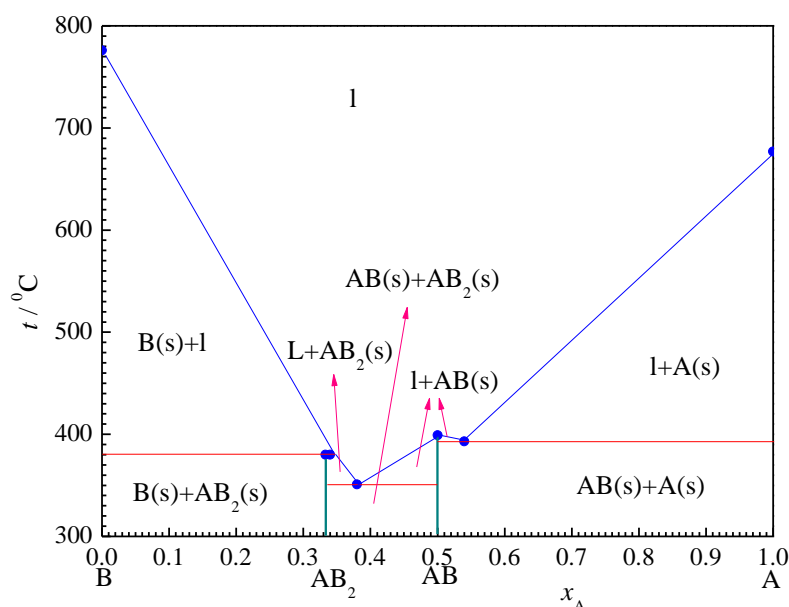
$$=[(232000 - 160 \times 800) + 8.315 \times 800 \times \ln(0.3/100 \times 0.3/100)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 26715 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

ZnO(s)不能被还原为 Zn(g)。

5. A(FeCl₂, 熔点677℃)和B(KCl, 熔点776℃)在高温下可以生成稳定化合物KFeCl₃(熔点399℃)和不稳定化合物K₂FeCl₄(不相合熔点380℃), 它们的固态完全不互溶, 可以形成两个低共熔混合物, 第一个低共熔点351℃, 组成为x_A=0.38; 第二个低共熔点393℃, 组成为x_A=0.54, 且已知KCl的溶解度曲线与K₂FeCl₄溶解度曲线在x_A=0.34处相交。

- (1) 请根据上述数据绘出相图(草图), 并标出各区相态;
- (2) 欲得到稳定化合物KFeCl₃, 混合物的组成x_A应控制在什么范围?
- (3) 组成为x_A=0.48, 2摩尔的混合物从450℃冷却刚到351℃时, 析出的KFeCl₃纯固体量为多少? (15分)

答: (1) 见下图。AB=KFeCl₃, AB₂=K₂FeCl₄

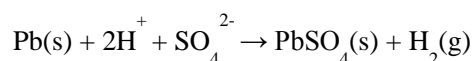


- (2) 欲得到稳定化合物KFeCl₃, 混合物的组成x_A应控制0.38~0.54之间.

- (3) 根据杠杆规则: $(0.48 - 0.38)(2 \text{ mol} - n_{\text{AB}}) = (0.5 - 0.48)n_{\text{AB}}$

得: $n_{\text{AB}} = 0.1 \times 2 \text{ mol} / 0.12 = 1.67 \text{ mol}$

6. 在25℃测得PbSO₄饱和水溶液的电导率为 $4.163 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 配制该溶液纯水的电导率为 $1.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 已知 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Pb}^{2+}) = 1.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{SO}_4^{2-}) = 1.596 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; 且已知反应



的标准电动势 $E^{\ominus} = 0.356 \text{ V}$ 。

(1) 求 PbSO_4 的溶度积 K_{sp} ;

(2) 把反应 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s})$ 设计在原电池中进行, 写出对应的原电池, 并计算 25°C 该电池的标准电动势;

(3) 求 25°C 时电极 $\text{Pb}^{2+}(a=0.5) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$ 的电极电势。 (15分)

解: (1) $c(\text{PbSO}_4) = \kappa(\text{PbSO}_4) / \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{PbSO}_4)$

$$= (4.163 - 0.132) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} / (1.4 + 1.596) \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 0.1345 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = [c(\text{PbSO}_4)/c^{\ominus}]^2 = (1.345 \times 10^{-4})^2 = 1.809 \times 10^{-8}$$

(2) 正极: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$

负极: $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

电池: $\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}(\text{s})$

$$E^{\ominus} = (RT/zF) \ln K^{\ominus} = (8.315 \times 298.15 / (2 \times 96500)) \text{ V} \cdot \ln(1/(1.809 \times 10^{-8})) = 0.2290 \text{ V}$$

(3) 已知反应 $\text{Pb}(\text{s}) + 2\text{H}^{+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $E^{\ominus} = 0.356 \text{ V}$, 得

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^{+}) - E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}) = -E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}) = 0.356 \text{ V}$$

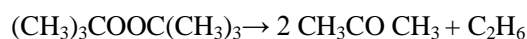
对于(2)的电池, 有 $E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{Pb}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}) = 0.2290 \text{ V}$

故 $E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{Pb}^{2+}) = E^{\ominus} + E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}) = (0.2290 - 0.356) \text{ V} = -0.127 \text{ V}$

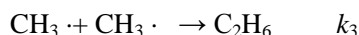
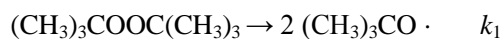
$$E(\text{Pb}(\text{s}) | \text{Pb}^{2+}) = E^{\ominus}(\text{Pb}(\text{s}) | \text{Pb}^{2+}) - (0.05916 \text{ V} / 2) \lg(a(\text{Pb})/a(\text{Pb}^{2+})) = \{-0.127 - 0.02959 \times \lg(1/0.5)\} \text{ V}$$

$$= -0.136 \text{ V}$$

7. 异丁基过氧化物 $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 分解产物为丙酮和乙烷:



通常认为此反应的机理如下:



(1) 此反应是链反应吗? 为什么?

(2) 采用稳态近似推导 C_2H_6 的生成速率并说明反应级数;

(3) 采用稳态近似的条件之一是自由基浓度很低。解释为何此反应仍然可以被用作一个 CH_3 自由基的标准源。 (15分)

解: (1) 是连串反应, 不是链反应。因为链反应是**循环式**连串反应。

$$(2) \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]}{dt} = 2k_1[(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3] - k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CO}] = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CO}] - k_3[\text{CH}_3]^2 = 0$$

得 $k_3[\text{CH}_3]^2 = 2k_1[(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]$

故 $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{CH}_3]^2 = 2k_1[(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]$

反应级数为1。

(3) 反应最终自由基为 CH_3 自由基。自由基浓度实际上只要低于反应物浓度的2% (见葛等编教材) 便可使用稳态近似法, 这种浓度作为自由基源已完全足够。

8. 实验研究了氨在木炭上的吸附。每克木炭吸附一定量氨所需要的压力在303 K时为14130 Pa, 353 K时为74660 Pa。假设 NH_3 在木炭上的吸附为单分子层吸附, 且在实验中维持较低的覆盖度。

(1) 计算等量吸附热;

(2) 吸附过程是吸热还是放热? (15分)

解: (1) 吸附过程可当做相变即气相变固相过程(脱附过程的逆过程)。在一定吸附量下, 平衡压力与温度关系服从克-克方程, 从而可计算脱附焓(克-克方程适用: 终态为气相):

$$\Delta H_d = RT_1 T_2 \ln(p_2/p_1) / (T_2 - T_1) = [8.315 \times 303 \times 353 \times \ln(74660/14130)] / (353 - 303) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 29609 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_a = -\Delta H_d = -29609 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $\Delta H_a < 0$, 表明吸附过程放热。

9. 有一装有绝热壁的房间, 容积是 100 m^3 , 室温是273K。今欲将室温提高10K, 保持室内压力仍为 p^\ominus 。问需供给多少热量?

设空气为理想气体, 其 $C_{p,m} = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(7分)

提示: 本题类似于葛华才等编《物理化学》(多媒体)教材中46页第10题。

解: 恒压恒容加热时, 有一部分室内空气排到室外, 室内气体量为 $n = pV/RT$, 即为气体变量加热过程:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} (pV/RT) C_{p,m} dT = (pV/R) C_{p,m} \ln(T_2/T_1)$$

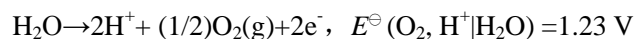
$$= [(100000 \times 100) / 8.315 \times 30 \times \ln(283/273)] \text{ J} = 1298 \text{ kJ}$$

10. 何为稀溶液的依数性? 举两个日常生活中的实例加以说明。(8分)

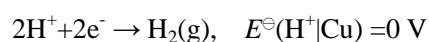
解: 稀溶液依数性即为与溶液所含溶质的数量或浓度有关而与物质无关的性质, 通常有凝固点降低, 沸点升高, 蒸汽压下降和渗透压。如冬天撒盐去除公路上的冰(冰的熔点降低), 海水提纯可利用反渗透现象。

11. 用Pt电极电解CuCl₂的酸性溶液 [$a(\text{Cu}^{2+})=1, a(\text{H}^+)=1$], 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})=0.34 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O})=1.23 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-)=1.36 \text{ V}$, 忽略超电势。请指出在阳极及阴极上优先发生的反应。 (8分)

解: 阳极可能反应: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})+2\text{e}^-$, $E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-)=1.36 \text{ V}$



阴极可能反应: $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})=0.34 \text{ V}$



忽略超电势时, 分解电压 $V=E_{\text{阳}}-E_{\text{阴}}$ 越小, 电解越易发生, 故可知阳极优先发生水氧化成氧气, 阴极发生Cu²⁺还原成Cu的反应。

12. 简述物理吸附和化学吸附的差异。 (7分)

答: 物理化学吸附通过分子间作用力形成, 化学吸附通过化学键形成。前者比较容易形成, 吸附弱, 速度快, 多分子吸附; 后者难形成, 吸附强, 速率慢, 单分子层吸附。