

629

华南理工大学

2013 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

本卷满分: 150 分 共 3 页

说明: 本套试题稍繁! 如第 1 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 7 题。第 5 题与工科 2011 年题几乎相同。第 4 题漏了一个负号。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

一、计算题

1、在带活塞的绝热气缸中有 4.25 mol 的某固体物质 A ($C_{p,m}=24.454 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 及 5 mol 单原子理想气体 B ($C_{V,m}=1.5R$), 始态温度 $T_1=400 \text{ K}$, 压力 $p_1=200 \text{ kPa}$ 。今以气体 B 为系统, 求可逆膨胀到 $p_2=50 \text{ kPa}$ 时, 系统的 T_2 及过程的 ΔU , ΔH , Q 和 W 。(15 分)

解: 气体状态变化: $B(p_1=200\text{kPa}, V_1, T_1=400\text{K}) \rightarrow B(p_2=50\text{kPa}, V_2, T_2)$

$$V_1=nRT_1/p_1=5*8.315*400/200000 \text{ m}^3=0.08315 \text{ m}^3$$

气体即系统交换的热: $\delta Q_B=dU-W=n_B C_{V,m}(B)dT+pdV$

固体(忽略压力变化影响)交换的热: $\delta Q_A \approx n_A C_{p,m}(A)dT$

气缸绝热: $Q_{\text{气缸}}=\delta Q_A+\delta Q_B=[n_A C_{p,m}(A)+n_B C_{V,m}(B)]dT+pdV=[n_A C_{p,m}(A)+n_B C_{V,m}(B)]dT+n_B RTdV/V=0$

分离变量积分得: $\ln(T_2/T_1)=n_B R \ln(V_1/V_2)/[n_A C_{p,m}(A)+n_B C_{V,m}(B)]=x \ln(V_1/V_2)$

$$x=n_B R/[n_A C_{p,m}(A)+n_B C_{V,m}(B)]=5*8.315/(4.25*24.454+5*1.5*8.315)=0.2500$$

即有: $T_1 V_1^x = T_2 V_2^x$

将 $V=nRT/p$ 代入得, $T_1^{x+1}/p_1^x = T_2^{x+1}/p_2^x$

所以: $T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{x/(x+1)} = 400\text{K} * (50/200)^{0.25/1.25} = 303.1\text{K}$

$$\Delta U = n_B C_{V,m}(B)(T_2 - T_1) = 5 * 1.5 * 8.315 * (303.1 - 400) \text{ J} = -6043 \text{ J}$$

$$\Delta H = n_B C_{p,m}(B)(T_2 - T_1) = 5 * 2.5 * 8.315 * (303.1 - 400) \text{ J} = -10072 \text{ J}$$

$$Q = Q_B = -Q_A = -n_A C_{p,m}(A)(T_2 - T_1) = -4.25 * 24.454 * (303.1 - 400) \text{ J} = 10071 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = -6043 \text{ J} - 10071 \text{ J} = -16114 \text{ J}$$

2、始态为 200 kPa, 273 K 的 1 mol 单原子理想气体, $C_{V,m}=1.5R$, 在 273 K 时的标准摩尔熵为 $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 沿 $p/V=\text{常数}$ 的可逆途径变化至 400 kPa。求该过程的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , W , Q 。(15 分)

解: 状态变化: $(p_1=200\text{kPa}, V_1, T_1=273\text{K}) \rightarrow (p_2=400\text{kPa}, V_2, T_2)$

$$V_1 = nRT_1/p_1 = 1 \times 8.315 \times 273 / 200000 \text{ m}^3 = 0.01135 \text{ m}^3$$

$$V_2 = V_1 (p_2/p_1) = 0.01135 \times (400/200) \text{ m}^3 = 0.02270 \text{ m}^3$$

$$T_2 = p_2 V_2 / nR = 400000 \times 0.02270 / (1 \times 8.315) \text{ K} = 1092 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 1.5 \times 8.315 \times (1092 - 273) \text{ J} = 10.21 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 2.5 \times 8.315 \times (1092 - 273) \text{ J} = 17.02 \text{ kJ}$$

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

$$= -200000 \times (0.02270^2 - 0.01135^2) / (2 \times 0.01135) \text{ J} = -3405 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (10.21 + 3.405) \text{ kJ} = 13.62 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

$$= [1 \times 1.5 \times 8.315 \times \ln(1092/273) + 1 \times 8.315 \times \ln(0.02270/0.01135)] \text{ J K}^{-1} = 23.05 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_{m1} = S_m^\ominus - R \ln(p/p^\ominus) = [20 - 8.315 \times \ln(2)] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 14.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = [17.02 - (1092 \times (14.24 + 23.05) - 273 \times 14.24) / 1000] \text{ kJ} = -19.81 \text{ kJ}$$

3、已知298K时, 纯液体A的饱和蒸气压为3168Pa。纯液体B的正常沸点为351.4K, 摩尔汽化焓为42.6 kJ mol⁻¹, 在298K~351.4K温度范围内, 假设汽化焓不随温度变化。

(1) 在298K下, 0.1摩尔A和0.9摩尔B形成理想液态混合物, 气液平衡时饱和蒸气总压为多少? 设气体为理想气体。

(2) 计算298K时, 在液态混合物和纯液体B中, B的化学势的差值。(15分)

解: (1) 298K时B的饱和蒸汽压: 克-克方程

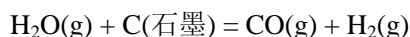
$$\ln(p_B/p_B^*) = -\Delta_{\text{vap}}H_m(T-T^*)/RTT^* = 42600 \times (298-351.4)/(8.315 \times 298 \times 351.4) = -2.613$$

$$p_B = p_B^* \exp(-2.613) = 101.325 \text{ kPa} \times \exp(-2.613) = 7.429 \text{ kPa}$$

气液平衡时总压 $p = p_A x_A + p_B x_B = (3168 \times 0.1 + 7429 \times 0.9) \text{ Pa} = 7002 \text{ Pa}$

$$(2) \mu_B(l) - \mu_B^*(l) = RT \ln x_B = (8.315 \times 298 \times \ln 0.9) \text{ J mol}^{-1} = -261.1 \text{ J mol}^{-1}$$

4、对于反应



已知, 25℃时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为91.4 kJ mol⁻¹, 1000℃时, 一氧化碳和水蒸气的标准摩尔生成焓为-111和 -244 kJ mol⁻¹ (说明: 原题为244应为错, 漏了负号!)。

(1) 试计算1000℃时反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准平衡常数 K^\ominus 。假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关。

(2) 在1000℃, 100kPa下, 使空气和水蒸气通过大量焦炭, 需要使温度保持不变, 空气和水蒸气的体积比应为多少? 假设没有热量的损耗(辐射等)。(15分)

说明: 题目最好说明1000℃时C(石墨)和氢气的标准生成焓为0, 否则本题无法求解。

解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = (-111 + 0 + 244 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = 133 \text{ kJ mol}^{-1}$

因 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关 ($\Delta_r C_{p,m} = 0$), 可知 $\Delta_r S_m^\ominus$ 亦与温度无关, 故

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = (133 - 91.4) \times 1000 / 298.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 139.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1000^\circ\text{C} \text{ 是 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = (133 - 1.273 \times 139.5) \text{ kJ} = -44.58 \text{ kJ}$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = 44580 / (8.315 \times 1273) = 4.212$$

$$K^\ominus = 67.47$$

(2) 此时可看成两个反应: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$; $\text{C}(\text{石墨}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$

$$\text{有 } Q = Q_1 + Q_2 = -V(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))\Delta_r H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + (1/2)V(\text{O}_2(\text{g}))\Delta_r H_m^\ominus[\text{CO}(\text{g})] = 0$$

$$\text{即 } V[\text{O}_2] / V[\text{H}_2\text{O}] \Delta_r H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + (1/2)V[\text{CO}] \Delta_r H_m^\ominus[\text{CO}(\text{g})] / V[\text{H}_2\text{O}] = -2 \times 244 / (-111) = 4.396$$

5、298 K 时, 电池: $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4(a=0.1) \parallel \text{Mn}^{2+}(a=0.1), \text{H}^+(a=0.1) \mid \text{MnO}_2(\text{s}) \mid \text{Pt}$ 的电动势为 0.831 V, 电池的温度系数为 $-1.90 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$ 。

- (1) 写出电池的阳极、阴极反应和电池反应。
- (2) 计算 298 K 时该电池反应的 $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$ 及可逆热 Q_r 。
- (3) 计算 298 K 时该电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 。(15 分)

解: (1) 负极: $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ 正极: $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

电池反应: $\text{Cu}(\text{s}) + \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$(2) \Delta_r S_m = zF \partial E / \partial T = 2 \times 96500 \times (-1.90 \times 10^{-4}) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -36.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96500 \times 0.831 \text{ J mol}^{-1} = -160 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = [-160 + 298 \times (-36.67) / 1000] \text{ kJ mol}^{-1} = -170.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m = 298 \times (-36.67) \text{ J} = -10.93 \text{ kJ}$$

$$(3) E^\ominus = E + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{Mn}^{2+})}{a(\text{H}^+)^4} = [0.831 + 8.315 \times 298 / (2 \times 96500) \times \ln(0.1^{-2})] \text{ V} = 0.8901 \text{ V}$$

$$K^\ominus = \exp(zFE^\ominus / RT) = \exp(2 \times 96500 \times 0.8901 / (8.315 \times 298)) = 1.286 \times 10^{30}$$

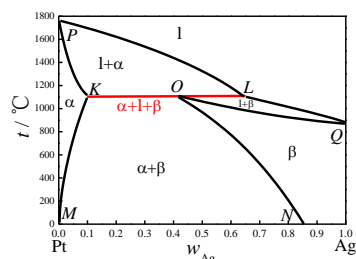
6、已知铂与银二元金属系统可形成两种固溶体, 转变温度为 1186°C , 此时含银的质量分数分别对应为 0.105, 0.424 和 0.663, 在室温时两个固溶体的溶解度 (含银质量分数) 分别为 0.01 和 0.85, 铂和银的熔点分别为 1772°C 和 961.9°C 。请解决下列问题:

- (1) 画出铂银二元金属系统平衡相图 (草图)。
- (2) 在图中标出各相区的相态。

(3) 标出图中的三相线及其对应的平衡相态, 三相平衡时的自由度数。

(4) 假设有人用加银的白金(铂)冒充纯白金卖, 根据所学相图知识如何能够区分? (15分)

解: 解答: (1) 相图草图见下。 (2) 各相区相态已标注在图中。



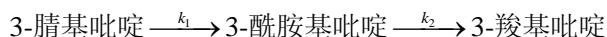
(3) 三相线 KOL , 相态为 $\alpha+l+\beta$ 。

(4) 可测定冷却曲线区分。纯铂只有一个冷凝温度(约 1700°C), 冷却曲线会且只出现一个平台; 加银合金至少有 2 个折点, 温度比 1700°C 低。

7、Fu 等人(Int. J. Chem. Kinet., 44, 641-648, 2012)测量了 2-, 3-, 和 4-腈基吡啉的水解速率常数, 结果如下:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	2-腈基吡啉/ min^{-1}	3-腈基吡啉/ min^{-1}	4-腈基吡啉/ min^{-1}
220	47.8×10^{-3}	10.6×10^{-3}	38.2×10^{-3}
250	152.0×10^{-3}	31.2×10^{-3}	76.4×10^{-3}

Fu 等同时发现腈基吡啉的水解是连续反应, 以 3-腈基吡啉为例, 水解反应为:



在 220°C 时测得 k_1 和 k_2 的值分别为 $10.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $1.43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

(1) 试分别计算 2-, 3-, 和 4-腈基吡啉水解反应 Arrhenius 表达式的指前因子和活化能。

(2) 给定 3-腈基吡啉初始浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试计算反应 60 分钟后 3-腈基吡啉和 3-酰胺基吡啉的浓度。 (15分)

解: (1) 2-, 3-, 和 4-腈基吡啉水解反应的活化能

$$E_a = [RT_1T_2/(T_2-T_1)] \ln(k_{T2}/k_{T1}) = (8.315 \times 493.15 \times 523.15/30) \ln(k_{T2}/k_{T1}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 71507 \ln(k_{T2}/k_{T1}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a(2-) = 71507 \ln(152.0 \times 10^{-3}/47.8 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 82.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a(3-) = 71507 \ln(31.2 \times 10^{-3}/10.6 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 77.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a(4-) = 71507 \ln(76.4 \times 10^{-3}/38.2 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 49.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

指前因子 $A(2-) = k_{T1} \exp(E_a/RT_1) = 47.8 \times 10^{-3} \exp(82720/(8.315 \times 493.15)) \text{ min}^{-1} = 2.757 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$

$$A(3-) = k_{T1} \exp(E_a/RT_1) = 10.6 \times 10^{-3} \exp(77200/(8.315 \times 493.15)) \text{ min}^{-1} = 1.591 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$$

$$A(4-) = k_{T1} \exp(E_a/RT_1) = 38.2 \times 10^{-3} \exp(49560/(8.315 \times 493.15)) \text{ min}^{-1} = 6777 \text{ min}^{-1}$$

(2) 3-腈基吡啉和 3-酰胺基吡啉的浓度分别为 c_A 和 c_B , 则有: $dc_A/dt = -k_1c_A$, $dc_B/dt = k_1c_A - k_2c_B$

$$c_A = c_{A0} \exp(-k_1t) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \exp(-10.6 \times 10^{-3} \times 60) = 5.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c_B 的微分式: $dc_B/dt + k_2c_B = -k_1c_A = -k_1c_{A0} \exp(-k_1t)$

使用通式解(记住较难, 可记上方程的通解):

$$\begin{aligned} c_B &= k_1 c_{A0} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] / (k_2 - k_1) \\ &= 10.6 \times 10^{-3} * 1.00 \times 10^{-3} [\exp(-10.6 \times 10^{-3} * 60) - \exp(-1.43 \times 10^{-3} * 60)] / (1.43 \times 10^{-3} - 10.6 \times 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 4.49 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

8、一支内径0.100 cm的玻璃管插入水中。已知水的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 密度为 $0.9984 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 重力加速度为 $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

(1) 计算接触角为 0° 时水面上升的高度。

(2) 计算接触角为 10° 时水面上升的高度。(15分)

解: (1) 毛细管的附加压力 $\Delta p = 2\gamma/r = 2\gamma \cos \theta / r' = \rho g h$

$$h = 2\gamma \cos \theta / \rho g r' = 2 * 0.07275 * \cos 0 / (998.4 * 9.81 * 0.0005) \text{ m} = 0.0297 \text{ m}$$

$$(2) h = 2 * 0.07275 * \cos 10 / (998.4 * 9.81 * 0.0005) \text{ m} = 0.0293 \text{ m}$$

二、简答题

9、历史上曾提出过第二类永动机, 它是怎样一种机器? 是否违反热力学第一定律? 为什么制造不出来? (8分)

答: 第二类永动机是能够将吸收的热全部用于对外功的机器。它符合能量守恒定律, 即不违反热力学第一定律, 但违背了热力学第二定律, 所以不可能制造出来。

10、试用分配定律解释萃取原理。应用分配定律时应注意什么? (7分)

答: 在彼此完全不互溶的有机相(非极性溶剂,O)和水相(或强极性溶剂,W)混合物中, 一个组分B在这两个相均有一定的溶解度, 则恒温时其溶解度 c 的比值(分配比)为常数 K , 即 $c_O/c_W = K$, 即为分配定律。对于两个组分(A和B)构成的混合物, 若两组分在两个相的分配比不同, 达到平衡时, 一个相中某组分浓度相对较大, 则该组分得以富集, 再通过蒸馏等方法得到较纯的组分, 这就是萃取原理。萃取时应注意选取合适的有机相萃取剂、极性萃取剂(通常是水或离子液体)及合适的萃取温度(通常是室温)。

11、二组分固液平衡相图通常采用热分析方法测定, 请简要叙述热分析法的基本原理。(4分)

答: 如Sn和Bi系统, 配置 $w(\text{Bi}) = 0, 0.1, 0.58, 0.8, 1.0$ 等比例的混合物, 然后分别将该混合物加热至完全熔化(可搅拌), 然后冷却, 记录温度随时间的关系(冷却曲线)。从冷却曲线上找到折点(开始凝固时)和平台温度, 折点温度为二组分系统开始相变的温度, 平台温度为单组分的熔点或二组分系统的最高共熔温度($F=0$)。

12、请简要表述离子独立运动定律并用数学公式表示, 该定律主要解决什么问题? (4分)

答: 对于无限稀释时的电解质如 ZnCl_2 , 其离子相互独立, 所以摩尔电导率具有加和性, 即有数学关系式: $\Lambda_m^\infty(\text{ZnCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Zn}^{2+}) + 2\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$

该定律常用于计算弱电解质无限稀释时的摩尔电导率。

13、自由下落小液滴的形状为什么是圆球状的? (7分)

答: 对于同样体积的物质, 圆球性的表面积最小, 相应的表面能最小, 根据热力学可知, 此时最稳定。所以小液滴通常为圆球状。