

华南理工大学

2005 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(二)

适用专业: 材料物理与化学 材料学 环境工程 化学工程 化学工艺 生物化工

应用化学 工业催化 能源环境材料及技术 生物医学工程

说明: 题目有个别改动并标准化。答案有错时请告知葛华才老师: ge1963@126.com

2008 年 8 月 18 日 10:38 修改

1. 在 25°C 、 1kg 纯水中, 溶解不挥发性溶质 B 22.2g , 构成一稀溶液, B 在水中不电离, 此溶液的密度为 $1010\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。已知 B 的摩尔质量为 $111.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的沸点升高常数 K_b 为 $0.52\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Kg}$, 纯水在正常沸点 100°C 时摩尔汽化焓为 $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可视为一常数。求:

- (1) 此稀溶液的沸点升高值。
- (2) 此稀溶液 25°C 时的渗透压。
- (3) 此稀溶液 25°C 时的饱和蒸气压。(15 分)

解: (1) $b_B = (22.2/111.0)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.200\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b b_B = 0.52 \times 0.200\text{K} = 0.104\text{K}$$

$$(2) c_B = (22.2/111.0)\text{mol}/(1022.2\text{g}/1010\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}) = 0.1976\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\Pi = c_B RT = (0.1976 \times 1000 \times 8.315 \times 298.2)\text{Pa} = 4.90 \times 10^5\text{Pa}$$

(3) 已知水在 100°C 时的蒸气压 $p_A = 101.325\text{Pa}$, 求 25°C 时的蒸气压 p , 利用克-克方程

$$\ln(p/101.325\text{kPa}) = -(40670/8.315)(1/298.15 - 1/373.15)$$

$$p = 3.747\text{kPa}$$

$$p_A = p_A^* x_A = 3.747\text{kPa} \times (1000/18.02)/(1000/18.02 + 22.2/111.0) = 3.734\text{kPa}$$

2. 乙醇脱水可制备乙烯, 其反应为: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 已知各物质 298K 时的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$, S_m^{\ominus} 如下:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H_m^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-277.7	52.26	-285.83
$S_m^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	161	219.6	69.91

假设 $\Delta_f H_m^{\ominus}$, $\Delta_f S_m^{\ominus}$ 不随温度而变, 试求:

- (1) 298K 时反应的标准平衡常数 K^{\ominus} 。
- (2) 500K 时反应的标准平衡常数 K^{\ominus} 。

(3) 反应的转折温度。(15 分)

解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = (52.26 - 285.83 + 277.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (219.6 + 69.91 - 161) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 128.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = (44.13 - 0.298 \times 128.51) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.834 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(-5834 / (8.315 \times 298)) = 0.09495$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = (44.13 - 0.500 \times 128.51) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -20.125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(20125 / (8.315 \times 500)) = 126.6$$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 0$$

$$T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = (44130 / 128.51) \text{ K} = 343.4 \text{ K}$$

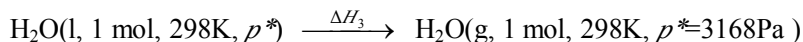
3. 已知水在 25℃ 时的饱和蒸气压为 3168 Pa, 摩尔汽化焓为 44.01 kJ·mol⁻¹, 现有 1 mol 水在 25℃、101325 Pa 下变为同温同压的水蒸气。计算此过程 ΔH , ΔU , ΔS , ΔG (设水蒸气视为理想气体; 对于凝聚系统而言, 无相变情况下, 压力变化对 H , U , S , G 的影响可忽略不计)。(15 分)

解: 设计如下过程: (非平衡相变过程通常设计成与一个平衡相变过程相关的路径)



$\downarrow \Delta H_2$

$\uparrow \Delta H_4$



忽略压力对液体的影响: $\Delta H_2 \approx 0$, $\Delta S_2 \approx 0$,

平衡相变过程: $\Delta H_3 = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta S_3 = \Delta H_3 / T = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 298 \text{ K} = 147.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

气相变压过程: $\Delta H_4 = 0$

$$\Delta S_4 = -R \ln(p/p^*) = -[8.315 \times \ln(101325/3168)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (0 + 44.01 + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = (0 + 147.7 - 28.81) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 118.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1 = (44.01 - 0.298 \times 118.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta pV = \Delta H_1 - \Delta nRT = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \times 8.315 \times 298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. (1) 请简要回答胶体系统的主要特征是什么? 胶体系统能在一定程度上稳定存在的主要原因是什么? (6 分)

(2) 反应 $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KSCN} + \text{BaSO}_4$, 在 K_2SO_4 稍过量的情况下, 生成 BaSO_4 溶胶, 试写出 BaSO_4 溶胶的胶团结构表示式。(4 分)

解答: (1) 主要特征: 高度分散, 多相, 热力学上的不稳定系统。胶体系统能够稳定存在的主要原因与胶粒带电有关。

(2) K_2SO_4 为稳定剂, 胶团结构为



5. 在 300K 时若某物质 A 的分解反应为一级反应, 初速率为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 1 小时后的速率为 $3.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 求 300K 时

(1) 反应的速率常数和反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。

(2) A 的初始浓度。

(3) 分解率达 80% 时, 所需的时间? (15 分)

解: (1) $v_A = kc_A = kc_{A0} \exp(-kt) = v_{A,0} \exp(-kt)$

$$v_A/v_{A,0} = \exp(-kt)$$

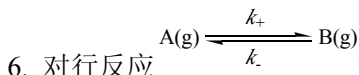
代入数值 $3.26 \times 10^{-6} / 1.00 \times 10^{-5} = \exp(-3600s \times k)$

得 $k = 3.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 3.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 2229 \text{ s}$$

(2) $c_{A0} = v_{A0} / k = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} / 3.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 0.03215 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(3) $t = -\ln(1-x_A) / k = -\ln(0.2) / 3.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 5175 \text{ s}$



, 25°C 时在 A 的分压为 20 kPa、B 的分压为 10 kPa 时达到平衡, 保持温度不变, 通气体 A 使 A 的分压增加为 60 kPa 时, 经过 30 min, A 的分压降为 50 kPa。在 30°C 时, 已测得正、逆反应速率常数均为 0.055 min^{-1} 。求:

(1) 25°C 正、逆反应速率常数。

(2) 正、逆反应的活化能。

(3) 25°C 时, 完成距平衡浓度(压力)差一半的时间 $t_{1/2}$ 。(15 分)

解: (1) $K = k_+ / k_- = p_{\text{Be}} / p_{\text{Ae}} = 10 \text{ kPa} / 20 \text{ kPa} = 0.5$

动力学方程: $\ln((p_A - p_{\text{Ae}}) / (p_{A0} - p_{\text{Ae}})) = -(k_+ + k_-)t$

$p_{A0} = 60 \text{ kPa}$, $t = 30 \text{ min}$ 时 $p_A = 50 \text{ kPa}$,

平衡时: $K=p_{\text{Be}}/p_{\text{Ac}}=(60\text{kPa}-p_{\text{Ac}})/p_{\text{Ac}}=0.5$, 得 $p_{\text{Ac}}=40\text{kPa}$

即 $k_+ + k_- = -\ln((50-40)/(60-40))/30\text{min} = 0.0231\text{min}^{-1}$

$$k_+ = 0.0077\text{min}^{-1}, \quad k_- = 0.0154\text{min}^{-1}$$

$$(2) E_{a,+} = RT'T \ln(k'/k)/(T'-T) = [8.315 \times 303.15 \times 298.15 \times \ln(0.055/0.0077)/5] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 295.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,-} = RT'T \ln(k'/k)/(T'-T) = [8.315 \times 303.15 \times 298.15 \times \ln(0.055/0.0154)/5] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 191.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) t_{1/2} = \ln 2 / (k_+ + k_-) = \ln 2 / 0.0231\text{min}^{-1} = 30\text{min}$$

7. 完全不溶于水的有机溶剂在 25°C 时的平衡蒸汽压为 22.5kPa , 其液滴在水面上的接触角为 123.0° , 将其加入水中振荡乳化成小液滴分散于水中后, 测得其 25°C 时平衡分压为 30.4kPa , 假定分散后的小液滴均为等半径的球形。已知 25°C 时水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 此有机溶剂的表面张力为 $32.2 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔体积为 $52.5 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

(1) 水与有机溶剂之间的界面张力。

(2) 小液滴的半径。(12 分)

解: (1) 根据杨氏方程: $\gamma_w = \gamma_{w-o} + \gamma_o \cos \theta$

$$\text{得 } \gamma_{w-o} = \gamma_w - \gamma_o \cos \theta = (72.8 \times 10^{-3} - 32.2 \times 10^{-3} \times \cos 123.0^\circ) \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0903 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

(2) 开尔文公式: $RT \ln(p_r/p) = V_m \Delta p = 2\gamma V_m / r$

$$r = 2\gamma V_m / RT \ln(p_r/p) = (2 \times 32.2 \times 10^{-3} \times 52.5 \times 10^{-6} / (8.315 \times 298.2 \times \ln(30.4/22.5))) \text{m} = 4.53 \times 10^{-9} \text{m}$$

8. 已知 298K 时 $0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶液的电导率为 $0.0368 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, NaAc、HCl 和 NaCl 的无限稀释时的摩尔电导率分别为 $0.0091 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $0.042616 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.012645 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 298K 时 HAc 的解离度 α 及解离平衡常数 K^\ominus 。(12 分)

解: $\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$

$$= (0.042616 + 0.0091 - 0.012645) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 0.039071 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \Lambda_m(\text{HAc}) / \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = (0.0368 / (0.05 \times 1000)) / 0.039071 = 0.01884$$

$$K^\ominus = (c/c^\ominus) \alpha^2 / (1 - \alpha) = 0.05 \times 0.01884^2 / (1 - 0.01884) = 1.809 \times 10^{-5}$$

9. 已知金属 A 和 B 的熔点分别为 648°C 和 1085°C 。两者可形成两种稳定化合物 A_2B 和

AB_2 , 其熔点依次为 580°C , 800°C 。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物, 低共熔混合物的组成(含 B%(质量))及对应的低共熔点依次为: B: 35%, 380°C ; B: 66%, 560°C ; B: 90.6%, 680°C 。该系统固态完全不互溶。

(1) 根据上述数据, 粗略描绘出 A-B 二组份凝聚系统相图, 标出各区的稳定相自由度, 同时指出三相线。

(2) 含 B 质量 50% 的系统从 1000°C 降至室温, 请绘出冷却曲线并说明其状态的变化。

(3) A 和 B 混合物中如何才能得到纯 A。已知 A 和 B 摩尔质量分别为 $24.3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $63.55\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

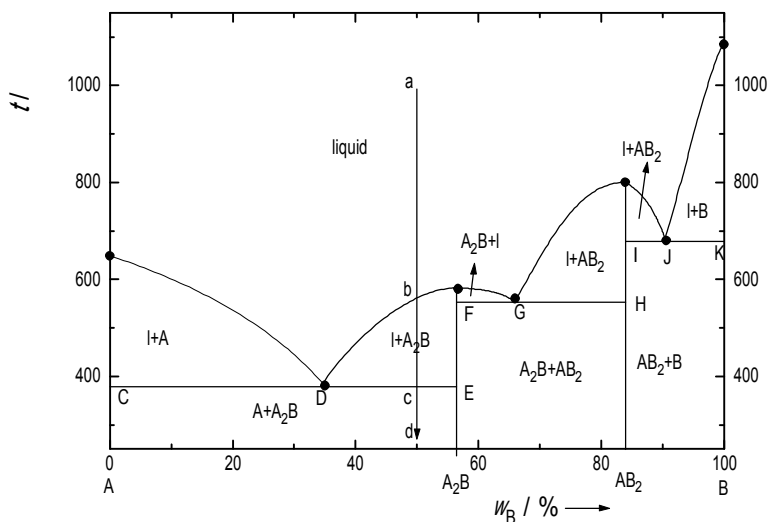
解: (1) 相图见下。其中化合物的含量:

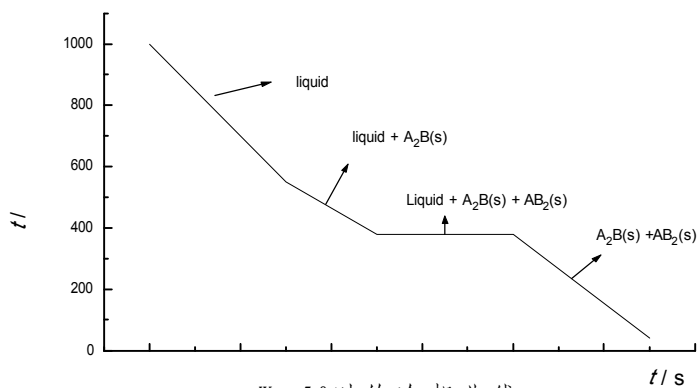
$$A_2B \quad w_B = 63.55 / (63.55 + 2 \times 24.3) = 56.7\%,$$

$$AB_2 \quad w_B = 2 \times 63.55 / (2 \times 63.55 + 24.3) = 83.9\%,$$

$$C=2(\text{双组分}), \text{恒压时 } F = C + 1 - P = 3 - P,$$

单相区 $F=2$, 两相平衡区 $F=1$, 三相线(CDE, FGH, IJK) $F=0$





$W_B = 50$ 时的冷却曲线

(2)

(3) 当 $w_B < 35\%$ 且温度高于 380°C 时冷却可得到纯 $A(s)$ 。

10. 在 298K 时, 已知 AgBr 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 4.88 \times 10^{-13}$, $E^\ominus(\text{AgBr}|\text{Ag}) = 0.0715\text{V}$,

$E^\ominus(\text{Br}_2|\text{Br}^-) = 1.065\text{V}$ 。

(1) 将 $\text{AgBr}(s)$ 的生成反应: $\text{Ag}(s) + 1/2\text{Br}_2(l) = \text{AgBr}(s)$, 设计成原电池。

(2) 求出上电池的标准电动势和 $\text{AgBr}(s)$ 标准生成吉布斯函数。

(3) 若上电池电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = 1 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 计算该电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $Q_{r,m}^\ominus$ 。

(4) 计算银电极的标准电极电势 $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})$ 。(16 分)

解: (1) AgBr 的沉淀反应: $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr}(s)$, $K = K_{\text{sp}}^{-1}$

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

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

$$E^\ominus = RT \ln K_{\text{sp}}^{-1} / F = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) - E^\ominus(\text{AgBr}|\text{Ag})$$

所以 $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = E^\ominus(\text{AgBr}|\text{Ag}) - RT \ln K_{\text{sp}} / F = [0.0715\text{V} - 8.315 \times 298 \times \ln(4.88 \times 10^{-13}) / 96500]\text{V} = 0.7994\text{V}$

(2) 将生成反应 $\text{Ag}(s) + (1/2)\text{Br}_2(l) \rightarrow \text{AgBr}(s)$ 设计成电池:

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

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

电池: $\text{Ag}(s) | \text{AgBr} | \text{Br}^- | \text{Br}_2(l)$

$$E^\ominus = E^\ominus[\text{Br}_2(l)/\text{Br}^-] - E^\ominus[\text{AgBr}(s)/\text{Ag}] = 1.065\text{V} - 0.0715\text{V} = 0.9935\text{V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = (-1 \times 96500 \times 0.9935) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -95872 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \Delta_r S_m^\ominus = zF(\partial E / \partial T)_p = 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} = 9.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m^\ominus = 298 \text{ K} \times 9.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 2876 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + Q_r = -(95872 + 2876) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -92996 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 将 N_2 在电弧中加热, 从光谱中观察到两个振动能级分子数之比为 $n(\nu=1) / n(\nu=0) = 0.3$, 式中 ν 为振动量子数。已知 N_2 的振动频率 $\nu = 6.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。求:

(1) 此时系统的温度。

(2) 此温度时的振动配分函数值 q_ν (10 分)

已知普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 玻尔兹曼常数 $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: (1) $n(\nu=1) / n(\nu=0) = \exp(-h\nu/kT) = 0.3$

$$T = -h\nu / k \ln[n(\nu=1) / n(\nu=0)]$$

$$= -6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 6.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} / [1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 0.3] = 3848 \text{ K}$$

$$(2) \quad q_\nu^0 = 1 / [1 - \exp(-h\nu/kT)] = 1 / (1 - 0.3) = 1.429$$

$$q_\nu = 1 / [\exp(h\nu/2kT) - \exp(-h\nu/2kT)] = 1 / (0.30^{-1/2} - 0.30^{1/2}) = 0.7825$$