

852

## 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(二)

适用专业:材料物理与化学 材料学 材料加工工程 化学工程 化学工艺 应用化学 工业催化 能源环境材料及技术 制药工程 生物医学工程

**说明:** 本套试题难度合适,适用于工科各专业。根据考试结果,364 位参考同学的总平均成绩超过 110 分,最高分超过 140 分。总的来说,考试内容比较全面,分布基本合理,但个别知识点有重复。

**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!

下面的题目做了少量的修改,以更加符合物理化学原理。若有错误,欢迎告知! 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)

二〇〇九年十一月二十二日星期日

1. 4 g Ar (可视为理想气体,其摩尔质量  $M_{\text{Ar}}=39.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 始态的温度和压力分别为 300 K 和 506.6 kPa。试分别求下列两种过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。

(1) 在 300K 下可逆膨胀到压力为 202.6 kPa;

(2) 在 300K 下反抗 202.6 kPa 的外压膨胀至平衡。(15 分)

**说明:** 本题原题不够明确!

**解:** 4 g Ar 的状态变化:  $(p_1=506.6\text{kPa}, T_1=300\text{K}, V_1) \rightarrow (p_2=202.6\text{kPa}, T_1=300\text{K}, V_2)$

$n=4\text{g}/(39.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})=0.1001\text{mol}$

(1) 理想气体的恒温过程有  $\Delta U=\Delta H=0$ 。对可逆过程

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p dV=-nRT_1 \ln(V_2/V_1)=nRT_1 \ln(p_2/p_1)=[0.1001 \times 8.315 \times 300 \times \ln(202.6/506.6)]\text{J}$$

$$=-228.8\text{J}$$

$$Q=\Delta U-W=228.8\text{J}$$

$$\Delta S=Q/T=228.8\text{J}/300\text{K}=76.27 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A=\Delta U-\Delta TS=0-Q=W=-228.8\text{J}$$

$$\Delta G=\Delta H-\Delta TS=0-Q=W=-228.8\text{J}$$

(2) 始终态与(1)相同,状态函数变  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$  与(1)相同。

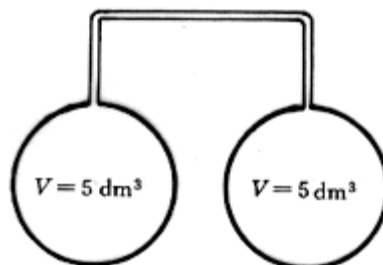
$$W = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2V_2 + p_2V_1 = -nRT_2 + nRT_1 p_2/p_1 = nRT_1(p_2/p_1 - 1)$$

$$= [0.1001 \times 8.315 \times 300 \times (202.6/506.6 - 1)] \text{ J} = -149.8 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 149.8 \text{ J}$$

由计算结果可知,可逆过程所做的功(绝对值)较大。

2. 如图所示,两只  $5 \text{ dm}^3$  充满  $\text{N}_2(\text{g})$ , 可视为理想气体的烧瓶浸没在沸水里,瓶内气体压力  $60795 \text{ Pa}$ 。然后把一只瓶浸到冰水混合物中,一只仍在沸水中,试求:  
(1) 系统的压力; (2) 过程的热( $Q$ )和系统热力学能变化( $\Delta U$ ); (3) 系统焓变。(10 分)



**解:** (1) 两个烧瓶连通,整体为封闭系统,  $\text{N}_2(\text{g})$  的量保持不变。设原始的压力为  $p_1$ , 烧瓶体积为  $V$ , 沸水温度为  $T_1$ , 冰水温度为  $T_2$ , 系统压力为  $p_2$ , 则有

$$(p_2 V / RT_2) + (p_2 V / RT_1) = 2(p_1 V / RT_1)$$

$$p_2 = 2p_1 T_2 / (T_2 + T_1) = 2 \times 60795 \text{ Pa} \times 273.15 / (373.15 + 273.15) = 51388 \text{ Pa}$$

(2) 处于冰水中瓶的  $\text{N}_2(\text{g})$  的量为  $n = p_2 V / RT_2 = [51388 \times 0.005 / (8.315 \times 273.15)] \text{ mol} = 0.1131 \text{ mol}$

只有这部分气体的温度发生变化,而整个系统恒容,  $W=0$ , 故

$$Q = \Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 0.1131 \times (2.5 \times 8.315) \times (273.15 - 373.15) \text{ J} = -235.1 \text{ J}$$

注意: 需知道双原子分子的  $C_{V,m} = 2.5R$ 。

(3)  $\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 0.1131 \times (3.5 \times 8.315) \times (273.15 - 373.15) \text{ J} = -329.1 \text{ J}$

3.  $1 \text{ mol}$  压力为  $p^\ominus$  的液体 A, 在其正常沸点下, 向真空容器中蒸发, 终态变为与始态同温同压的  $1 \text{ mol}$  蒸气 A。设蒸气为理想气体, 液体体积可以忽略, 并已知液体 A 在  $67^\circ\text{C}$  的饱和蒸气压为  $0.5 p^\ominus$ , 蒸发焓为  $34.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  且与温度无关。计算上述过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。

**解:** 题目未提供  $p_2 = p^\ominus$  时的正常沸点  $T_2$ , 但给出  $T_1 = 67^\circ\text{C}$  的饱和蒸气压  $p_1 = 0.5 p^\ominus$  和  $\Delta_{\text{蒸发}} H = 34.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 可利用克-克方程求  $T_2$ , 即

$$\ln(p_2/p_1) = -(\Delta_{\text{蒸发}} H/R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln(p^\ominus/0.5 p^\ominus) = -(34920/8.315)(\text{K}/T_2 - 1/340.15)$$

得  $T_2 = 360.38 \text{ K}$

真空蒸发过程:  $W=0$

为非可逆相变, 但始态和终态的压力相同且为对应温度的饱和蒸气压, 考虑到状态函数与实际过程无关, 所以可设想为一个可逆过程, 故有

$$\Delta H = 34.92 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta pV \approx \Delta H - RTn(g) = 34.92\text{kJ} - 8.315 \times 360.38 \times 10^{-3}\text{kJ} = 31.92\text{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta H/T = (34920/360.38)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 96.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 31.92\text{kJ} - 360.38 \times 0.09690\text{kJ} = -3.001\text{kJ}$$

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

$$Q = \Delta U - W = 31.92\text{kJ}$$

4. 已知某植物营养液的浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。(1) 求此溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的渗透压。若把植物细胞近似看成半透膜, 试计算该营养液能被植物提升的高度。(2) 假设植物毛细管半径为  $0.1\mu\text{m}$ , 该营养液能够完全润湿毛细管, 试计算该营养液在毛细管中提升的高度。(3) 根据上述计算结果, 判断植物主要依赖何种方式获取养分?(4) 你认为植物能够长的高度极限应该多少? 原因?

已知该营养液的密度为  $1.00\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 表面张力为  $0.0717\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 重力加速度为  $9.81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ 。(15 分)

**解:** (1)  $\pi = cRT = 0.1 \times 1000 \times 8.315 \times 298.15\text{Pa} = 247.9\text{kPa}$

$$h = \pi/\rho g = 247900/(1000 \times 9.81) = 25.27\text{m}$$

$$(2) h' = \Delta p/\rho g = 2\gamma/\rho g r = 2 \times 0.0717/(1000 \times 9.81 \times 10^{-7})\text{m} = 146\text{m}$$

(3) 从植物提升营养液的高度考虑, 植物主要依赖毛细管现象获取养分。

(4) 植物生长需要养分, 而植物毛细管半径  $0.1\mu\text{m}$  已接近最小的极限, 所以植物能够长的高度极限应该是  $100\text{m}$  左右。事实上, 澳洲的杏仁桉, 普遍高达百余米, 最高达  $156\text{m}$ , 是世界上最高的树。

5. 已知温度为  $T$  时组分 A 和 B 的饱和蒸气压分别为  $p_A^*$  和  $p_B^*$  且  $p_A^* > p_B^*$ 。(1) 若 A 和 B 在该温下能形成理想液态混合物, 试画出 A-B 组分在该温度时的相图即  $p-x(y)$  草图, 同时标明图中特殊点、线和面的意义, 指出各相区的自由度。(2) 若实际液态混合物含 B 为  $x_B$  时, 测得 B 的气相分压为  $p_B$ , 试写出液相组分 B 的活度和活度系数的计算公式。(15 分)

**解:** (1) 理想液态混合物服从拉乌尔定律。设液相组成为  $x_B$ , 气相分压及总压分别为

$$p_A = p_A^*(1-x_B), p_B = p_B^*x_B, p = p_A^*(1-x_B) + p_B^*x_B$$

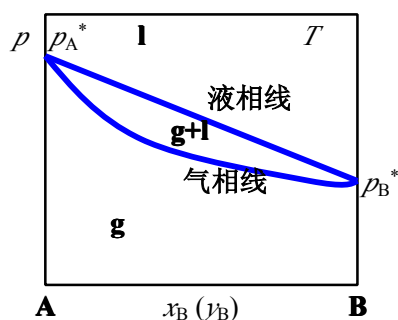
液相线  $p \sim x_B$  为直线。气相组成

$$y_B = p_B/p = x_B p_B^*/p$$

因  $p_A^* > p_B^*$ , 有  $p > p_B^*$ , 故有  $y_B < x_B$ , 即气相线  $p \sim y_B$  位于液相线的左边, 基于此原理即可画出  $p-x(y)$  草图。

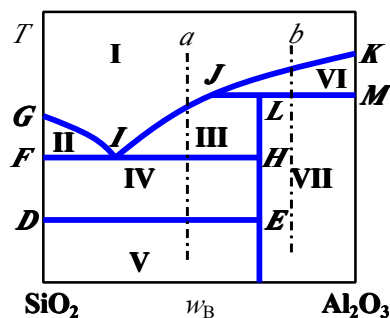
单相区(g 或 l)  $F=2$ , 两相区  $F=1$ 。

$$(2) a_B = p_B/p_B^*, \gamma_B = a_B/x_B = p_B/p_B^*x_B$$



A-B 组分的相图

6.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系统在高温区间的相图见右。已知  $\text{SiO}_2$  较低温度时以鳞石英存在,稍高温时会转化为白硅石。 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会形成莫莱石,其组成为  $2\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。



$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的高温相图

- (1) 指出相区 I~VII 的相态。
- (2) 指出图中三相线对应的相平衡。
- (3) 画出点  $a$  和  $b$  的冷却曲线。
- (4) 二组分系统如何得到纯的白硅石? (15 分)

**解:** (1) I: l      II: 白硅石+l      III: l+莫莱石

IV: 白硅石+莫莱石      V: 鳞石英+莫莱石

VI: l+ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$       VII: 莫莱石+ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$

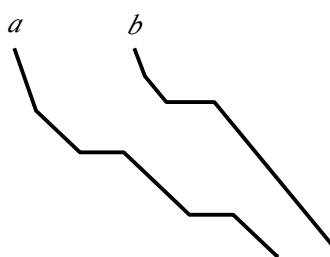
(2)  $JLM$ : 莫莱石 $\rightarrow$ l+ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$

$FIH$ : 白硅石+莫莱石 $\rightarrow$ l

$DE$ : 鳞石英+莫莱石 $\rightarrow$ 白硅石

(3) 点  $a$  和  $b$  的冷却曲线见右。

(4) 相区 II 能析出纯白硅石,因此将混合物液化并降温控制在该相区,可得到纯白硅石。



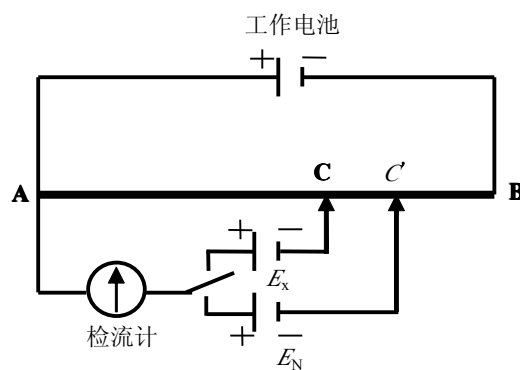
7. 电动势的测量,在物理化学研究工作中具有重要的实际意义。通过电池电动势的测量,可以获得氧化还原体系的许多热力学数据,如平衡常数、电解质活度、活度系数、离解常数、溶解度、络合常数、酸碱度以及某些热力学函数改变量等。试问:

(1) 对消法(补偿法)经常用来测量原电池的电动势。请描述对消法测量原电池电动势的原理。测量原电池的电动势时,盐桥的主要作用是什么?

(2) 原电池的电动势测量时,已知原电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa})||\text{HCl}(b=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa})|\text{Pt}$  在  $25^\circ\text{C}$  时电动势  $E=1.488 \text{ V}$ , 试计算  $\text{HCl}$  溶液中  $\text{HCl}$  的离子平均活度因子  $\gamma_{\pm}$ 。

已知  $E^\ominus(\text{Cl}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt})=1.358 \text{ V}$ ;  $F=96485.31 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(10分)

**解:** (1) 电池电动势即通过电池的电流为 0 时电池两极的电势差。实验原理如右图。实验时,先将电钥与  $E_N$  相连接,滑动  $C'$  使检流计中无电流通过,此时  $E_N$  与  $AC'$  段的电势差  $V_{AC'}$  完全抵消,故有  $E_N \propto V_{AC'}$ 。接着将电钥与  $E_x$  相连接,滑动  $C$  使检流计中无电流通过,此时  $E_x$  与  $AC$  段的电势差  $V_{AC}$  完全抵消,故有  $E_x \propto V_{AC}$ 。若上述两种情况下工作电池的电压恒定,则通过均匀电阻线的电流不变,因此



对消法测电动势原理图

$$E_x = E_N (V_{AC} / V_{AC'}) = E_N (L_{AC} / L_{AC'})$$

分别测定  $AC$  和  $AC'$  的长度  $L_{AC}$  和  $L_{AC'}$ , 标准电池的电动势已知, 即可计算待测电池的电动势。

测量原电池的电动势时, 盐桥的作用是消除液接电势。

(2) 电池反应为:  $\text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) + \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) \rightarrow 2\text{HCl}(b=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$

根据 Nernst 方程

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - (RT/zF) \ln \{a_{\text{HCl}}^2 / \{[p(\text{H}_2)/p^\ominus] [p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]\}\} \\ &= E^\ominus(\text{Cl}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}) - (RT/F) \ln a_{\text{HCl}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{得 } a_{\text{HCl}} &= \exp\{-F[E - E^\ominus(\text{Cl}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt})]/RT\} \\ &= \exp(-96485.31 \times (1.488 - 1.358)/(8.315 \times 298.15)) = 6.349 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{又 } a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2 = (\gamma_{\pm} b_{\pm}/b^\ominus)^2 = (\gamma_{\pm} b/b^\ominus)^2$$

$$\text{所以 } \gamma_{\pm} = (a_{\text{HCl}})^{1/2} / (b/b^\ominus) = (6.349 \times 10^{-3})^{1/2} / 0.1 = 0.7968$$

8.  $T=1000 \text{ K}$  时, 反应  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = 19.397 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。现有与碳反应的气体混合物, 其组成为体积分数  $\varphi(\text{CH}_4)=0.1$ ,  $\varphi(\text{H}_2)=0.8$ ,  $\varphi(\text{N}_2)=0.1$ , 试问:

(1)  $T=1000 \text{ K}$ ,  $p=100 \text{ kPa}$  时,  $\Delta_r G_m$  等于多少? 甲烷能否生成?

(2)  $T=1000 \text{ K}$  时, 压力须增加到若干, 上述合成甲烷的反应才能进行? (15 分)

$$\text{解: (1) } J_p = [p\varphi(\text{CH}_4)/p^\ominus] / [p\varphi(\text{H}_2)/p^\ominus]^2 = [\varphi(\text{CH}_4)] / [\varphi(\text{H}_2)]^2 = 0.1/0.8^2 = 0.1563$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = [19.397 + 8.315 \times 1 \times \ln(0.1563)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 3.965 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

所以甲烷无法生成。

$$(2) \Delta_r G_m < 0 \text{ 时 } 19.397 + 8.315 \times 1 \times \ln(0.1563 p^\ominus/p) < 0$$

即  $p > 1.611 p^\ominus$  时合成甲烷的反应才能进行。

9 反应  $\text{A}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时  $k_1=0.21 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1}=5.3 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $37^\circ\text{C}$  时  $k_1=0.84 \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 求  $298 \text{ K}$  时的平衡常数  $K_p$  和标准平衡常数  $K^\ominus$ 。

(2) 求  $298 \text{ K}$  时反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(3) 求正向反应的活化能  $E_{a,+}$ 。

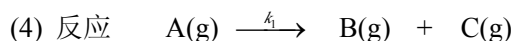
(4)  $298 \text{ K}$  时以  $10^5 \text{ Pa}$  的  $\text{A}(\text{g})$  开始进行反应, 若使总压达到  $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 问需时若干(设逆反应可忽略)? (15 分)

**解:** (1)  $K_p = k_1/k_{-1} = 0.21\text{s}^{-1}/(5.3 \times 10^{-3}\text{MPa}^{-1}\text{s}^{-1}) = 39.62\text{ MPa}$

$$K^\ominus = K_p/p^\ominus = 39.62\text{MPa}/0.1\text{MPa} = 396.2$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \times 298 \times \ln(396.2) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -14.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) E_{a,+} = RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1)/(T_2 - T_1) = [8.315 \times 298 \times 310 \times \ln(0.84/0.21)/(310 - 298)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 88.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



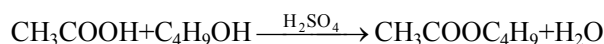
$$t=0 \quad p_{A,0} \quad 0 \quad 0 \quad p_{\text{总}} = p_{A,0}$$

$$t=t \quad p_A \quad p_{A,0}-p_A \quad p_{A,0}-p_A \quad p_{\text{总}} = 2p_{A,0}-p_A$$

$$\text{得} \quad p_A = 2p_{A,0} - p_{\text{总}} = (2 \times 10^5 - 1.5 \times 10^5) \text{Pa} = 0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ 级反应时间} \quad t = \ln(p_{A,0}/p_A)/k_1 = \ln(10^5/0.5 \times 10^5)/0.21\text{s}^{-1} = 3.3\text{s}$$

#### 10. 制取醋酸丁酯的反应



在丁醇过量时,其动力学方程为(醋酸用 A 表示):  $v_A = k_A c_A^2$

实验测得  $100^\circ\text{C}$  时, 催化剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量分数为 0.03% 时, 反应速率常数  $k_A = 1.7410 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述条件下, 醋酸初始浓度分别为  $0.90 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $1.80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在间歇反应器中进行两次实验, 问: (1) 醋酸初始浓度增加一倍, 初速率增到原来几倍? (2) 醋酸初始浓度增加一倍, 若转化率均为 60% 所需时间减少多少? (3) 当  $100^\circ\text{C}$  醋酸初始浓度为  $1.80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时反应的半衰期为多少, 再反应一半所需时间为多少? (15 分)

**说明:** 间歇反应器即为非流动的反应器, 相当于一个大烧瓶中进行的反应。

$$\text{解: (1)} \quad v_{A,0}''/v_{A,0}' = (c_{A,0}''/c_{A,0}')^2 = 2^2 = 4$$

$$(2) 2 \text{ 级反应的反应时间与转化率 } x \text{ 关系(积分式)为 } t = x/k_A c_{A,0}(1-x), \text{ 转化率 } x \text{ 相同时有}$$

$$t''/t' = c_{A,0}'/c_{A,0}'' = 1/2$$

$$(3) t_{1/2} = 1/(k_A c_{A,0}) = 1/(1.7410 \times 10^{-2} \times 1.80 \text{ min}^{-1}) = 31.91 \text{ min}$$

$$t_{3/4} = 3/(k_A c_{A,0}) = 3/(1.7410 \times 10^{-2} \times 1.80 \text{ min}^{-1}) = 95.73 \text{ min}$$

11. (1)  $298\text{K}$  时将  $10\text{g}$  水分散成表面积为  $10^5 \text{ m}^2$  的系统, 计算该过程的表面吉布斯函数。已知  $298\text{K}$  时水的表面张力为  $72 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2) 如果在上述系统中加入少量表面活性剂十二烷基硫酸钠, 当溶液的表面吸附达平衡后, 实验测得溶液的浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , 表面层中活性剂的吸附量为  $7.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。已知在此稀溶液范围内, 溶液表面张力( $\gamma$ )与浓度( $c$ )成线性关系, 即  $\gamma = \gamma_0 - bc$ , 其中  $\gamma_0$  为纯水表面张力, 该系统的表面积仍为  $10^5 \text{ m}^2$ , 计算其表面吉布斯函数。(10 分)

**解:** (1)  $\Delta G = \gamma \Delta A_s = 72 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 10^5 \text{ m}^2 = 7200 \text{ J}$

(2) 将关系式  $\gamma = \gamma_0 - bc$  代入 Gibbs 吸附等温式  $\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc$ , 得  $\Gamma = bc/RT$ , 故可得该溶液的表张力

$$\gamma = \gamma_0 - bc = \gamma_0 - \Gamma RT = (72 \times 10^{-3} - 7.8 \times 10^{-6} \times 8.315 \times 298) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 52.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Delta G = \gamma \Delta A_s = 52.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 10^5 \text{ m}^2 = 5270 \text{ J}$$