

852

## 华南理工大学

## 2011 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(二)

适用专业: 材料物理与化学, 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, 化学工程(专业学位)

**说明: 本套试题总体难度不大, 第 1 题和 2 题知识点有一定的重复。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](http://www.huacai.net)葛华才老师的邮箱: [ge1963@126.com](mailto:ge1963@126.com)

1. 苯的正常沸点为 353K (压力可视为  $p^\ominus$ ), 摩尔汽化焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。今在 353K,  $p^\ominus$  下, 将 1mol 液态苯向真空等温汽化为同温同压的苯蒸气(设为理想气体)。

- (1) 计算该过程中苯吸收的热量  $Q$  和作的功  $W$ ;
- (2) 求苯的摩尔汽化吉布斯函数  $\Delta_{\text{vap}}G_m$  和摩尔汽化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m$ ;
- (3) 求环境的熵变;
- (4) 使用哪种判据, 可以判别上述过程可逆与否? 并判别之。(15 分)

解: (1) 真空汽化,  $W=0$ 。始终态压力相同且为 353K 下的饱和蒸汽压,

$$\Delta H_m = \Delta_{\text{vap}}H_m = 30.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_m = \Delta(H_m - pV_m) = \Delta H_m - RT = (30.77 - 8.315 \times 0.353) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 27.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q = \Delta U + W = (27.83 + 0) \text{ kJ} = 27.83 \text{ kJ}$$

- (2) 状态函数与过程无关,  $\Delta_{\text{vap}}S_m = \Delta_{\text{vap}}H_m / T = 30770 / 353 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 87.17 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{vap}}G_m = \Delta H_m - T\Delta_{\text{vap}}S_m = 0$$

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

- (4)  $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = (87.17 - 78.84) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = 8.33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$ , 故为自发过程。

虽然  $\Delta_{\text{vap}}G_m = 0$ , 但该过程非恒压, 所以不能判断是平衡过程。

2. 物质的量为  $n$  的单原子分子理想气体, 在 300 K 时从 100 kPa、122 dm<sup>3</sup> 反抗 50 kPa 的外压等温膨胀到 50 kPa, 计算过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S_{\text{系}}$ ,  $\Delta S_{\text{环}}$ ,  $\Delta S_{\text{隔}}$  及同样的始终态下可逆过程的  $Q_r$  和  $W_r$ 。(15 分)

解:  $n = pV/RT = 100\ 000 \times 0.122 / (8.315 \times 300) \text{ mol} = 4.891 \text{ mol}$

$$V_2 = p_1 V_1 / p_2 = 100\,000 \times 0.122 \text{ m}^3 / 50\,000 = 0.244 \text{ m}^3$$

$$\text{恒外压过程, } W = -p_e(V_2 - V_1) = -50000 \times (0.244 - 0.122) \text{ J} = -6100 \text{ J}$$

$$\text{恒温, } \Delta U = \Delta H = 0, Q = \Delta U - W = 6100 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{系}} = nR \ln(V_2/V_1) = 4.891 \times 8.315 \times \ln(0.244/0.122) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 28.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q/T = -6100/300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S_{\text{系}} = (-20.33 + 28.19) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 7.86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{对于可逆过程, } Q_r = T \Delta S_{\text{系}} = 300 \times 28.19 \text{ J} = 8457 \text{ J}$$

$$W_r = -Q_r = -8457 \text{ J}$$

3. 在 1 kg 水中溶解 NaBr 的量为  $n$ , 298 K 时实验测得溶液的体积与  $n$  符合如下关系

$$V/\text{cm}^3 = 1002.93 + 23.189(n/\text{mol}) + 2.197(n/\text{mol})^{3/2} - 0.178(n/\text{mol})^2$$

若 NaBr 溶液浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 试求:

- (1) NaBr 的偏摩尔体积。
- (2) 溶液的凝固点和沸点。
- (3) 298 K 时溶液的渗透压。

已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。溶液的密度近似为  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。NaBr 的相对分子质量为 102.9。(15 分)

**解:** 假设该溶液为稀溶液。

(1) 用 A、B 分别表示水和 NaBr, 则

$$b_B = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, n = n_B = m_A b_B = 1 \text{ kg} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.2 \text{ mol}$$

$$V_{B,m}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = (\partial V / \partial n_B)_{T,p,n_A}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 23.189 + 1.5 \times 2.197(n/\text{mol})^{1/2} - 2 \times 0.178(n/\text{mol})$$

$$= (23.189 + 1.5 \times 2.197 \times 0.2^{1/2} - 2 \times 0.178 \times 0.2) = 24.59$$

$$(2) T_f' = T_f - \Delta T_f = T_f - K_f b_B = (0 - 1.86 \times 0.2)^\circ\text{C} = -0.744^\circ\text{C}$$

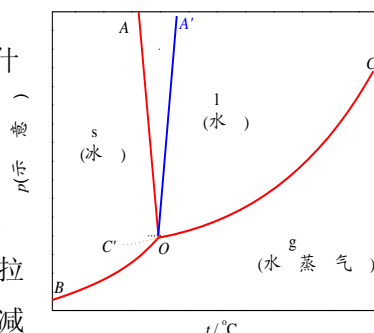
$$T_b' = T_b + \Delta T_b = T_b + K_b b_B = (100 + 0.52 \times 0.2)^\circ\text{C} = 100.208^\circ\text{C}$$

$$(3) \Pi = c_B RT = \{0.2 / [(1 + 0.1029 \times 0.2) / 1000]\} \times 8.315 \times 298 \text{ Pa} = 971.2 \text{ kPa}$$

**注意:** NaBr 为强电解质, 在稀水溶液中解离为  $\text{Na}^+$  和  $\text{Br}^-$ 。因此, 依数性公式采用 2 倍 NaBr 的浓度进行计算比较合理。采用 NaBr 浓度计算亦可以, 因为这是理论预测, 具体应由实验结果而定。

4. (1) 利用相图说明冰熔化时与其它物质熔化时为什么会出现不同的现象? (2) 画出水的过冷线, 简要说明为什么会出现过冷线? (10 分)

**解答:** (1) 水与其它物质相图的差别是熔化曲线变化趋势不同, 前者斜率为负(OA), 后者为正(OA'), 根据克拉佩龙方程  $dp/dT = \Delta_{\text{熔化}} H / T \Delta V$  可知, 冰熔化时  $\Delta V < 0$  即体积减



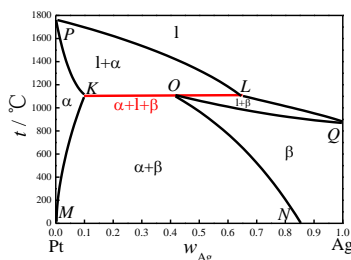
少, 而其它物质熔化时体积增加。

(2) 水的过冷线( $OC'$ )见图。出现的原因涉及新相即冰形成开始时晶粒很小, 饱和蒸汽压远大于常规晶粒的值, 因此必须降低温度(过冷)方能达到两相平衡, 因此出现过冷现象。

5. 已知铂与银二元金属系统可形成两种固溶体, 转变温度为  $1186^{\circ}\text{C}$ , 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  $1772^{\circ}\text{C}$  和  $961.9^{\circ}\text{C}$ 。解决下列问题:

- (1) 画出铂银二元金属系统相图(草图)。
- (2) 标出各相区的相态。
- (3) 指出三相线及其对应的相态。
- (4) 室温时含银铂合金最多可加多少银? 含银质量分数 0.10 时有没有办法制得均匀的铂合金?
- (5) 假设有人用加银的白金(铂)冒充纯白金卖, 你是否有办法区分? (15 分)

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) 根据相图可知,  $\alpha$  区为铂合金区, 室温下含银小于 0.01 时可得到铂合金。含银 0.10 时一般得不到均匀的铂合金, 但通过在  $1100^{\circ}\text{C}$  左右时迅速降温(制止晶型转变)有可能实现制得。

(5) 可测定冷却曲线区分。纯铂只有一个冷凝温度, 合金有比较宽的冷凝温度范围。

6. 有理想气体反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ , 在  $1000\text{ K}$  时,  $K^{\ominus} = 3.45$ , 计算在  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_3$  的分压分别为  $2.03 \times 10^4\text{ Pa}$ 、 $1.01 \times 10^4\text{ Pa}$  和  $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$  的混合气中发生上述反应的  $\Delta_r G_m$ , 并判断反应自发进行的方向。若  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  的分压仍分别为  $2.03 \times 10^4\text{ Pa}$  和  $1.01 \times 10^4\text{ Pa}$ , 为使反应正向进行,  $\text{SO}_3$  的分压最大不能超过多少? (15 分)

$$\text{解: } \Delta_r G_m = RT \ln(J_p / K^{\ominus}) = 8.315 \times 1000 \times \ln(1.01^2 / (0.203^2 \times 0.101 \times 3.45)) \text{ J mol}^{-1} = 35449 \text{ J mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m > 0$ , 反应不能正向进行。若要正向进行时

$$\Delta_r G_m = RT \ln(J_p / K^{\ominus}) = 8.315 \times 1000 \times \ln((p/p^{\ominus})^2 / (0.203^2 \times 0.101 \times 3.45)) \text{ J mol}^{-1} < 0 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{即 } p < 0.1198 p^{\ominus} = 1.198 \times 10^4 \text{ Pa}$$

7. 有如下晶型转变反应  $\text{HgS(红)} \rightleftharpoons \text{HgS(黑)}$ ,

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J mol}^{-1}) = 17154 - 25.48 T/\text{K}$$

(1) 在  $100^\circ\text{C}$  时哪种物质最稳定? (2) 求反应的转变温度。 (10 分)

解: (1)  $\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J mol}^{-1}) = 17154 - 25.48 \times 373.15 = 7476 > 0$ , 不能发生  $\text{HgS(红)}$  的晶型转变反应, 即  $\text{HgS(红)}$  更稳定。

(2) 转变温度时:  $\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J mol}^{-1}) = 17154 - 25.48 T/\text{K} = 0$

得  $T = 17154 / 25.48 \text{ K} = 673.2 \text{ K}$

8. 试将反应  $\text{Cd(s)} + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}} = 1.0) + 2\text{I}^-(a_{\text{I}^-} = 1.0)$

设计为电池。求  $298.15 \text{ K}$  时电池电动势  $E^\ominus$ 、反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus$  和平衡常数  $K^\ominus$ 。

如将反应写成  $\frac{1}{2}\text{Cd(s)} + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}} = 1.0) + \text{I}^-(a_{\text{I}^-} = 1.0)$ ,

此时的电池电动势  $E^\ominus$ 、反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus$  和平衡常数  $K^\ominus$  又是多少? 已知  $E^\ominus(\text{I}_2|\text{I}) = 0.5355 \text{ V}$ ;

$E^\ominus(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.4029 \text{ V}$ 。 (15 分)

解: 设计的电池如下:

阴极(正极):  $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$

阳极(负极):  $\text{Cd(s)} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$

电池:  $\text{Cd(s)} | \text{CdI}_2 | \text{I}_2(\text{s})$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{I}_2|\text{I}) - E^\ominus(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = 0.5355 \text{ V} - (-0.4029 \text{ V}) = 0.9384 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times 0.9384 \text{ kJ mol}^{-1} = -181.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(zFE^\ominus / RT) = \exp(2 \times 96500 \times 0.9384 / (8.315 \times 298.15)) = 5.337 \times 10^{31}$$

如将反应改写为: (2)  $\frac{1}{2}\text{Cd(s)} + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}(a_{\text{Cd}^{2+}} = 1.0) + \text{I}^-(a_{\text{I}^-} = 1.0)$

有  $E^\ominus(2) = 0.9384 \text{ V}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(1)/2 = -90.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $K^\ominus(2) = K^\ominus(1)^{1/2} = 7.305 \times 10^{15}$

9. 某化合物的分解为一级反应, 在温度为  $600 \text{ K}$ , 反应物浓度为  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  时, 其反应速率为  $5.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。已知该反应的活化能为  $E_a = 183.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

(1) 求  $600 \text{ K}$  时该反应的速率常数;

(2) 若起始浓度为  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ , 求反应时间为  $15 \text{ s}$  时反应物的浓度;

(3) 若反应温度为 630 K, 反应时间为 15 s, 其转化率可达多少? (15 分)

解: (1)  $k = v/c = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} / 0.1 \text{ mol dm}^{-3} = 0.053 \text{ s}^{-1}$

(2)  $c = c_0 \exp(-kt) = 0.2 \exp(-0.053 \times 15) \text{ mol dm}^{-3} = 0.09032 \text{ mol dm}^{-3}$

(3) 630K 时的速率常数

$k' = k \exp(E_a(T_2 - T_1) / RT_1 T_2) = 0.053 \text{ s}^{-1} \exp(183300 \times 30 / (8.315 \times 600 \times 630)) = 0.3049 \text{ s}^{-1}$

$x = 1 - \exp(-k't) = 1 - \exp(-0.3049 \times 15) = 0.9897$

10. 298K 时 乙醇水溶液的表面张力  $\gamma$  与乙醇浓度  $c$  的关系为:

$$\gamma / (10^{-3} \text{ N m}^{-1}) = 72 - 0.5 (c/c^\ominus) + 0.2 (c/c^\ominus)^2$$

求: (1) 298K 时 纯水的表面张力;

(2)  $c/c^\ominus = 1$  时, 乙醇在液面的表面吸附量;

(3) 曲率半径为  $10^{-6} \text{ m}$  纯水液滴(凸形液面)会产生多大的附加压力? (10 分)

解: (1)  $c=0$  即为纯水, 即  $\gamma = 72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$

(2)  $cd\gamma/dc = c[-0.5 + 0.4(c/c^\ominus)]10^{-3} \text{ N m}^{-1}/c^\ominus = -10^{-4} \text{ N m}^{-1}$

$\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc = 10^{-4} \text{ N m}^{-1} / (8.315 \times 298 \text{ N m} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4.036 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}$

(3)  $\Delta p = 2\gamma/r = 2 \times 72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} / 10^{-6} \text{ m} = 144 \text{ kPa}$

11. 273K 时用钨粉吸附正丁烷分子, 压力为 11kPa 和 23kPa 时, 对应的吸附体积(标准体积)分别为  $1.12 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$  和  $1.46 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ , 假设吸附服从 Langmuir 吸附等温式。

(1) 计算吸附系数  $b$  和饱和吸附体积  $V_\infty^a$ 。

(2) 若知正丁烷分子的截面积为  $28.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , 计算在单分子层覆盖下钨粉的比表面积。(15 分)

解: (1) Langmuir 线性关系:  $V^{-1} = (V_\infty^a)^{-1} + (bV_\infty^a)^{-1} p^{-1}$ , 斜率为

$(bV_\infty^a)^{-1} = (V_2^{-1} - V_1^{-1}) / (p_2^{-1} - p_1^{-1}) = (1.46^{-1} - 1.12^{-1}) / (23^{-1} - 11^{-1}) = 4.384 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \text{ kg}$

$(bV_\infty^a) = 0.2281 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$

得  $(V_\infty^a)^{-1} = V_1^{-1} - (bV_\infty^a)^{-1} p_1^{-1} = (1.12^{-1} - 4.384 \times 11^{-1}) \text{ dm}^3 \text{ kg} = 0.4943 \text{ dm}^3 \text{ kg}$

$V_\infty^a = 2.023 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ ,  $b = 0.2281 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \text{ kg}^{-1} / V_\infty^a = 0.2281 \text{ kPa}^{-1} / 2.023 = 0.1128 \text{ kPa}^{-1}$

(2)  $a_s = (V_\infty^a / 22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) L_A = (2.023 / 22.414) \times 6.022 \times 10^{23} \times 28.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

$= 15490 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$