

华南理工大学《物理化学》64-1 试卷

专业_____ 班级_____ 编号_____ 姓名_____ 分数_____

一、选择题 (共 10 题, 15 分)

1. 下列的过程可应用公式 $\Delta H = Q$ 进行计算的是 () (2 分)
 - A. 不做非体积功, 始末态压力相同但中间压力有变化的过程
 - B. 不做非体积功, 一直保持体积不变的过程
 - C. 273.15K, p^θ 下液态水结成冰的过程
 - D. 恒容下加热实际气体
2. 苯和甲苯在恒温恒压条件下混合形成理想液体混合物, 其 $\Delta_{\text{mix}} S$ () (1 分)
 - A. >0
 - B. <0
 - C. $=0$
 - D. $\neq 0$
3. $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 系统中加入一种固体催化剂, 可生成一种气态氮氧化物, 则系统的自由度为 () (2 分)
 - A. 1
 - B. 2
 - C. 3
 - D. 4
4. 纯水的表面张力为 γ_1 , 某溶质的表面张力为 γ_2 , 且 $\gamma_2 > \gamma_1$, 制成水溶液后, 溶质的表面浓度为 c_s , 本体浓度为 c , 则 () (2 分)
 - A. $c_s > c$
 - B. $c_s < c$
 - C. $c_s = c$
 - D. $c_s = 0$
5. 在 400 K 时, 液体 A 和 B 的蒸气压分别为 40 kPa 和 60 kPa, 两者组成理想液体混合物。当气-液平衡时, 溶液中 A 的摩尔分数为 0.6, 则在气相中 B 的摩尔分数应为 () (2 分)
 - (A) 0.31
 - B. 0.40
 - C. 0.50
 - D. 0.60
6. 电解 CuSO_4 溶液时, 当通过溶液的电量 Q 为 $2F$ 时, 则在阴极上将析出 Cu 的量为 () (1 分)
 - (A) 0.5 mol
 - B. 1 mol
 - C. 1.5 mol
 - D. 2 mol
7. 同外压恒温下, 微小液滴的蒸气压比平面液体的蒸气压: () (1 分)
 - (A) 大
 - B. 一样
 - C. 小
 - D. 不定
8. 在相图上, 当体系处于下列哪一点时只存在一个相? () (1 分)
 - (A) 恒沸点
 - B. 熔点
 - C. 临界点
 - D. 低共熔点
9. 反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 在温度 T 时的速率方程为 $\text{d}c_{\text{B}}/\text{d}t = k_{\text{B}}c_{\text{A}}$, 则此反应的半衰期为:
 - A. $\ln 2/k_{\text{B}}$
 - B. $2\ln 2/k_{\text{B}}$
 - C. $k_{\text{B}}\ln 2$
 - D. $2k_{\text{B}}\ln 2$
10. 下列哪一种不属胶体系统的电动现象? () (1 分)
 - A. 电导
 - B. 电泳
 - C. 电渗
 - D. 沉降电位

二、填空题 (共 6 题, 10 分)

1. 稀溶液的依数性计算公式有_____, _____, _____, _____. (2 分)
2. 冰熔化时体积_____, 熔化焓_____0, 故蒸汽压与温度关系 $\text{d}p/\text{d}T$ _____0. (2 分)
3. 已知 NaAc、NaCl、HCl 水溶液无限稀释时的摩尔电导率分别为 Λ_1 , Λ_2 , Λ_3 , 则 HAc 的摩尔电导率为_____. (1 分)
4. 室温时, 水在一根粗细均匀的玻璃毛细管中, 将上升到高度 h . 如将毛细管折断至 $h/2$

处，水将沿壁升至 _____ 处，此时管中水面的曲率半径将 _____。(2分)

5. Langmuir 吸附等温式为 _____，适用于 _____ 分子层吸附。(1分)

6. 气体反应碰撞理论的要点：(2分)

(1)

_____，

(2)

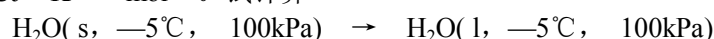
_____，

(3)

_____。

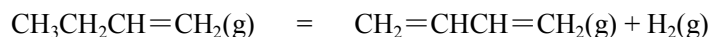
三、计算题 (共 6 题, 60 分)

1. 已知水在 0°C ， 100 kPa 下的熔化焓为 $6.009\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；冰和水的平均摩尔热容分别为 37.6 和 $75.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算



的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG ，并说明该过程能否自发进行？(10分)

2. 用丁烯脱氢制丁二烯的反应如下：(10分)



反应过程中通入水蒸气，丁烯与水蒸气的摩尔比为 $1:15$ ，操作压力为 $2.026\times 10^5\text{ Pa}$ 。已知 25°C 时的热力学数据：

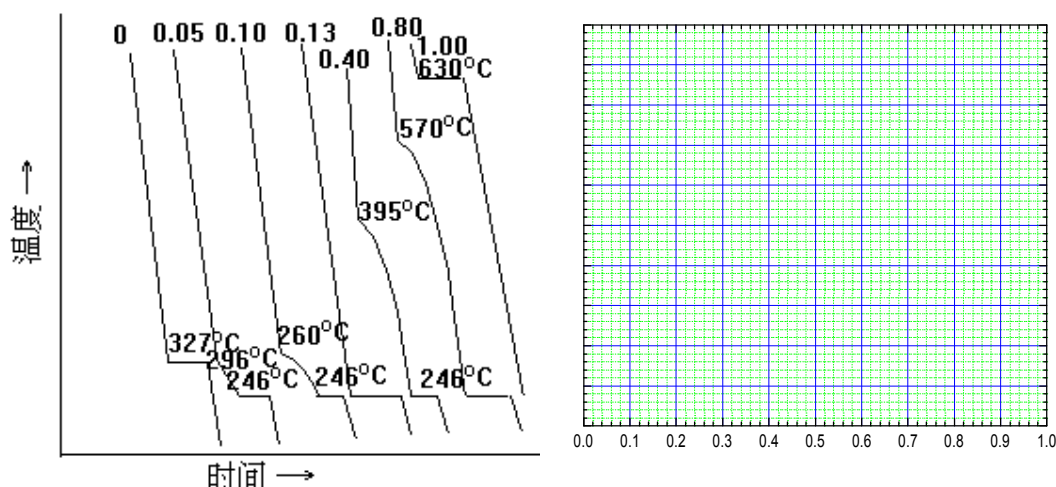
	$\Delta_f H_m^{\ominus} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\ominus} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
丁二烯	110.16	150.67
丁烯	-0.13	71.29

试求：(1) 反应在 25°C 时的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ ， $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 。

(2) 问在什么温度下丁烯的平衡转化率为 40% 。假设反应热效应和过程熵变不随温度变化，气体视为理想气体。

(3) 增加压力和水蒸汽是否对提高转化率有利？(10分)

3. 已知含 Sb 质量分数不同 Pb-Sb 系统的冷却曲线见下图，试绘制 Pb-Sb 相图，并指明各相区的相数、相态及自由度。(10分)



4. 25°C 时电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ 的标准电动势为 0.222 V ，实验测得氢气压力为 p^{\ominus} 时的电动势为 0.385 V 。(1) 请写出正、负极及电池的反应式；(2) 计算电池中 HCl

溶液的活度；(3) 计算电池反应的 $\Delta_r G_m$ 。(10 分)

5. 某液体的表面张力与温度的关系如下：

$$\gamma / (10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 21.50 - 0.086(t / ^\circ\text{C})$$

今将 10kg 该液体在 80℃ 及 101325Pa 下等温可逆分散成半径为 $1.00 \times 10^{-7} \text{m}$ 的球形小液滴，计算：(1) 小液滴的附加压力。(2) 若将半径为 $1.00 \times 10^{-7} \text{m}$ 的毛细管插入该液体中，已知润湿角 θ 为 20° ，则管中液面将上升多少？。(10 分)

已知 80℃ 及 101325Pa 时该液体的密度为 $882 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，摩尔质量为 $74 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，不考虑分散度对表面张力的影响。

6. 硝基异丙烷在水溶液中与碱中和反应的速率常数可用下式表示

$$\ln \{k / (\text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)\} = -7284.4 / (T / \text{K}) + 27.383$$

试求：(1) 反应的级数。

(2) 反应的活化能 E_a 。

(3) 反应在 283 K 时的半衰期，已知硝基异丙烷与碱的浓度均为 $0.008 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。(10 分)

四、问答题 (共 3 题, 15 分)

1. 将反应 $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$ 设计成电池，要求写出正负极反应，排出电池并列出电池电动势的计算式。(5 分)

2. 混合等体积的 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KBr}$ 和 $0.09 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液所得的溶胶，

(1) 试写出胶团结构式；

(2) 指明电泳方向；

(3) 比较 MgSO_4 ， Na_2SO_4 ， MgCl_2 电解质对溶胶的聚沉能力并简述原因。(5 分)

3. 简单解释如下现象(任选两小题说明，共 5 分)

(1) 植物能将营养水分从根部输送到几十米高的树冠上的原因？

(2) 液体爆沸现象及其解决方法？

(3) 表面活性剂的助洗原理？

(4) 热力学三大定律主要解决什么问题？

华南理工大学《物理化学》64-1 试卷参考答案

一、选择题 (共 10 题, 15 分)

1. C
2. A $\Delta_{\text{mix}} S > 0$
3. C $P=2, C=4-1-0=3, f=C+2-P=3$
4. B. 溶质是非表面活性物质
5. C. $y_B = p_B/p_{\text{总}} = p_B^*/(p_A^*x_A + p_B^*x_B) = 0.50$
6. D.
7. A
8. C.

$$9. B. -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{2dt} = \frac{k_B}{2} c_A, \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_A} = \frac{2 \ln 2}{k_B}$$

10. A. 电动现象指带电的固体表面与带反离子的流体之间的相对运动。

二、填空题 (共 6 题, 10 分)

1. $\Delta p_A = p_A^*x_B, \Delta T_b = K_b b_B, \Delta T_f = K_f b_B, \Pi = c_b RT$
2. 减少, >, <
3. 管端, 变大
4. 独立子, 平衡(概然)
5. $\Lambda_1 - \Lambda_2 + \Lambda_3$
6. $\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty} = bp/(1+bp)$, 单

三、计算题 (共 7 题, 60 分)

1. 解: 系统的变化过程

根据理想气体状态方程

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 \quad \text{可得 } T_1 = T_2 = 300.15 \text{ K}$$

即为等温过程(这是解本题的关键! 若先算出 V_1 , 再算 T_2 值, 因为保留有效位数的不同引起计算误差, 有可能出现 $T_1 \neq T_2$)。根据理想气体恒温时有

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -(p_1/5)(5V_1 - V_1) = -0.8p_1V_1 = -0.8nRT_1 \\ = -[0.8 \times 1 \times 8.134 \times 300.15] \text{ J} = -1996 \text{ J}$$

由第一定律可得 $Q = \Delta U - W = 1996 \text{ J}$

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (1 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(5/1) = 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta A = -4016 \text{ J}$$

注意: 若要计算 ΔG , 但没有给出绝对熵数值的过程, 必然是等温过程。

$$2. \text{解: (1)} \Delta_r G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^0 = 79.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r H_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^0 = 110.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r S_m^0 = (\Delta_r H_m^0 - \Delta_r G_m^0)/T = 0.104 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$



$$t=0 \text{ 时:} \quad 1 \text{ mol} \quad 0 \quad 0 \quad 15 \text{ mol}$$

$$\text{平衡时:} \quad (1-0.4) \text{ mol} \quad 0.4 \text{ mol} \quad 0.4 \text{ mol} \quad 15 \text{ mol}$$

$$\sum_B n_{B,e} = 16.4 \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$$

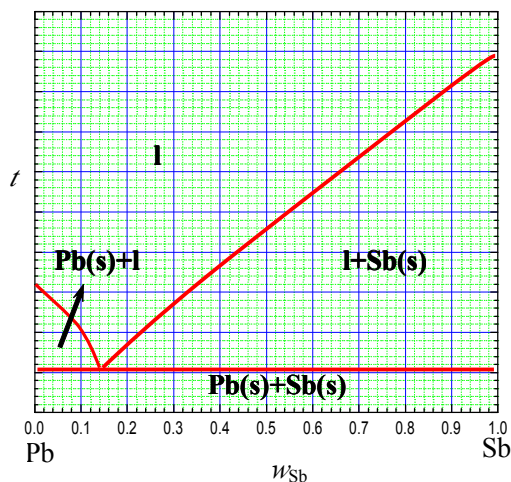
$$K^{\ominus} = \prod_B n_B^{\nu_B} (p/p^{\ominus}) / \left[\sum_B n_{B,e} \right]^{\sum_B \nu_B} = 0.0325 \quad (2 \text{ 分})$$

$$-RT \ln K^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}(T) = \Delta_r H^{\ominus} - T \Delta_r S^{\ominus} \quad (1 \text{ 分})$$

$$T = \Delta_r H^{\ominus} / (\Delta_r S^{\ominus} - R \ln K^{\ominus}) = 833 \text{ K} \quad (2 \text{ 分})$$

(3) 加压不利，增加水蒸气有利。 (2 分)

3. 已知含 Sb 质量分数不同 Pb-Sb 系统的冷却曲线见下图，试绘制 Pb-Sb 相图，并指明各相区的相数、相态及自由度。(10 分)



单相，两相区，三相线对应的 $F=2,1,0$

4. 解：(1) 正极反应： $2\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$

负极反应： $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应： $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

(2) (2) $E = E^{\ominus} - (0.05916\text{V}/2) \lg \{ a_{\text{HCl}}^2 / (P_{\text{H}_2} / p^{\ominus}) \}$
 $a_{\text{HCl}} = 0.001756$

(3) $\Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 0.385 \times 96500 = -74.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. 解：80℃时溶液的表面张力 $\gamma / (10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 21.50 - 0.086 \times 80 = 14.62$

(1) $\Delta p = 2\gamma / r = 2 \times 14.62 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1} / 1.00 \times 10^{-7}\text{m} = 2.924 \times 10^5\text{Pa}$

(2) $\Delta p = 2\gamma / r = 2\gamma \cos \theta / r' = \rho g h$

$h = 2\gamma \cos \theta / \rho g r'$

$= 2 \times 14.62 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 20^\circ / (882\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80\text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 1.00 \times 10^{-7}\text{m})$
 $= 31.8\text{m}$

6. 解：(1) 根据 k 的单位可知为二级。

(2) $\ln k = \ln A - E_a / (RT)$, 对照已知条件

$E_a / R = 7284.4 \text{ K}$

$E_a = 60.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5 分)

(3) $\ln k = 1.643$

$k = 5.17 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

$t_{1/2} = 1 / (k_2 c_{A0}) = 24.18 \text{ min}$ (5 分)

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 3.142^2 \times 4.28 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \times 1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

7. 解：

$= 9.41\text{K}$

$q_r = T / \sigma \Theta_r = 298\text{K} / (1 \times 9.41\text{K}) = 31.7$

四、问答题 (共 3 题, 15 分)

1. 正极反应: $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}$

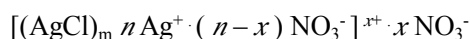
负极反应 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+ \quad \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

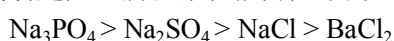
$$E = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}^2 p^\theta}{\alpha_{\text{Ag}^+}^2 p_{\text{H}_2}}$$

电动势

2. 解: AgNO_3 稍过量, 为稳定剂, 所以胶团结构为



胶粒带正电, 电泳朝负极移动。若要使该溶胶聚沉, 起聚沉作用的主要是电解质中的负离子, 价数越高, 聚沉能力越大; 而同样负离子时, 电解质中的正离子起消弱聚沉作用, 且价数越高消弱越大, 所以聚沉能力大小为



3. 答: (1) 植物中有许多毛细管, 植物营养属稀溶液, 毛细管和渗透现象两者共同作用可引起几十米的压力差, 促使植物营养从根部输送到几十米甚至上百米的树冠中。

(2) 因液体沸腾产生气相, 开始时产生气泡, 气泡逸出除需克服外压外, 还需克服附加压力, 气泡越小, 附加压力越大, 所以对正常平液面已达气液平衡时, 微小气泡内气液相仍未平衡, 需提高温度才达到平衡, 这时是非平衡态, 一旦沸腾, 很容易爆沸。为此可加入沸石, 内有气孔, 作为气相中心, 可减少过热现象。

(3) 降低表面张力使油污不润湿衣物, 乳化作用使油污分散而起助洗作用。

热力学第一定律解决能量交换问题; 热力学第二定律解决过程的方向性和限度问题; 热力学第三定律解决熵的绝对值计算问题。