

华南理工大学
2009 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(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

共 3 页

一、计算题

1、4 mol某理想气体由始态 (600 K, 800 kPa) 经绝热、反抗 600 kPa外压膨胀到平衡态, 再等容加热到系统压力上升到 700 kPa。试求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知 $S(600\text{K}, 800\text{ kPa})=100\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{V,m}=12.47\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(16分)

2、已知298K时的数据如下:

	$\Delta_f H_m^s / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^s / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH ₃ OH(l)	-238.66	126.8	
H ₂ (g)		130.68	28.82
CO(g)	-110.53	197.67	29.14

假设热容与温度无关, H₂(g)和CO₂(g)为理想气体, 计算下述反应的 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔG_m 。



3、在 25°C时测定丙酮的摩尔分数为 0.1 的水溶液蒸气压, 测得和溶液平衡的气相中水的分压为 3.026 kPa, 丙酮的分压为 1.7599 kPa。在相同温度下, 水和丙酮的饱和蒸气压分别为 3.173 kPa和 2.9064 kPa, 丙酮的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 为 30.53 kJ·mol⁻¹。

(1) 求此溶液中各组分的活度因子;

(2) 计算 25°C时, 9mol 水和 1mol 丙酮混合时的吉布斯自由能变, 并与制成理想溶液的值作比较;

(3) 求此溶液 27°C时的丙酮分压, 设活度因子不随温度改变。(15分)

4、醋酸分子在气相发生部分缔合, 反应如下:



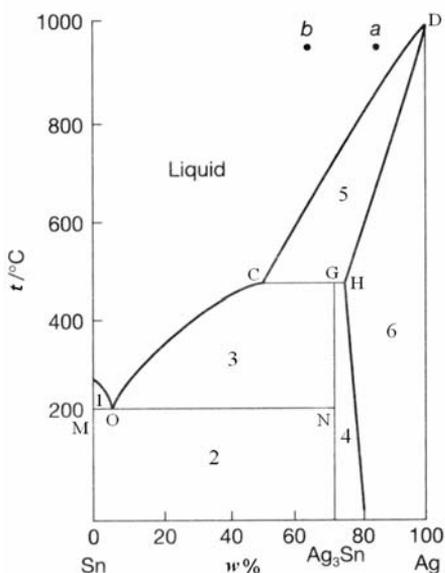
在 100 kPa 下, 测得 398K 和 438K 醋酸的转化率分别为 0.671, 0.380, 计算上述缔合反应热和 438K 时的吉布斯自由能变。(15分)

5、25°C时，电池 $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})|\text{H}_2\text{S}$ 水溶液(aq, $a = 1$) $|\text{O}_2(\text{g}, p=1.5 \times 10^5 \text{ Pa})|\text{Pt}$ 的标准电动势为 1.92 V。

- (1) 写出该电池的电极及电池反应；
- (2) 计算 25°C时电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ；
- (3) 计算 25°C时电池的电动势；
- (4) 已知电极 $\text{Ag}^+|\text{Ag}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt}$ 的标准电极电势分别为 0.799 V, 1.23 V；求 25°C时反应 $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 的标准平衡常数。（16分）

6、银 (Ag) 和锡 (Sn) 构成的二元金属相图如下图所示，已知Ag和Sn的摩尔质量分别为 108, 118.7 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据相图请回答下列问题：

- (1) 标出各区的相态；
- (2) 指出三相平衡线并写出对应的三相平衡式（冷却过程）；
- (3) 绘出组成为 a 和 b 熔融液冷却至室温对应的冷却曲线，并标明相变过程；
- (4) D 点对应的组分数和条件自由度；
- (5) 在什么条件下，熔融液冷却可完全得到纯 $\text{Ag}_3\text{Sn}(\text{s})$ 化合物？（16分）



7、反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 在偏离平衡后会发弛豫回到平衡态。实验测得在 298K 温度下，弛豫时间 $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}([\text{H}^+]_{\text{eq}} + [\text{OH}^-]_{\text{eq}})} = 37 \times 10^{-5}$ 秒，式中 $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ 和 $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ 为平衡浓度，且 $\text{p}K_w = 14.01$ 。已知此反应的正反应为一级反应，而逆反应为二

级反应，平衡时水的浓度为 $55.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。计算反应的正、逆向反应速率常数 k_1 和 k_{-1} 。
(10 分)

8、Szyszkowski 将含有机物的稀水溶液表面张力表示为下式：

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{RT}{\omega} \ln(1 + kc)$$

这里 γ_0 为溶剂水的表面张力，在 298K 下为 $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ， c 为溶质的摩尔浓度 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)， k 为有机化合物的特性常数。对正戊醇， $k = 24 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\omega = 2.25 \times 10^5 \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求 298K 下：

- (1) 当 $c = 0.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时正戊醇的表面过剩；
- (2) 当正戊醇浓度足够高，达到饱和吸附时的表面过剩；
- (3) 饱和吸附时，吸附于表面上正戊醇分子的截面积。 (16 分)

二、简答题

9、请用学到的热力学知识解释：有些在常温常压下不可能进行的反应，在高温下却可以进行。 (8 分)

11、请简要叙述法拉第 (Faraday M.) 定律并写出其数学表达式。 (7 分)

10、解释产生渗透压的本质原因。简述反渗透和渗透压测定的主要应用有那些。
(8 分)

12、简述溶胶的聚沉，并列举几个可引发溶胶聚沉的因素。 (7 分)