

$$dg = du + pdv + vdp - Tds - sdT$$

$$= -Tds + pdv$$

$$\frac{pV}{RT} = z = \frac{pV_m}{pV_m} > 1$$

合肥工大 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：物理化学(一)

一、(30分) 综合填空题 (选做 15 题, 在本卷上作答)

$$dA = -sdT - pdv + \sum n_i dn_i$$

- 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$, 其中 $a = 1.48 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 则此气体的压缩因子 $Z > 1$, 节流膨胀后温度 \downarrow .
- 体积和组成不变条件下, 随着温度上升, 封闭系统的 A 和 S 将分别 减小 和 增大.
- 300K 下, 某理想气体 $T(\Delta G_m / \Delta T)_p = -6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G_m - U_m = -3525 \text{ J}$.
- 绝热恒容容器内, 甲烷与氧气燃烧, 则过程 $\Delta U = 0, \Delta H > 0$.
- 某水溶液在 -1.5°C 凝固, 相同压力下该溶液的状态为 T 则 T/K 为 373.6, 373.0, 271.7, 371.7.

Handwritten notes on the right side of the page:

$$ZRT = RT + ap$$

$$Z = \frac{RT + ap}{RT}$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T}$$

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

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$m_{\pm} = (0.02 \cdot 0.01)^{1/2} = 0.0158 \text{ mol/kg}$$

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} / b^{\pm}$$

- 100 kPa 下 $\text{CaCO}_3(s)$ 部分分解达平衡, 则组分数为 2, 自由度为 0.
- 具有最大正偏差的气液 $T-x$ 相图上呈现出 最低恒沸点 气液组成 1:1.
- 300K 下, 1 mol 甲苯和 1 mol 苯混合成理想溶液混合物, 则该混合过程有: $\Delta S = R \ln 2$, $\Delta H = 0$, $\Delta G = -R T \ln 2 = -1.72 \text{ kJ}$.
- 298.2 K 时 $0.0100 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.544$. 则 $m_{\pm} = 0.0183$, $\gamma_{\pm} = 0.0086$.
- 可逆电池 $\text{Pt} | \text{Cl}_2(40.0 \text{ kPa}) | \text{NaOH}(0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{O}_2(60.0 \text{ kPa}) | \text{Pt}$, 在 298.2K 下的电动势 $E = 1.139 \text{ V}$.
- 电池 $\text{Ag} | \text{AgCl}(s) | \text{KCl}(0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Ag}^+(aq) | \text{Ag}$ 中用作盐桥的电解质为 KNO_3 .

- 与化学吸附相比, 物理吸附的吸附速度 快, 吸附热的绝对值 小.
- 气体 B 在固体上的吸附符合朗格缪尔理论, B 的压力为 5 kPa 时 $\theta = 1/3$, 则吸附常数 $b = 0.1 \text{ kPa}^{-1}$. $\theta = 1/2$ 对应的气相压力 $p = 10 \text{ kPa}$.
- 微小液滴的蒸气压由 $\ln(p_r/p) = \frac{2\gamma M}{rT\rho}$, 液滴半径更小时 p_r 更大.
- 固气界面张力大于固液界面张力时, 该液体 润湿 固体, 接触角 $\theta < 90^\circ$.

- 配分函数的定义式为 $q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$. 玻尔兹曼分布公式为 $n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$. 两能级的简并度相等 $E_2 - E_1 = 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由玻尔兹曼分布定律可得在 298.2K 时两能级的粒子数比值 $n_2/n_1 = 0.037$.
- 某反应的半衰期与初始浓度无关, 则反应级数为 1, 由阿累尼乌斯公式可知 温度升高导致反应的半衰期缩短.
- 电动势法测定热力学函数所依据的公式有 $\Delta_{\text{thm}} = -zFE$ 和 $\Delta_{\text{thm}} = -zFE + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$.
- 列出补偿法测定热力学函数实验中的主要仪器 (至少 4 种): 电位计, 标准电池, 精密天平, 工作电源, 温度电偶.

二、(12分) 1.00 mol 双原子分子理想气体经下述不同过程到达各自的终态, 始态均为 100 kPa, 300 K, 计算下述各过程的 W , ΔH , ΔS 和 ΔG , 已知始态摩尔焓为 $205.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{v,m} = 2.5R$.

- 恒温可逆压缩至 500 kPa;
- 恒压可逆冷却至 200 K;
- 恒外压 20 kPa 绝热不可逆膨胀过程.

Handwritten calculations for the first two processes:

$$1. \Delta p = \Delta H = nC_{p,m}(200 - 300) = -2916 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -11.86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -2916 - (200)(-11.86) = -2885 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = nC_{v,m}(200 - 300) + 2916 = 2885 \text{ J}$$

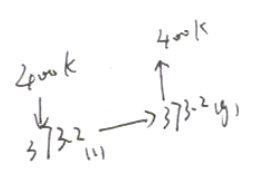
Handwritten calculations for the second process:

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 0$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta S = nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -5.77 \text{ J/K}$$

$$-Q = W = T \Delta S = -1.743 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = -T \Delta S = 1.743 \text{ kJ/mol}$$



五、(12分)在气液平衡的 373.2 K 和 101.3 kPa 下,水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 为 40.68 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,假定蒸气为理想气体、液体体积可以忽略不计。

1. 在 373.2 K 和 101.3 kPa 下将 2.00 mol 水蒸发成气体计算该过程的 ΔU 、 ΔA 和 ΔG ;

2. 将 2.00 mol 温度和压力分别为 373.2 K 和 101.3 kPa 液态水注入一真空容器中,蒸发成 373.2 K、10.0 kPa 的气体,计算该过程的 ΔG 、 ΔU 和 ΔS 。

$\Delta_{\text{vap}}H_m$
 $\Delta_{\text{vap}}G_m$

假定 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 与温度无关,计算在 400.0 K、101.3 kPa 下液态水蒸发过程的 $\Delta_{\text{vap}}G_m$ 。

四、(12分)在 298.2 K 下,已知反应 $2\text{Ag}(s) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{Ag}_2\text{O}(s)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -11.20 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $-31.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

1. 计算 298.2 K 时上述反应的标准平衡常数和 $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ 的分解压。

2. 假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关,求上述反应在 100.0 kPa 下的平衡温度。

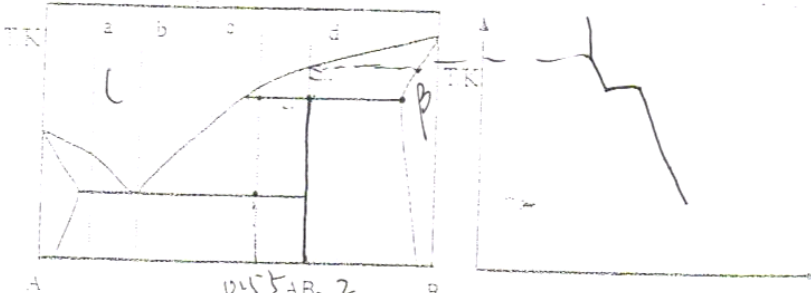
五、(12分)在 298.2 K 时测得电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(b) | | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg}$ 的电动势 $E_1 = 1.10085 \text{ V}$, $b_1 = 0.00500 \text{ mol kg}^{-1}$ 时测得 $E_2 = 1.1111 \text{ V}$ 。

1. 写出 E_1 时的电极反应和电池反应;

2. 若知 $b_2 = 0.00500 \text{ mol kg}^{-1}$ 时, $\gamma_{\pm} = 0.8871$, 并设 $b_1^\ominus = b_2^\ominus = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ 时的离子平均活度系数 γ_{\pm} 和离子平均活度 a_{\pm} ($T = 96 + 485C \cdot \text{mol}^{-1}$)。

3. 计算 298.2 K 下该电池反应的标准平衡常数。

六、(10分)常压下,苯-二组分凝聚系统相图如下:



- 在图中各相区内标明相态(含具体物质)和自由度;
- 画出 a、b、c、d 各点冷却的步冷曲线;
- 将 10.0 mol $x_B = 0.55$ 的溶液自 c 点冷却,析出固体 5.0 mol 时,计算与固体平衡的溶液中物质 B 的量分数。

七、(12分)反应 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + 2\text{P}$, $-dC_A/dt = k_1 C_A^2 C_B^3$, 浓度与时间关系如下

$T = 300\text{K}, C_{B,0} = 4.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	t/min	10	50	90
	$C_A / (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.020	0.010	0.0050
	t/min	0	30	90
$T = 320\text{K}, C_{B,0} = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_A / (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.200	0.100	0.050

- 计算该反应对 A 的分级数和对 B 的分级数 ($C_{B,0}$ 较大时,可作一定的合理假设);
- 计算 $T = 320\text{K}$ 和 300K 时的速率常数 k_1 和 k_2 ;
- 计算反应的活化能 E_a 。

1. $\text{B} \gg \text{C}_A$ 所以 $\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 C_B^3 = k_2 C_A^2$
 $\frac{dC_A}{C_A^2} = -k_2 dt \Rightarrow \frac{1}{C_A} = k_2 t + \frac{1}{C_{A,0}}$
 $\frac{1}{0.005} = k_2 \cdot 90 + \frac{1}{0.02} \Rightarrow k_2 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
 $\frac{1}{0.01} = k_2 \cdot 50 + \frac{1}{0.02} \Rightarrow k_2 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
 $\frac{1}{0.2} = k_2 \cdot 90 + \frac{1}{0.1} \Rightarrow k_2 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}$
 $\Rightarrow E_a = 113.3 \text{ kJ mol}^{-1}$