

华南理工大学 2013 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, 生物医学工程(专硕), 化学工程, 化学工艺, 生物化工, 应用化学, 工业催化, 能源环境材料及技术, 生物医学工程, 化学工程(专硕)

共 3 页

1. 1 mol 单原子理想气体, 始态为 202650 Pa, 11.2 dm³, 经 pT =常数的可逆过程压缩到终态为 405300 Pa。求过程的 Q , W , ΔU , ΔH 。
已知该气体的 $C_{p,m}=29.37 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 (12 分)
2. 绝热等压条件下, 将温度为 273K 的一小块冰投入 263 K, 100 g 的过冷水中, 最终形成 273 K 的冰水系统。解决下列问题:
(1) 求在此过程中的 Q , ΔH , ΔS 。
(2) 上述过程是否为可逆过程? 通过计算说明。
(3) 若不加入一小块冰, 此过程能否发生? 为什么? 冰起何作用?
已知水相关数据: $\Delta_{\text{fus}}H_m(273\text{K})=6.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(273\text{K},l)=73.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(273\text{K},s)=37.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (15 分)
3. 固态和液态 UF_4 的蒸汽压与温度的关系分别为:
$$\ln[p(s)/\text{Pa}] = 41.67 - (10.017 \times 10^3 \text{ K})/T$$

$$\ln[p(l)/\text{Pa}] = 29.43 - (5.900 \times 10^3 \text{ K})/T$$

(1) 试计算 UF_4 三相点的温度和压力。
(2) 求 UF_4 的正常沸点。
(3) 计算 UF_4 三相点的摩尔熔化热及摩尔熔化熵。
(4) 计算由 UF_4 三相点温度增加 0.012 K 时, 其压力变化多少? 假设 1 mol 液态 UF_4 的体积比固体大 0.0091 dm³。 (15 分)
4. 15℃时, 0.5 mol 氢氧化钠在 4.6 mol 水中形成溶液的蒸汽压为 937 Pa, 纯水的蒸汽压为 1700 Pa。试解决下列问题:
(1) 该溶液中水的活度 (以纯水为标准态)。
(2) 该溶液中水的化学势与纯水的化学势的差值。
(3) 估算该溶液的凝固点温度。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (15 分)

5. 将氯苯用水蒸气蒸馏提纯, 在 100 kPa 压力下进行, 冷凝后的水和氯苯完全不互溶, 已知该体系的共沸点为 92℃, 氯苯在共沸点下的蒸汽压为 29 kPa。试解决下列问题:
- (1) 气相中氯苯的组成。
 - (2) 欲蒸出 100 kg 纯氯苯, 需要消耗多少水蒸气?
已知氯苯的摩尔质量为 112.5 g·mol⁻¹。 (10 分)
6. Au 和 Bi 可形成一个不稳定的金属化合物 Au₂Bi, 该化合物在 650℃时分解, 此时液相含 Bi 的摩尔分数为 0.65。将含 Bi 摩尔分数为 0.86 的溶液冷却到 510℃时, 同时析出 Au₂Bi 和 Bi 混晶。已知 Au 和 Bi 的熔点分别为 1336.15℃和 544.52℃。
- (1) 绘出 Au-Bi 系统的熔点-组成图。
 - (2) 在图中标明各区域的相态和三相线的相态。
 - (3) 分析各相区和三相线的自由度。
 - (4) 画出含 Bi 摩尔分数为 0.5 时的 Au-Bi 混合物的冷却曲线及对应的相态。
 - (5) 对含 Bi 摩尔分数为 0.1 时的 Au-Bi 混合物, 加热到 1400℃熔融后冷却, 待冷却到 660℃时分离出固体直接放入冷水中或将系统继续冷却得到固体, 这两种固体是否不同? (15 分)
7. 反应(CH₃)₂CHOH(g) = (CH₃)₂CO(g) + H₂(g)在 457.4 K 时的 $K^\ominus=0.36$, 在 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus=61.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。已知反应的热熔变为 $\Delta_r C_{p,m}=4.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 且与温度无关。
- (1) 试导出 $\ln K^\ominus$ 与 T 的关系式。
 - (2) 求 500 K 时反应的 K^\ominus (15 分)
8. 对 N₂O₅ 的恒温分解反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$, 实验表明反应物的分解分数与初压无关。
- (1) 试求反应的级数。
 - (2) 433 K 时在恒容容器中最初引入纯的 N₂O₅, 3 秒钟后容器压力增大一倍, 试求此时 N₂O₅ 的分解分数和速率常数。
 - (3) 若在同样容器中改变温度在 T_2 下进行, 3 秒钟后容器的压力增大到最初的 1.6 倍, 已知活化能是 103 kJ·mol⁻¹, 试求温度 T_2 及反应的半衰期。 (15 分)
9. 对于反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, Christianse 提出的链反应机理如下:
- 链的开始 $\text{Br}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\cdot$

链的传递 $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}\cdot$

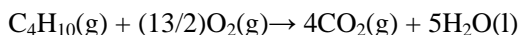
$\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}\cdot$

$\text{H}\cdot + \text{HBr} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2 + \text{Br}\cdot$

链的终止 $2\text{Br}\cdot \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2$

试推导出用 $d[\text{HBr}]/dt$ 表示的动力学方程。 (8 分)

10. 正丁烷在 298.15 K, 100 kPa 时完全氧化反应:



$\Delta_r H_m^\ominus = -2877 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = -432.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 将此反应设计成燃料电池。

- (1) 计算 298.15 K 时最大的电功。
- (2) 计算 298.15 K 时最大的总功。
- (3) 使用熔融氧化物作电解质, 将反应设计成电池, 写出电极反应并计算电池的标准电动势。 (15 分)

11. 298 K 及 1 个标准大气压下, 将 1 g 的水分散成半径 $r = 10^{-6} \text{ m}$ 的小水滴, 已知 293 K 时水的密度为 $998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 计算:

- (1) 该过程中环境至少需作多少表面功?
- (2) 该球形表面上, 水的蒸汽压是多少? 已知该温度下水的饱和蒸汽压为 2338 Pa。 (15 分)