

852

华南理工大学

2013 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, 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)

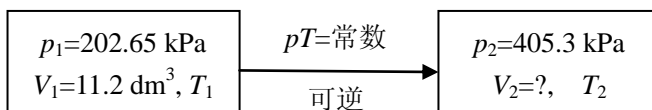
本卷满分: 150 分 共 3 页

说明: 本套试题稍易! 但亦有一定的难度和知识面, 第 10 题计算总功和电功(非体积功)在以前出题中较少出现。葛老师已对试题作了少量规范化处理并完成解答。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葛华才老师的邮箱: ge1963@126.com

1. 1mol 单原子理想气体, 始态为 202650Pa, 11.2dm³, 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆过程压缩到终态为 405300Pa。试求过程的 Q , W , ΔU , ΔH , 已知该气体的 $C_{p,m} = 29.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。(12 分)

1. [解]:



$$T_1 = p_1 V_1 / nR = \{202650 \times 11.2 \times 10^{-3} / (1 \times 8.315)\} \text{ K} = 273.0 \text{ K} \quad (1 \text{ 分})$$

$$T_2 = p_1 T_1 / p_2 = (202650 \times 273.0 / 405300) \text{ K} = 136.5 \text{ K} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = 1 \times 29.37 \times (136.5 - 273) \text{ J} = -4009 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \times (29.37 - 8.315) \times (136.5 - 273) \text{ J} = -2874 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

因 $pT = nRT^2/V = \text{常数}$, 即 $T^2/V = \text{常数}$, 微分得: $2TdT/V - T^2dV/V^2 = 0$, $dV = 2VdT/T$ (2分)

$$\text{所以 } W = W_f = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{T_1}^{T_2} 2pVdT/T = -\int_{T_1}^{T_2} 2nRdT = -2nR(T_2 - T_1)$$

$$= -2 \times 1 \times 8.315 \times (136.5 - 273.0) \text{ J} = 2270 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$Q = \Delta U - W = (-2874 - 2270) \text{ J} = -5144 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

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?

已知水相关的数据: $\Delta_{\text{fus}} H_m(273 \text{ K}) = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $C_{p,m}(273 \text{ K}, \text{l}) = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$C_{p,m}(273 \text{ K}, \text{s}) = 37.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (15 \text{ 分})$$

2. [解]: (1) $\Delta H = Q_p = 0$ (绝热) (2 分)

$$\Delta H = \Delta H_1(\text{变温}) + \Delta H_2(\text{相变}) = nC_{p,m}(T_2 - T_1) - n_x \Delta_{\text{fus}} H_m = 0$$

$$100 \text{ g} \times 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273 - 263) \text{ K} / 18.0 \text{ g mol}^{-1} + n_x (-6000 \text{ J mol}^{-1}) = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$n_x(1 \rightarrow s) = 0.697 \text{ mol} \quad (\text{即 } 12.55 \text{ g}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) - n_x \Delta_{\text{fus}} H_m/T = 0.46 \text{ J K}^{-1} > 0 \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 因 $\Delta S(\text{绝}) > 0$, 故过程是不可逆的 (2 分)

(3) 不加入冰, 过程不可能发生, 因水处于亚稳态。这里冰起晶种作用, 催化相变过程。 (5 分)

3. 固态和液态 UF_4 的蒸气压与温度的关系分别为:

$$\ln[p(\text{s})/\text{Pa}] = 41.67 - (10.017 \times 10^3 \text{ K})/T$$

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

(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 dm^3 。 (15 分)

3. [解]: (1) $41.67 - 10.017 \times 10^3 \text{ K}/T = 29.43 - 5.900 \times 10^3 \text{ K}/T$

$$T = 336.356 \text{ K}$$

$$p(\text{s}) = \{\exp[(41.67 - 10.017 \times 10^3 \text{ K}/T)]\} \text{ Pa} = 145.66 \text{ kPa} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(2) T_b = 5.900 \times 10^3 \text{ K} / [29.43 - \ln(101.325 \times 10^3 \text{ Pa}/\text{Pa})] = 329.5 \text{ K} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \text{ 因 } \Delta_{\text{vap}} H_m = RT^2 [\text{d} \ln(p(\text{l})/\text{Pa}) / \text{d} T] = 49.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m = RT^2 [\text{d} \ln(p(\text{s})/\text{Pa}) / \text{d} T] = 83.28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{故 } \Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{vap}} H_m = 34.23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_m = \Delta_{\text{fus}} H_m / T = 101.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (6 \text{ 分})$$

(4) $\text{d} p / \text{d} T = \Delta_{\text{fus}} H_m / T \Delta V_m$, 移项积分得:

$$\Delta p = (\Delta_{\text{fus}} H_m / \Delta V_m) \ln(T_2/T_1) = (34230 / 9.1 \times 10^{-6}) \ln(336.368/336.356) \text{ Pa} = 134.2 \text{ kPa}$$

$$\text{或近似 } \Delta p = (\Delta_{\text{fus}} S_m / \Delta V_m) \Delta T = (101.8 / 9.1 \times 10^{-6}) \times 0.012 \text{ Pa} = 134.2 \text{ kPa} \quad (3 \text{ 分})$$

4. 15°C 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) 估算该水溶液的凝固点温度。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ 。 (15 分)

4. [解]: 设 H_2O 为 A。

$$(1) a_A = p_A / p_A^* = 937/1700 = 0.551$$

$$(2) \Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^* = RT \ln a_A = 8.315 \times 288.15 \times \ln 0.551 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.428 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) T_f = T_f^* - K_f b_B = 0 - 1.86 \times 0.5 / (4.6 \times 18.02 / 1000) \text{ } ^\circ\text{C} = -11.2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

NaOH 为强电解质, 其浓度应算为离子浓度之和, 这时

$$T_f = T_f^* - K_f b_B = 0 - 1.86 \times (2 \times 0.5) / (4.6 \times 18.02 / 1000) \text{ } ^\circ\text{C} = -22.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

这表明, 加入电解质更能显著降低水的凝固点。

5. 将氯苯用水蒸气蒸馏提纯, 在 100kPa 压力下进行, 冷凝后的水和氯苯完全不互溶, 已知该系统的共沸点为 92℃, 氯苯在共沸点下的蒸气压为 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? 氯苯的摩尔质量为 112.5 g · mol⁻¹。(10 分)

5. [解]: (1) $y_{\text{氯苯}} = p_{\text{氯苯}} / p = 29 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa} = 0.29$

(2) 氯苯的摩尔质量为 $M = 112.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的为 $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此蒸出 100 kg 氯苯所需的水量为

$$W_{\text{氯苯}} / M_{\text{氯苯}} : W_{\text{水}} / M_{\text{水}} = y_{\text{氯苯}} : (1 - y_{\text{氯苯}})$$

$$W_{\text{水}} = M_{\text{水}} \times \frac{W_{\text{氯苯}}}{M_{\text{氯苯}}} \times \frac{(1 - y_{\text{氯苯}})}{y_{\text{氯苯}}} = \left[18 \times \frac{100}{112.5} \times \frac{(1 - 0.29)}{0.29} \right] \text{ kg} = 39.2 \text{ kg}$$

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 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。

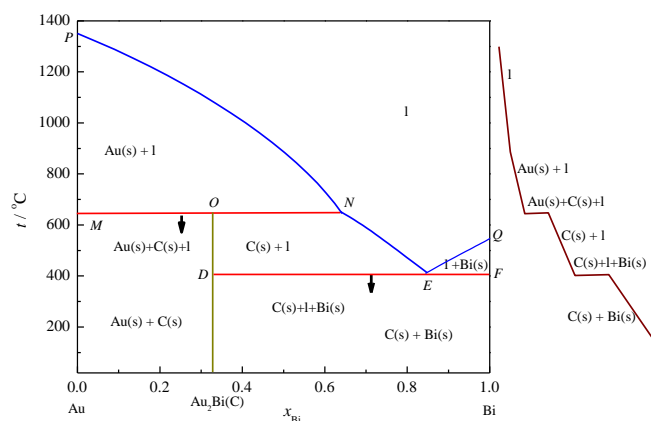
(4) 画出含 Bi 摩尔分数为 0.5 时的 Au-Bi 混合物的冷却曲线及对应的相态。

(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)

6. [解]: (1) 见图。(2) 见图。

(3) $F = C + 1 - P = 3 - P$, 单相区, $F = 2$; 两相区, $F = 1$; 三相线, $F = 0$ 。

(4) 见图。



(5) 应该不同, 前者得到纯 Au, 后者为 Au 与 Au_2Bi 的混晶。

7. 反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 457.4K 时的 $K^\ominus=0.36$, 在 298K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知反应的热容变为 $\Delta_r C_{p,m}=4.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 且与温度无关。

(1) 试导出 $\ln K^\ominus$ 与 T 的关系式。

(2) 求 500K 时反应的 K^\ominus 。

(15 分)

7. [解]: (1) 当 $T=457.4\text{K}$ 时

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298\text{K})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T / 298\text{K})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298\text{K}) - T[\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T / 298\text{K})] \quad (5 \text{ 分})$$

将 $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT$ 代入得

$$\ln K^\ominus = -\{\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298\text{K}) - T[\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T / 298\text{K})]\} / RT$$

将数值代入有:

$$\ln 0.36 = -\{61500 + 4.0 \cdot (457.4 - 298) - 457.4 \cdot [\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + 4.0 \cdot \ln(457.4/298)]\} / (8.315 \cdot 457.4)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = 125.6 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故: $\ln K^\ominus = -\{61500 + 4.0 \cdot (T - 298) - [125.6 + 4.0 \cdot \ln(T/298\text{K})]T\} / (8.315T)$

$$= 0.4811 \ln(T/298\text{K}) - 7252.9 \text{ K}/T + 14.62 \quad (5 \text{ 分})$$

(2) 当 $T=500\text{K}$ 时, $\ln K^\ominus = 0.4811 \cdot \ln(500/298) - 7252.9/500 + 14.62 = 0.3632$, 即 $K^\ominus = 1.438$ (5 分)

8. 对 N_2O_5 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。

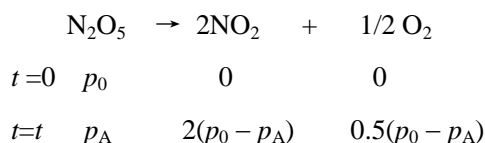
(1) 试求反应的级数。

(2) 433K 时在恒容容器中最初引入纯的 N_2O_5 , 3 秒钟后容器压力增大一倍, 求此时 N_2O_5 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 $103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求温度 T_2 及反应的半衰期。(15 分)

8. [解]: (1) 1 级, 因为分解分数与初压(浓度)无关。

(2) 设 A 表示 N_2O_5 , 对于恒容反应, 可直接用分压处理



可得: $p_{\text{总}} = 0.5 (5 p_0 - 3 p_A)$ (3 分)

当 $p_{\text{总}} = 2 p_0$ 时, $p_A = p_0/3$,

A 的分解率 $x_A = (p_0 - p_A)/p_0 = 66.7\%$ (2 分)

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_A} = \frac{1}{3\text{s}} \ln \frac{p_0}{(p_0/3)} = 0.3662 \text{ s}^{-1} \text{(2 分)}$$

(3) 当 $p_{\text{总}} = 3 p_0$ 时, 可得 $p_A = 0.6 p_0$,(1 分)

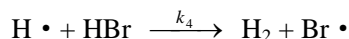
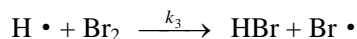
$$k_2 = (1/t) \ln(p_0/p_A) = (1/3\text{s}) \ln[p_0/0.6 p_0] = 0.1703 \text{ s}^{-1} \text{(2 分)}$$

得 $t_{1/2} = \ln 2 / k_2 = (\ln 2) / 0.1703 \text{ s}^{-1} = 4.07 \text{ s}$ (2 分)

$$\text{由 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ 代入数据: } \ln \frac{0.1703 \text{ s}^{-1}}{0.3662 \text{ s}^{-1}} = -\frac{103000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{433 \text{ K}} \right)$$

得 $T_2 = 421.7 \text{ K}$ (3 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:



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

$$\mathbf{9. [证]:} \quad d[\text{HBr}]/dt = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (1) \quad (2 \text{ 分})$$

用稳态近似法求自由原子的浓度

$$d[H]/dt = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 0 \quad (2) \quad (1 \text{ 分})$$

$$d[Br]/dt = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2 = 0 \quad (3) \quad (1 \text{ 分})$$

(2)+(3)两式相加得

$$[Br] = (k_1[Br_2]/k_5)^{1/2} \quad (1 \text{ 分})$$

代入(2)式得

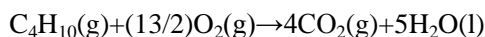
$$[H] = k_2[Br][H_2] / (k_3[Br_2] + k_4[HBr]) = k_2(k_1/k_5)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{1/2} / (k_3[Br_2] + k_4[HBr])$$

将(2)式代入(1)式

$$\begin{aligned} d[HBr]/dt &= k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 2k_3[H][Br_2] \\ &= 2k_2k_3(k_1/k_5)^{1/2} [H_2] [Br_2] [Br_2]^{1/2} / (k_3[Br_2] + k_4[HBr]) \\ &= k[H_2] [Br_2]^{1/2} / (1 + k' [HBr] / [Br_2]) \end{aligned} \quad (3 \text{ 分})$$

其中 $k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$, $k' = k_4/k_3$

10. 正丁烷在 298.15K, 100kPa 时完全氧化反应:



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

(1) 计算 298.15K 时最大的电功。

(2) 计算 298.15K 时最大的总功。

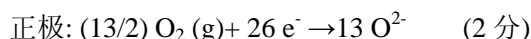
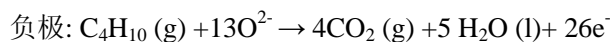
(3) 使用熔融氧化物作电解质将反应设计成电池, 写出电极反应并计算电池标准电动势。(15 分)

10. [解]: (1) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [-2877 - 298.15 \times (-432.7 \times 10^{-3})] \text{ kJ mol}^{-1}$
 $= -2748 \text{ kJ mol}^{-1} \dots\dots\dots(2 \text{ 分})$

□ \therefore 最大电功 $W_r' = \Delta G = -2748 \text{ kJ mol}^{-1} \dots\dots\dots(2 \text{ 分})$

(2) 总功 $W_r = (\Delta A)_T = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - \Delta \nu RT$
 $= [-2748 - (-3.5) \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3}] \text{ kJ mol}^{-1} = -2739 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$

(3) 反应设计成燃料电池时的电极过程:



其中电解质由熔融氧化物组成, $z=26$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = 2748000 / (26 \times 96500) \text{ V} = 1.095 \text{ V} \dots\dots\dots(4 \text{ 分})$$

11. 293K 及 1 个标准大气压下, 将 1g 的水分散成半径 $r = 10^{-6} \text{ m}$ 的小水滴, 已知 293K 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? 已知该温下水的饱和蒸汽压为 2338Pa。(15 分)

11. [解]: (1) 1g 分散成半径 $r=10^{-5}\text{m}$ 的小水滴的个数为 n .

$$\text{总表面积 } A_s = 4\pi r^2 n = 4\pi r^2 * 1\text{g} / [(4/3)\pi r^3 \rho] = 3\text{g} / r\rho = 0.003 / (10^{-6} * 998) \text{ m}^2 = 3.01\text{m}^2 \quad (2 \text{ 分})$$

环境所作的最小表面功即为可逆表面功:

$$W_r' = \gamma \Delta A_s = 72.8 * 10^{-3} * 3.01 \text{ J} = 0.219\text{J} \quad (5 \text{ 分})$$

(2) 由开尔文公式

$$\ln(p_r/p) = 2\gamma M / RT r\rho = 2 * 72.8 * 10^{-3} * 18 * 10^{-3} / (8.314 * 293 * 998 * 10^{-6}) = 0.001078 \quad (3 \text{ 分})$$

$$p_r/p = 1.001$$

$$p_r = 2341\text{Pa} \quad (5 \text{ 分})$$