

852

华南理工大学

2012 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; 化学工程; 化学工艺; 应用化学; 工业催化; 能源环境 材料及技术; 制药工程; 生物医学工程; 化学工程(专硕); 生物医学工程(专硕)

本卷满分: 150 分

说明: 本套试题稍容易! 及格率较高。葛老师已对试题作了少量规范化处理并完成解答, 未参考标准答案。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. 在 573.15 K 时, 将 1 mol Ne(可视为理想气体)从 1000 kPa 经绝热可逆膨胀到 100 kPa。求该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{隔离}}$, ΔA , ΔG 。已知在 573.15 K, 1000 kPa 下 Ne 的摩尔熵 $S_m = 144.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: 因该过程为绝热可逆过程, 故 $Q=0$, $\Delta S=0$ (2 分)

$$c_{V,m}=1.5R, \quad c_{p,m}=2.5R \quad (1 \text{ 分})$$

$$T_2=T_1 \exp[(R/C_{p,m}) \ln(p_2/p_1)]=228.2 \text{ K} \quad (1 \text{ 分})$$

$$W=-\Delta U=nC_{V,m}(T_1-T_2)=4.302 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U=-4.302 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=-7.171 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{环境}}=0 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{隔离}}=\Delta S+\Delta S_{\text{环境}}=0 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta A=\Delta U-nS_m(T_2-T_1)=45.45 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G=\Delta H-nS_m(T_2-T_1)=42.58 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

2. 在一杜瓦瓶(绝热恒压容器)中, 将 5 mol 40°C 的水与 5 mol 0°C 的冰混合, 求平衡后的温度, 以及此过程的 ΔH 和 ΔS 。已知冰的摩尔熔化热为 $6.024 \text{ kJ mol}^{-1}$, 水的摩尔定压热容为 $75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。(15 分)

解: 体系绝热恒压, $\Delta H=0$

若冰全部溶化 $\Delta H_1=30.120 \text{ kJ}$, 水降温至 0 °C 时 $\Delta H_2=-15.060 \text{ kJ}$

因 $\Delta H_1+\Delta H_2=15.060 \text{ kJ} > 0$ 冰不会全熔化, 体系温度为 0 °C, (5 分)

设冰的熔化的物质的量为 n

$$\text{则 } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n(6.024 \text{ kJ mol}^{-1}) - 15.060 \text{ kJ} = 0 \quad (5 \text{ 分})$$

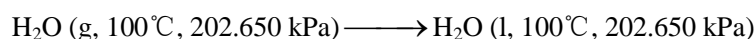
$$n = 2.5 \text{ mol}, \text{ 所以冰熔化的熵变 } \Delta S_1 = \Delta H_1 / T = 55.16 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{水冷却的熵变 } \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} (C_p / T) dT = -51.48 \text{ J K}^{-1}$$

$$(\text{积分限: } T_1 = 313 \text{ K}, T_2 = 273 \text{ K})$$

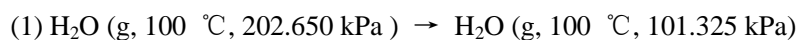
$$\text{所以 } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 3.68 \text{ J K}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

3. 373K, $2p^\ominus$ 的水蒸气可以维持一段时间, 但这是一种亚稳平衡态, 称作过饱和态, 它可自发地凝聚, 过程是:



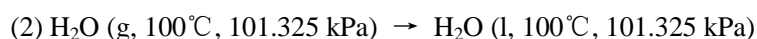
试求上述过程的 ΔH_m , ΔS_m , ΔG_m 。已知水的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为 $40.60 \text{ kJ mol}^{-1}$, 假设水蒸气为理想气体, 液态水是不可压缩的。(15 分)

解: 由下列可逆过程



$$\Delta H_{m,1} = 0, \quad \Delta S_{m,1} = R \ln(V_2 / V_1) = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

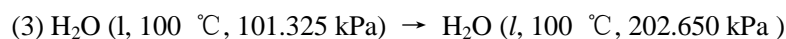
$$\Delta G_{m,1} = -T \Delta S_{m,1} = -2.150 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$



$$\Delta H_{m,2} = -40.600 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,2} = (-40.660 \text{ kJ mol}^{-1}) / (373.15 \text{ K}) = -108.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{m,2} = 0 \quad (3 \text{ 分})$$



$$\Delta H_{m,3}; \Delta S_{m,3}; \Delta G_{m,3} \text{ 变化很小, 均近似为 } 0. \quad (3 \text{ 分})$$

所以: $\Delta H_m = \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} + \Delta H_{m,3} = -40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$$\Delta S_m = \Delta S_{m,1} + \Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3} = -103 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$\Delta G_m = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3} = -2.15 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6 \text{ 分})$$

4、在 101.3 kPa 的常压下, 空气中 O_2 含量为 21% , 25°C 时 O_2 在水中的亨利常数 $k = 2.165 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。试解决下列问题:

(1) 水中 O_2 的含量。

(2) 为什么鱼在高温天气时喜欢浮在水面上。

(3) 养鱼业常用增氧机, 通过搅动水面增氧, 你认为其原理是什么? (10 分)

解: (1) $x(\text{O}_2) = p(\text{O}_2) / k = 101300 \times 0.21 / 2.165 \times 10^9 = 9.83 \times 10^{-6}$

(2) 高温时亨利常数 k 变大, 水中溶解氧减少, 需向空气中吸氧。

(3) 增加氧气分压, 增大气液接触面积, 产生气泡形成负压, 使氧气在水中溶解度增大。

5. H_2SO_4 和 H_2O 在低温下可形成几种水合物: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(1) 在标准压力下, 与 H_2SO_4 水溶液和 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 平衡共存的水合物, 最多可有几种?

(2) 这几种水合物最可能是哪些? 为什么? (10 分)

解: (1) $C=S-R-R'=5-3-0=2$, $F=C+1-P=3-P$, 最大 $P=3-F=3$, 即三相, H_2SO_4 水溶液和 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 已有 2 相, 所以最多另有一固相, 即 1 种水合物。

(2) 与 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 平衡共存的水合物应该是含水最少的, 即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

6. 由 Sn-Mg 系统的热分析实验得到以下数据

| 熔化物 $x(\text{Mg})$ | 0 | 0.10 | 0.40 | 0.67 | 0.80 | 0.90 | 1.00 |
|--------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 折点温度/°C | | | 600 | | 610 | 610 | |
| 平台温度/°C | 250 | 200 | 200 | 800 | 580 | 580 | 650 |

试求: (1) 形成的化合物的分子式。

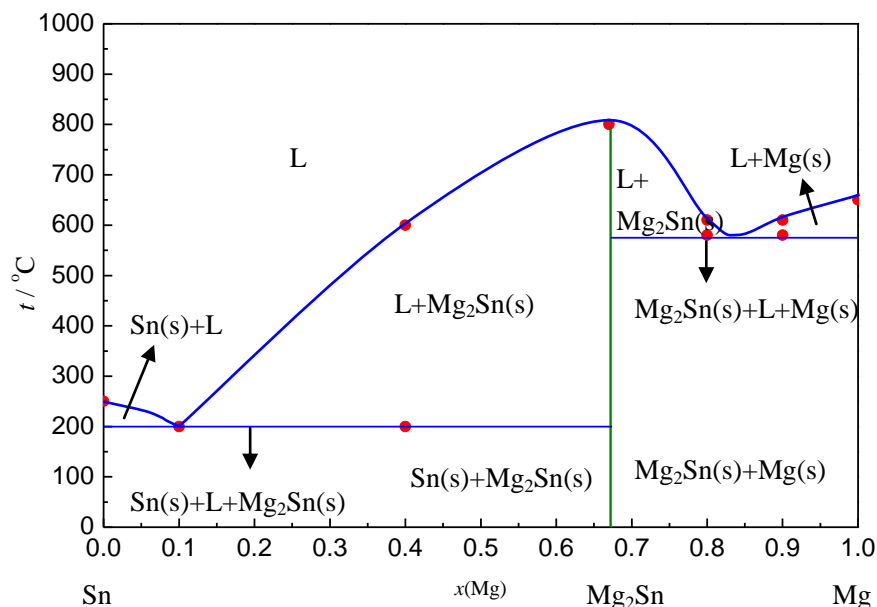
(2) 绘制系统的熔点-组成图。

(3) 在图中标明各区域的相态和三相线。

(4) 如何制备含 Mg 的 Sn 合金和含 Sn 的 Mg 合金? (15 分)

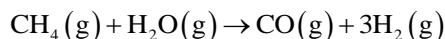
解: (1) 组成 $x(\text{Mg})=0.67$ 时存在一个同组分熔化物, 即为化合物, 分子式为 Mg_2Sn 。

(2) 和 (3) 见图。



(4) 将 $x(\text{Mg}) < 0.1$ 的 Mg-Sn 金属混合物熔化, 缓慢冷却到接近 200°C 时迅速固液分离(移除熔液), 固体即为含 Mg 的 Sn 合金。类似地, 将 $x(\text{Mg}) > 0.85$ 的 Mg-Sn 金属混合物熔化, 缓慢冷却到接近 580°C 时迅速固液分离(移除熔液), 固体即为含 Sn 的 Mg 合金。

7. 甲烷转化反应:



在 900K 下的标准平衡常数 $K^\ominus=1.280$, 若取等物质的量的甲烷与水蒸气反应, 求 900K, 100kPa 下达到平衡时系统的组成。(15 分)

解: 设平衡转化率为 α ,

| | | | | | | | |
|-------------------------------|--|-----|--------------------------------|---------------|-----------------------|-----|-------------------------|
| | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $+$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | \rightarrow | $\text{CO}(\text{g})$ | $+$ | $3\text{H}_2(\text{g})$ |
| 开始时 n_{B}/mol | 1 | | 1 | | 0 | | 0 |
| 平衡时 n_{B}/mol | $1-\alpha$ | | $1-\alpha$ | | α | | 3α |
| \square | $\Sigma n_{\text{B}}=(1-\alpha+1-\alpha+\alpha+3\alpha)\text{mol}=2(1+\alpha)\text{mol}$ (5 分) | | | | | | |

平衡时: $p(\text{CH}_4)=p(\text{H}_2\text{O})=p(1-\alpha)/(2+2\alpha)$; $p(\text{CO})=\alpha/(2+2\alpha)$; $p(\text{H}_2)=3\alpha/(2+2\alpha)$; $p=p^\ominus$

$$K^\ominus=27\alpha^4/[4(1-\alpha^2)^2]=1.280 \quad (5 \text{ 分})$$

从而可得 $\alpha=55.08\%$ (取正值), 则

$$y(\text{CH}_4)=y(\text{H}_2\text{O})=0.1448; y(\text{CO})=0.1776; y(\text{H}_2)=0.5328 \quad (5 \text{ 分})$$

8. 在 433K 时气相反应 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + (1/2) \text{O}_2$ 是一级反应。

(1) 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。

(2) 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 1.5 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)

解: (1) 设 A 表示 N_2O_5 , 对于恒容反应, 可直接用分压处理

| | | | | | |
|-------|------------------------|---------------|----------------|-----|------------------|
| | N_2O_5 | \rightarrow | 2NO_2 | $+$ | $1/2 \text{O}_2$ |
| $t=0$ | p_0 | | 0 | | 0 |
| $t=t$ | p_A | | $2(p_0-p_A)$ | | $0.5(p_0-p_A)$ |

可得: $p_{\text{总}}=0.5(5p_0-3p_A)$

当 $p_{\text{总}}=2p_0$ 时, $p_A=p_0/3$,

A 的分解率 $x_A=(p_0-p_A)/p_0=66.7\%$

$$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{p_0}{p_A}=\frac{1}{3\text{s}}\ln\frac{p_0}{(p_0/3)}=0.366\text{s}^{-1}$$

(2) 当 $p_{\text{总}}=1.5p_0$ 时, 可得 $p_A=2p_0/3$,

$$k_2=(1/t)\ln(p_0/p_A)=(1/3\text{s})\ln[p_0/(2p_0/3)]=0.135\text{s}^{-1}$$

得 $t_{1/2}=\ln 2/k_2=(\ln 2)/0.135\text{s}^{-1}=5.13\text{s}$

$$\text{由 } \ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \text{ 代入数据: } \ln\frac{0.135\text{s}^{-1}}{0.366\text{s}^{-1}}=-\frac{103000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.315\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{433\text{K}}\right)$$

得 $T_2=418.4\text{K}$.

9. 已知25℃时用纯水配制的 AgBr 饱和水溶液的电导率为 $1.664 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$, 此时纯水的电导率为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$, Ag^+ 和 Cl^- 的无限稀释摩尔电导率 61.92×10^{-4} 和 $78.4 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, 计算AgBr(s)的溶度积。(10分)

解: $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-) = (61.92 + 78.4) \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

$$= 1.403 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ (3分)}$$

$$c = \kappa / \Lambda_{\text{m}}^{\infty} = (1.664 - 5.5) \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1} / (1.403 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}) = 7.940 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$$

$$= 7.940 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ (3分)}$$

$$K_{\text{sp}} = (c/c^{\ominus})^2 = 6.305 \times 10^{-13} \text{ (4分)}$$

10. 测定 HCl 溶液的离子平均活度因子, 可以设计如下电池:



若 298K, $b=0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ 时, 实验测定该电池的电动势为 0.351V, 已知 $E^{\ominus}[\text{Cl}^- | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}] =$

0.2221V。(1) 写出电极反应和电池反应。(2)求离子平均活度因子 γ_{\pm} 和离子平均活度 a_{\pm} 。(15分)

解: (1) 电池反应为: $(1/2)\text{H}_2(100\text{kPa}) + \text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{H}^+(b) + \text{Cl}^-(b)$

正极反应: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(b)$

负极反应: $(1/2)\text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow \text{H}^+(b) + \text{e}^- \text{ (3分)}$

(2) 根据能斯特方程有

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag})a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)}{[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^{1/2}a(\text{AgCl})} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a[\text{H}^+]a[\text{Cl}^-] = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2 \text{ (3分)}$$

$$a(\text{HCl}) = a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-) = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 (b_{\pm}/b^{\ominus})^2, \quad b_{\pm} = b \text{ (3分)}$$

所以

$$E = E^{\ominus} - (2RT/F) \ln [\gamma_{\pm} (b/b^{\ominus})]$$

移项后有

$$E + (2RT/F) \ln (b/b^{\ominus}) = E^{\ominus} - (2RT/F) \ln \gamma_{\pm}$$

因为

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cl}^- | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}) - E^{\ominus}(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0.2221\text{V} \text{ (3分)}$$

代入上式得 $\gamma_{\pm} = 0.795$, $a_{\pm} = 0.0795$ (3分)

11. 298K 时, 普通 CaSO_4 颗粒在水中的溶解度为 $15.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。已知 CaSO_4 的密度和摩尔质量分别为 $2960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.136 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, CaSO_4 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的界面张力为 $1.39 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的蒸汽压为 3167 Pa 。试计算:

(1) CaSO_4 颗粒半径为 10^{-7} m 时在水中的溶解度。

(2) 上述溶液的蒸汽压。设该溶液的密度为 $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。(15 分)

解: (1) 采用溶解度的开尔文公式

$$\ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2\gamma_{\text{s-l}}M(\text{s})}{RT\rho(\text{s})r}$$

式中 c_0 为普通颗粒的溶解度, 即 $c_0 = 15.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

代入相关量计算

$$\ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2 \times 1.39 \times 0.136}{8.315 \times 298 \times 2960 \times r} = \frac{5.155 \times 10^{-8}}{r} \quad (5 \text{ 分})$$

当 $r = 10^{-7} \text{ m}$, 得 $c_r = 1.674c_0 = 25.67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (5 分)

由上计算可知, 100nm 级颗粒的溶解度比普通颗粒溶解度增加了 1.7 倍。

(2) $p = p^*_{\text{x}}(\text{H}_2\text{O}) = 3167 * (1 - 25.67 * 10^{-3} / (1000 / 18.02)) = 3165.5 \text{ kPa}$ (5 分)