

华南理工大学 2016 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(一)

适用专业: 高分子化学与物理, 无机化学, 分析化学, 有机化学, 物理化学

共 3 页

一、计算题: (每题 15 分)

1、已知液态水的 $C_{p,m}(l) = 75.29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水蒸气的 $C_{p,m}(g) = 33.58 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水在 100°C 和 101.325 kPa 下 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25°C 液态水的 $S_m^\circ = 69.91 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水蒸气可看作理想气体。今使 1 mol 25°C 的水在 101.325 kPa 下变为 200°C 的水蒸气, 求该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

2、一绝热等容箱被绝热隔板分为左右两部分, 左边为 $1 \text{ mol A}(g)$, 温度为 300 K , 压力为 100 kPa , 右边为 $2 \text{ mol B}(g)$, 温度为 400 K , 压力为 200 kPa 。已知 $C_{V,m}(A) = 12.47 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{V,m}(B) = 20.78 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(A, 300\text{K}) = 200 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(B, 400\text{K}) = 260 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设 A、B 为理想气体, 抽去隔板后系统达平衡。

(1) 计算混合过程系统的 ΔU 、 ΔS 、 ΔH ;

(2) 计算始态和终态的 S_1 和 S_2 ;

(3) 写出混合过程系统 ΔG 的计算思路 (含计算公式)。

3、在 278K , 100kPa 下, O_2 在水中溶解度为 $2.17 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, N_2 为 $1.044 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。设空气组成为 0.21 的 O_2 和 0.79 的 N_2 (体积分数)。已知水的凝固点降低常数 k_f 为 $1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 。试计算:

(1) 被空气饱和的水比纯水凝固点降低多少度?

(2) 被空气饱和的水的活度。

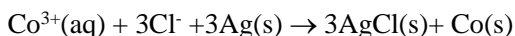
4、把一个容积为 1.0547 dm^3 的石英器抽空, 并导入 NO , 直到压力在 297 K 时达到 24.14 kPa 为止, 将 NO 在容器中冻结, 然后再引入 $4.406 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的溴, 并使温度升高到 323.7 K , 当达到平衡时, 压力为 30.82 kPa , 求反应 $2\text{NOBr}(g) = 2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$ 在 323.7 K 时的平衡常数 K_p 和 350 K 时的 $\Delta_r G_m^\circ$ 。已知反应的 $\Delta_r H_m^\circ = 48.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 假设容器的热膨胀略去不计、 $\Delta_r H_m^\circ$ 不随温度变化、气体为理想气体。

5、镁镍合金是重要的工业材料, 研究镁镍二元金属相图具有实际意义。已有的研究表明, 在高温下 Mg 与 Ni 能生成稳定的化合物 MgNi_2 和不稳定的化合物 Mg_2Ni , 相图固态完全不互溶, 有两个低共熔点混合物, 其共熔点和组成 (含镍摩尔分数) 分别为: 500°C , 0.1 和 1060°C , 0.8 ; 不稳定化合物 Mg_2Ni 在 760°C 发生分解, 其分解反应为 $\text{Mg}_2\text{Ni}(s) \rightarrow \text{MgNi}_2(s) + \text{熔融液相 L}$, 该熔融液相 L 含镍摩尔分数为 0.3 。热分析

结果表明, Mg、Ni、MgNi₂ 熔融液步冷曲线对应的平台温度分别为 650°C、1450°C、1200°C。

- (1) 请依据上述数据绘出 Mg-Ni 二元金属固液平衡相图 (示意图);
- (2) 标出各相区的相态;
- (3) 当含镍摩尔分数 0.5 的镁镍二元金属熔融液 10 摩尔从 1250°C 冷却至无限接近于 760°C, 理论上能析出纯 MgNi₂ 固体最多为多少?

6、将下列反应放在原电池中进行:



已知一些电极的标准电极电势: $\varphi^\ominus(\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}^-) = 0.221 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}|\text{Co}^{2+}) = 1.81 \text{ V}$ 。

- (1) 请给出相应的原电池表示式并指出电极反应;
- (2) 求 25°C 该电池的标准电动势 E^\ominus 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及反应的标准平衡常数 K^\ominus ;
- (3) 当 $\text{CoCl}_3(\text{aq})$ 的整体活度为 0.01 时, 求 25°C 电池的电动势 E 。

7、303.01 K 时, 甲酸甲酯在 85% 的碱性水溶液中水解, 其速率常数为 $4.53 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (假设速率常数不受浓度影响)。

- (1) 若酯和碱的初始浓度都是 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 试求半衰期?
- (2) 若将甲酸甲酯和碱的浓度, 一种减半, 另一种加倍, 试求最少者消耗一半所需的时间?
- (3) 若将反应温度提高 50°C, 速率常数变为 $18.12 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 该反应的活化能是多少?

8、101.325 kPa 外压, 100°C, 离水面 10 cm 处的水中产生一个直径为 $2 \times 10^{-5} \text{ m}$ 的气泡。已知该温度下水的表面张力为 $58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 摩尔质量为 $18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

- (1) 气泡内水的饱和蒸气压?
- (2) 气泡所受到的附加压力?
- (3) 气泡内的压力, 并判断气泡能否溢出水面。

二、简答题:

9、试推导出等温可逆过程 ΔU 与 ΔS 的关系式。 (7 分)

10、Raoult 定律可理解为溶剂的蒸气压由于加入溶质而降低, 如何定性解释? 若溶剂分子有缔合发生, Raoult 定律是否还可以应用? (8 分)

11、用铂电极电解 CuSO_4 溶液, 在阴极上析出 1 mol 金属铜, 则通过电解池的电

量为多少？若电解电流强度为 10 A，那么电解时间应该控制多长？如果电解存在电极极化现象，析出同样量的铜，所需的电量是否会改变？（5分）

12、对于无隔膜电解池电解，电极发生什么反应，主要与哪些因素有关？（3分）

13、1 ml, $0.02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液，慢慢滴加到 6 ml, $0.004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KBr 溶液中，可制得 AgBr 溶胶，写出胶体的结构表达式，并指出该溶胶的电泳方向。如果用相同浓度的 NH_4NO_3 、 HNO_3 、 NaNO_3 使上述胶体聚沉，试比较它们的聚沉能力。（7分）