

华南理工大学
2008 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, 材料学材料加工工程, 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

共 3 页

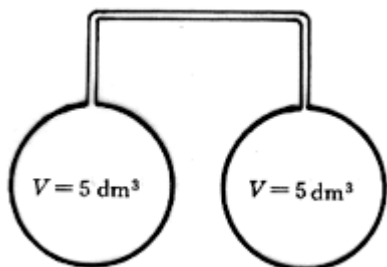
1. 4 g Ar (可视为理想气体, 其摩尔质量 $M(\text{Ar})=39.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 在 300 K 时, 压力为 506.6 kPa, 今在等温下反抗 202.6 kPa 的恒定外压进行膨胀。试分别求下列两种过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG 。

(1) 若变化为可逆过程;

(2) 若变化为不可逆过程。

(15 分)

2. 如图所示, 两只 5 dm^3 充满 $\text{N}_2(\text{g})$ (可视为理想气体) 的烧瓶浸没在沸水里, 瓶内气体压力 60795 Pa。然后把一只瓶浸到冰水混合物中, 一只仍在沸水中, 试求(1) 系统的压力; (2) 过程的热 (Q) 和系统热力学能变化 (ΔU); (3) 系统焓变。(10 分)



3. 1 mol 压力为 P^{\ominus} 的液体 A, 在其正常沸点下, 向真空容器中蒸发, 终态变为与始态同温同压的 1 mol 蒸气 A。设蒸气为理想气体, 液体体积可以忽略, 并已知液体 A 在 67°C 的饱和蒸气压为 $0.5P^{\ominus}$, 蒸发热为 $34.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且与温度无关。计算上述过程 $W, Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ 。(15 分)

4. 已知某植物营养液的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。(1) 求此溶液在 25°C 时的渗透压。若把植物细胞近似看成半透膜, 试计算该营养液能被植物提升的高度; (2) 假设植物毛细管半径为 $0.1 \mu\text{m}$, 该营养液能够完全润湿毛细管, 试计算该营养液在毛细管中提升的高度; (3) 根据上述计算结果, 判断植物主要依赖何种方式获取养分? (4) 你认为植物能够长的高度极限应该多少? 原因?

已知该营养液的密度为 $1.00 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, 表面张力为 $0.0717 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 重力加速度为 $9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ 。(15 分)

5. 已知温度为 T 时组分 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 p_A^* 和 p_B^* 且 $p_A^* > p_B^*$ 。(1) 若 A 和 B

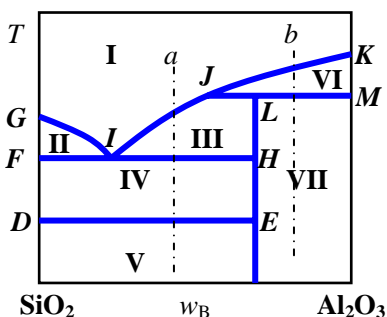
在该温下能形成理想液态混合物，试画出A-B组分在该温度时的相图即 $p-x(y)$ 草图，同时标明图中特殊点、线和面的意义，指出各相区的自由度；(2) 若实际液态混合物含B为 x_B 时，测得B的气相分压为 p_B ，试写出液相组分B的活度和活度系数的计算公式。

(15分)

6. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统在高温区间的相图如下。已知 SiO_2 较低温度时以鳞石英存在，稍高温时会转化为白硅石。 SiO_2 和 Al_2O_3 会形成莫莱石，其组成为 $2\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

- (1) 指出相区 I~VII 的相态；
- (2) 指出图中三相线对应的相平衡；
- (3) 画出点 a 和 b 的冷却曲线；
- (4) 二组分系统如何得到纯的白硅石？

(15分)



$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高温相图

7. 电动势的测量，在物理化学研究工作中具有重要的实际意义。通过电池电动势的测量，可以获得氧化还原体系的许多热力学数据，如平衡常数、电解质活度、活度系数、离解常数、溶解度、络合常数、酸碱度以及某些热力学函数改变量等。试问：

(1) 补偿法（对消法）经常用来测量原电池的电动势。请描述补偿法测量原电池电动势的原理。测量原电池的电动势时，盐桥的主要作用是什么？

(2) 原电池的电动势测量时，已知原电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HCl}(\text{b} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{Pt}$ 在 25°C 时电动势 $E = 1.488 \text{ V}$ ，试计算 HCl 溶液中 HCl 的离子平均活度系数 γ_{\pm} 。

已知 $E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}) = 1.358 \text{ V}$ ； $F = 96485.31 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 (10分)

8. $T = 1000 \text{ K}$ 时，反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 19.397 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。现有与碳反应的气体混合物，其组成为体积分数 $\varphi(\text{CH}_4) = 0.1$ ， $\varphi(\text{H}_2) = 0.8$ ， $\varphi(\text{N}_2) = 0.1$ ，试问：

- (1) $T = 1000 \text{ K}$ ， $p = 100 \text{ kPa}$ 时， $\Delta_r G_m$ 等于多少？甲烷能否生成？
- (2) $T = 1000 \text{ K}$ 时，压力须增加到若干，上述合成甲烷的反应才能进行？ (15分)

9 反应 $\text{A}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ ， 25°C 时 $k_1 = 0.21 \text{ s}^{-1}$ ， $k_{-1} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ， 37°C 时 $k_1 = 0.84 \text{ s}^{-1}$ 。

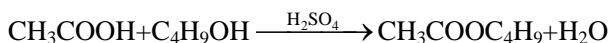
(1) 求 298K 时的平衡常数 K_p 和标准平衡常数 K^\ominus 。

(2) 求 298K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(3) 求 $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} B(g) + C(g)$ 正反应活化能 $E_{正}$ 。

(4) 298K 时以 10^5Pa 的 $A(g)$ 开始进行反应, 若使总压达到 $1.5 \times 10^5 \text{Pa}$, 问需时若干 (设逆反应可忽略)? (15 分)

10. 制取醋酸丁酯 (以 A 表示) 的反应



在丁醇过量时, 其动力学方程为:

$$v_A = k_A c_A^2$$

实验测得 100°C 时, 催化剂 H_2SO_4 的质量分数为 0.03% 时, 反应速率常数 $k_A = 1.74 \times 10^{-2} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述条件下, 醋酸初始浓度分别为 $0.90 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $1.80 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在间歇反应器中进行两次实验, 问 (1) 醋酸初始浓度增加一倍, 初速率增到原来几倍? (2) 醋酸初始浓度增加一倍, 若转化率均为 60% 所需时间减少多少?

(3) 当 100°C 醋酸初始浓度为 $1.80 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时反应的半衰期为多少, 再反应一半所需时间为多少? (15 分)

11. (1) 298K 时将 10g 水分散成表面积为 10^5m^2 的物系, 计算该过程的表面吉布斯函数。已知 298K 时水的表面张力为 $72 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2) 如果在上述物系中加入少量表面活性剂十二烷基硫酸钠, 当溶液的表面吸附达平衡后, 实验测得溶液的浓度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面层中活性剂的吸附量为 $7.8 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。已知在此稀溶液范围内, 溶液表面张力 (γ) 与浓度 (c) 成线性关系:

$$\gamma = \gamma_0 - bc$$

这里 γ_0 为纯水表面张力, 该物系的表面积仍为 10^5m^2 , 计算其表面吉布斯函数。

(10 分)