

## 华南理工大学 2014 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

1、1mol CO(g)与含 0.5mol O<sub>2</sub>(g)的空气, 始态温度为 25℃, 压力为 100 kPa, 假设气体为理想气体。求经绝热等压燃烧过程可达到的最高温度及过程的  $Q$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $W$ 。

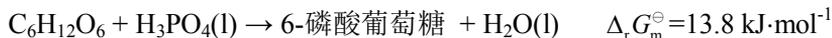
已知: 空气组成(摩尔分数):  $y(\text{O}_2)=0.21$ ,  $y(\text{N}_2)=0.79$ ; CO<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>(g)的平均定压摩尔热容  $C_{p,m}$  分别为 54.39 和 33.47 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; 25℃时,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

2、1mol 某理想气体, 由 202.65 kPa, 11.2 dm<sup>3</sup> 的始态, 经  $pT = \text{常数}$  的可逆过程压缩至终态为 405.3 kPa, 已知  $C_{V,m}=1.5R$ , 假设始态时该理想气体的摩尔熵  $S_m=20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求此过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。(15 分)

3、A 和 B 组成的溶液在 343K 时, 气相中 B 的组成  $y_B=0.85$ , 液相中 A 的组成  $x_A=0.87$ , 此时 A 溶解达到饱和, 溶液的总蒸气压为 35.4 kPa。已知 343K 时, 纯 A 的饱和蒸气压为 6.5 kPa; A 的熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} H_m^* = 19.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算:

- (1) 该溶液 A 的相对活度  $a_{x,A}$  和活度系数  $\gamma_{x,A}$ ;
- (2) A 的熔点。(15 分)

4、代谢过程涉及葡萄糖 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 转化成 6-磷酸葡萄糖反应步骤。已知 298K 时, 下列反应:



- (1) 如何实现 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> → 6-磷酸葡萄糖这一反应? 并计算 298K 时该反应的标准平衡常数  $K_c^\ominus$ ;
- (2) 若该反应开始时反应物均为 1mol·L<sup>-1</sup>, 求平衡转化率;
- (3) 若该反应 300K 时的  $K_c^\ominus$  是 298K 的 0.95 倍, 求反应的  $\Delta_r U_m^\ominus$ 。(15 分)

5、二价稀土和碱金属形成的复合碘化物具有良好的发光特性, 可用于研制特殊照明器具。近几年来有研究者开展了 EuI<sub>2</sub>-KI 二元体系在  $3 \times 10^4 \text{ Pa}$  压力下的低压相图研究。实验结果表明, 在 EuI<sub>2</sub>-KI 系统中, 有一个稳定化合物 KEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> (EuI<sub>2</sub>:KI=2:1),

其熔点为 760K；还有一个不相合熔点化合物  $K_4EuI_6$  ( $EuI_2:KI=1:4$ )，其分解温度为 747K，转晶反应为： $L(\text{液相}) + KI = K_4EuI_6$ （液相中 KI 的摩尔分数  $x_{KI}=0.65$ ）；两个低共熔点的温度和组成分别为 737K， $x_{KI} = 0.20$  和 713K， $x_{KI} = 0.60$ 。另外，测得  $EuI_2$  和 KI 的熔点分别为 810K，980K，各组分固态完全不互溶。

- (1) 请根据上述实验数据绘出  $EuI_2$ -KI 二元体系的固液平衡相图（草图）；
- (2) 指出各区相态；
- (3) 为了得到纯化化合物  $K_4EuI_6$ ，KI 的组成和温度应控制在什么范围？
- (4) 请绘出  $x_{KI}=0.70$  的系统从 900K 冷却到 700K 对应的冷却曲线，并给出相变描述。（15 分）

6、在 298K 时下列原电池的标准电动势  $E^\ominus$  值为 1.387 V。



假设  $ZnSO_4$  浓度  $b=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时平均活度系数为 0.45。

- (1) 请写出上述电池的电极反应和电池反应；
- (2) 求  $ZnSO_4$  浓度  $b=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  时平均活度；
- (3) 计算电池的电动势  $E$ 、电池反应的  $\Delta_r G_m$  和标准平衡常数  $K^\ominus$ 。（15 分）

7、已知水的饱和蒸气压随温度变化关系为：

$$p / \text{Pa} = 133.3 \exp\left(20.386 - \frac{5132}{T / \text{K}}\right)$$

(1) 在灰霾大气中，假设其中的颗粒物直径全部为 20nm 的细颗粒，大气温度为 25℃，水蒸气分压为 3332.5Pa。计算说明在此条件下水蒸气能否凝聚到颗粒上。假设在 -10~25℃ 温度范围内水-气的表面张力为恒定值  $7.4 \times 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

(2) 将处于该条件下的气团绝热可逆膨胀至原体积的 1.25 倍后，计算说明水蒸气能否凝聚？假设大气的  $C_p/C_V$  比值  $\gamma = 1.4$ 。（15 分）

8、采用初始速率法测量了气相反应  $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N}_2$  在 826℃ 下的动力学。初始速率通过测量系统总压  $p$  得到，结果如下：

$p(\text{H}_2)_{\text{初始}}/\text{kPa}$	$p(\text{NO}_2)_{\text{初始}}/\text{kPa}$	$-\frac{dp}{dt} / \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$
45.0	40.0	0.137
45.0	20.0	0.034
38.5	53.3	0.207
19.6	53.3	0.105

(1) 计算反应对  $\text{H}_2$  和  $\text{NO}$  的级数和速率常数，其中速率常数以分压表示（取四次的平均）；

(2) 在  $p(\text{NO}_2)_{\text{初始}} = 200 \text{ kPa}$  和  $p(\text{H}_2)_{\text{初始}} = 200 \text{ kPa}$  时，计算  $\text{H}_2$  反应掉一半所需的时间。（15 分）

二、简答题：

9、在房间里放置一台电冰箱，将冰箱门打开，并接通电源使其工作，假定房间密闭绝热，问室内的平均气温将如何变化？说明理由。（6分）

10、试解释为什么物质会从化学势较大的相流向化学势较小的相？（7分）

11、电解时，实际的电解电压总是大于理论电解电压，为什么？如何判断阳极、阴极反应的优先顺序？（5分）

12、在真空密闭容器中放入过量的  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  和  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ ，并发生如下反应：



达平衡后，请指出系统的组分数、相数及自由度（需列出公式）。（5分）

13、简要说明为什么气体的等温吸附过程一般都是放热的。（7分）