

华南理工大学
2017 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: 无机化学; 分析化学; 有机化学; 物理化学; 高分子化学与物理

共 3 页

一、计算题(每题 15 分)

1、2 mol 某固态物质 A 和 3 mol 某单原子理想气体 B, 置于一带活塞的绝热容器中, 由温度 500 K、压力 320 kPa 的始态经可逆膨胀至末态压力为 80 kPa。求:

(1) 系统变化过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH ;

(2) 以 B 为系统时, 过程的 Q 、 W 。

已知: 物质 A 的 $C_{p,m} = 20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 物质 B 的 $C_{V,m} = 3R/2$ 。

2、已知: 反应(1) $4\text{Cr}(s) + 3\text{O}_2(g) = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -2256.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = -547.77 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r C_p = 56 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$;

反应(2) $4\text{Na}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{Na}_2\text{O}(s)$ 的

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -1276222 + 890.6T/\text{K} - 32.34T/\text{K} \ln T/\text{K}。$$

(1) 求反应(1)的标准反应吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系式;

(2) 通过计算说明, 在标准态下, 温度在 800 K 时 Cr_2O_3 能否被 $\text{Na}(g)$ 还原?

3、在 1000 K, 101325 Pa 下, 金属物质 A ($n_A = 5000 \text{ mol}$) 和金属物质 B ($n_B = 38 \text{ mol}$) 混合形成溶液。已知溶液的吉布斯自由能 G 与温度 T 和物质的量 n 的关系为:

$$G/\text{J} = n_A G_{m,A}^*/\text{J} + n_B G_{m,B}^*/\text{J} + 0.0577(n_A/\text{mol})^2 - 7.95(n_B/\text{mol})^3 - 2.385T/\text{K}$$

若将此溶液与炉渣混合, 设炉渣为理想液态混合物, 炉渣中含 B 的摩尔分数 $x_B = 0.001$ 。

(1) 计算金属溶液中物质 B 的活度和活度系数;

(2) 这种炉渣能否将合金中的 B 除去一部分?

4、623 K 时, 反应 $\text{MgCO}_3(\text{菱镁矿}) = \text{MgO}(\text{方镁石}) + \text{CO}_2(g)$ 的 $K_p^\ominus = 0.191$ 。

(1) 在 623 K, 0.01 m^3 的抽空容器中, 放入 0.1 mol MgO , 问最少需要通入多少摩尔的 CO_2 才能使 MgO 全部转变成 MgCO_3 ?

(2) 设在 25°C 时, 地表 CO_2 的分压 $p(\text{CO}_2) = 32.04 \text{ Pa}$, 问此时的 MgCO_3 能否自动分解为 MgO 和 CO_2 ? 已知 $\Delta_r H_m^\ominus = 117.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 假定不随温度变化。

(3) 计算 25°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

5、稀土金属及合金的生产广泛使用熔盐电解的方法, 熔盐相图是合理选择熔盐

电解质系统的重要依据,研究稀土卤化物的相图具有重要意义。 $\text{LaCl}_3\text{-PrCl}_3$ 系统相图测定结果表明, $\text{LaCl}_3\text{-PrCl}_3$ 系统有一个不稳定化合物 $\text{LaCl}_3\cdot\text{PrCl}_3$, 640°C 该化合物分解, 转熔点组成为 $x(\text{PrCl}_3)=0.598$ (摩尔分数); 系统低共熔点为 562°C , $x(\text{PrCl}_3)=0.70$ 。已知 LaCl_3 和 PrCl_3 的熔点分别为 875°C 和 786°C , 各组分固态完全不互溶。

- (1) 请根据上述数据简要绘出 $\text{LaCl}_3\text{-PrCl}_3$ 二元系统液固平衡相图;
- (2) 指出各相区的相态;
- (3) 请指出三相平衡线及对应的平衡关系式。

6、在 25°C , 纯水的电导率为 $1.60\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, Ag_2SO_4 的溶度积 K_{sp} 为 7.79×10^{-5} , 且已知银离子、硫酸根离子的极限摩尔电导率分别为 $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+)=0.6192\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{SO}_4^{2-})=1.576\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 求 25°C 时 Ag_2SO_4 饱和水溶液的电导率;
- (2) 把反应 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 设计在原电池中进行, 写出对应的原电池, 并计算 25°C 时电池反应的标准摩尔反应吉布斯自由能变及电池的标准电动势。

7、某有机物水溶液在 25°C 时其表面张力 γ 可表示为: $\gamma=\gamma_0-a\ln(1+bc)$, 其中, γ_0 为纯水的表面张力, a 和 b 为常数。若 $a=21.11 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $b=31.62 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$,

- (1) 当有机物的浓度 c 为 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 该溶液的吸附量为多少?
- (2) 当有机物的浓度足够大时, 该溶液的饱和吸附量为多少? 设此时表面上有有机分子呈单分子吸附, 计算液面上每个有机分子横截面积为多少?

8、反应 $\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{Z}$ 的速率方程为:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{0.6}c_B^{1.4}$$

- (1) 初始浓度 $c_{A,0}=0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{B,0}=0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 300K 下反应 30s 后 $c_A=0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 求继续反应 30s 后 c_A 为多少?
- (2) 初始浓度同(1), 等温 500K 下反应 30s 后 $c_A=0.002647 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 求该反应的活化能。

二、简答题

9、用热泵从室外 5°C 的环境吸热, 向室内 15°C 的房间供热。若每分钟用 200 kJ 的功开动热泵, 试估算热泵每分钟最多能向室内供热多少? (8分)

10、是否可以认为溶液浓度小于 1% 的溶液就是稀溶液? 拉乌尔定律和亨利定律适用于理想液态混合物, 还是适合于稀溶液? (7分)

11、对于具有最高或最低恒沸点的 A、B 双组分体系, 通过精馏方法能否得到纯

的 A 和 B 两种液体? 为什么? 在压力恒定下, 恒沸点处对应的自由度是多少 (请给出具体公式)? (7 分)

12、利用化学凝胶法制备三硫化二砷溶胶, 可在三氧化二砷的饱和水溶液中缓慢地通入 H_2S 气体。

- (1) 写出该胶体的胶团结构表达式, 并标明胶核、胶粒、胶团及其滑动面;
- (2) 外加电场下, 该胶粒向哪一极运动?
- (3) 比较并解释电解质 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 及 AlCl_3 对该胶体的聚沉能力。(8 分)