

华南理工大学

2011 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(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

本卷满分: 150 分

共 3 页

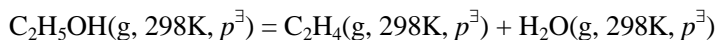
一、计算题

1、1 mol 某理想气体由始态(300 K, 500 kPa)经等温可逆膨胀至 100 kPa, 然后向真空膨胀至 20 kPa, 再绝热可逆膨胀至 4 kPa。求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知 $C_{V,m}=12.471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 300 K 时该理想气体的 $S=134 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。(15 分)

2、已知298K时的下列数据:

	$S_m^{\circ} / \text{J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	282.0	73.26
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	219.5	43.56
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.7	33.58

计算下述反应的熵变:

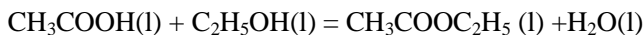


并用熵增加原理判断该反应在 298K, p° 下能否发生? 若升温至 633 K, 通过计算说明反应能否发生? 已知反应的 $\Delta_r H_m^{\circ}(298\text{K}) = 46.024 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。(15 分)

3、-192.7℃氮气的蒸气压为 144.76 kPa, 氧气的蒸气压为 31.93 kPa。设空气为 $\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ (摩尔比) 的混合物, 且液态空气为理想溶液。在-192.7℃时, 计算

- (1) 在要加多大压力才能使空气全部液化?
- (2) 液态空气在正常沸点时液面上蒸气的组成。
- (3) 在液态空气和纯液氮中, N_2 的化学势的差值。(15 分)

4、乙酸和乙醇酯化反应:



已知 25℃, 反应的 $\Delta_r H_m^{\circ} = -2.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 乙酸、乙醇、乙酸乙酯和水的 $\Delta_f G_m^{\circ}$ 分别为 -389.9、-174.78、-332.55、-237.129 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设系统为理想溶液, $\Delta_r H_m^{\circ}$ 为常数。

- (1) 计算 25℃和 70℃时酯化反应的平衡常数。
- (2) 若在 25℃时将 1mol 的乙醇和 1mol 的乙酸混合进行反应, 达到平衡后, 将有多少 mol 的酯生成。
- (3) 要使上反应不断进行, 应采取什么措施? (15 分)

5、在 25℃，当酸性水溶液的 pH=3.98 时，测得电池



的电动势为 $E=0.228\text{ V}$ 。已知饱和甘汞电极(饱和 $\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}$)的电极电势 $\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg})=0.241\text{ V}$ ；电极反应 $\text{O}_2(\text{g})+4\text{H}^++4\text{e}^-=2\text{H}_2\text{O}$ 的标准电势 $\varphi^\ominus(\text{O}_2(\text{g})|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+)=1.229\text{ V}$ 。

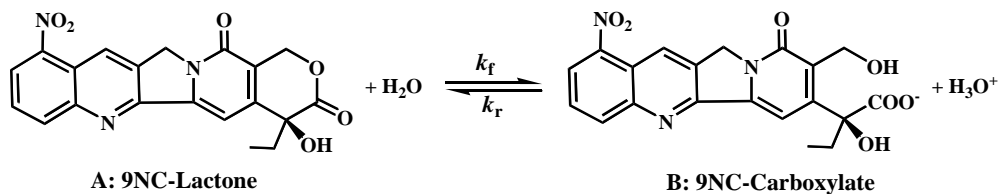
- (1) 写出上述电池的阳极和阴极反应。
- (2) 求电极 $(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})|\text{Sb})$ 的标准电极电势。
- (3) 求 $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的标准摩尔生成吉布斯自由能。 (15 分)

6、用热分析法测得 Sb-Cd 系统步冷曲线的转折温度及平台温度(停歇温度)，数据如下(各组分固态彼此完全不互溶)：

$w(\text{Cd})\times 100$	0	20.5	37.5	47.5	50	58	70	93	100
转折温度/℃	-	550	460	-	419	-	400	-	-
平台温度/℃	630	410	410	410	410	439	295	295	321

- (1) 请根据上述数据绘出相图(草图)。
- (2) 用列表形式标出各区之相态及条件自由度数。
- (3) 由相图求 Sb 和 Cd 形成的化合物的最简分子式(Sb 和 Cd 的相对原子质量分别为 121.75, 112.40)。
- (4) 1000 克组成为 Cd 含量 80%(w)的熔融液从 450℃冷却到 295℃，最多可以得到该纯化合物为多少？ (15 分)

7、最近，Saha 等研究了生物碱 9NC-Lactone(反应物 A)在 pH=7.4 的磷酸缓冲液中的可逆水解反应(Int. J. Chem. Kinet., 42, 693, 2010)：



实验在 305~328 K 温度范围内测量了正逆反应的速率常数如下：

$T\text{ (K)}$	$k_f\text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_r\text{ (min}^{-1}\text{)}$
305.15	0.01601 ± 0.0001	0.001611 ± 0.0000
310.15	0.02692 ± 0.0026	0.002707 ± 0.0007
318.15	0.08040 ± 0.002	0.007521 ± 0.0003
323.15	0.1341 ± 0.004	0.01202 ± 0.00035
328.15	0.2010 ± 0.002	0.01776 ± 0.0002

若在计算中不考虑实验误差值。

- (1) 试写出反应过程中反应物 A 的浓度随时间变化的动力学方程，假设反应开

始时系统中只存在 A。

(2) 计算正逆反应的活化能。

(3) 求 310.15K 和 328.15K 下的平衡常数和 $\Delta_r G_m^\circ$ 。

(4) 计算反应焓变 $\Delta_r H_m^\circ$ 和熵变 $\Delta_r S_m^\circ$ ，设在实验温度范围内反应焓变和熵变均为常数。（15 分）

8、Cockbain 测量了十二烷基磺酸钠(NaDS)水溶液和 NaDS 盐水溶液($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl)的表面张力。在 20℃测得实验数据如下：

纯水溶液		0.1 mol·L ⁻¹ NaCl 水溶液	
$c_{\text{NaDS}} / (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	表面张力 $\gamma / (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$c_{\text{NaDS}} / (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	表面张力 $\gamma / (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$
0.0079	8.5×10^{-3}	0.0014	5.2×10^{-3}
0.00694	10.8×10^{-3}	0.000694	11.7×10^{-3}
0.00521	15.3×10^{-3}	0.000347	17.4×10^{-3}
0.00347	20.8×10^{-3}	0.000173	22.7×10^{-3}
0.001735	28.3×10^{-3}	0.0000867	27.5×10^{-3}

(1) 分别计算表面张力 $\gamma = 10 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 时的 NaDS 表面过剩。

(2) 简单解释两个值差别的原因。（15 分）

二、简答题

9、对于一定量的理想气体，发生恒压下绝热膨胀的过程是否可能？请说明原因。（8 分）

10、试举一种测定活度和活度因子的方法。（7 分）

11、由环氧丙烷和二氧化碳合成碳酸丙烯酯，得到粗产品含碳酸丙烯酯 97%、环氧丙烷约 3%。环氧丙烷、碳酸丙烯酯的沸点分别为 35℃、242℃，两者相差很大。为了得到 99.9%碳酸丙烯酯产品，有人建议把粗产品加热至 40℃左右，让环氧丙烷蒸发出来即可。你认为他的建议可行吗？为什么？如何才能得到碳酸丙烯酯含量达 99.9%的产品？（8 分）

12、试列出在化学反应动力学方面作出卓越贡献的科学家一位，并简述其贡献。（7 分）