

杭 州 师 范 大 学

2010 年招收攻读硕士研究生入学考试题

考试科目代码： 827

考试科目名称： 物理化学

- 说明：1、命题时请按有关说明填写清楚、完整；
2、命题时试题不得超过周围边框；
3、考生答题时一律写在答题纸上，否则漏批责任自负；
4、
5、

(可能用到的常数：阿伏加德罗常数 $L=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ，法拉第常数 $F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，玻耳兹曼常数 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ，普朗克常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

1. (本题 10 分)

在 -3°C ，冰的蒸气压为 475.4 Pa ，过冷水的蒸气压为 489.2 Pa 。试求在 -3°C 时 1 mol 过冷水转变为冰的 ΔG 。设蒸气可视为理想气体。

2. (本题 10 分)

在 298.15 K 时，由各 0.5 mol 的 A 和 B 混合形成理想液态混合物(理想溶液)，求 $\Delta_{\text{mix}} V$ ， $\Delta_{\text{mix}} H$ ， $\Delta_{\text{mix}} S$ 和 $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

3. (本题 15 分)

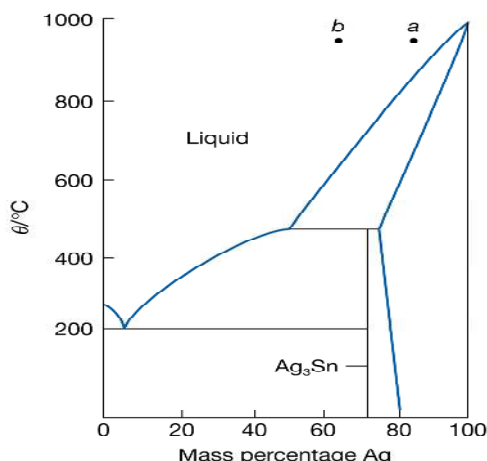
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (A) 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (B) 组成理想液态混合物，在 136.7°C 时，A 的饱和蒸气压为 115.1 kPa ，B 的饱和蒸气压为 60.4 kPa 。设蒸气可视为理想气体。

- (1) 有一溶液组成为 $x_A=0.618$ ，试计算 136.7°C 时气相组成 y_A 和 y_B ；
- (2) 136.7°C 时，如果气相中两种物质的蒸气压相等，求溶液的组成；
- (3) 有一溶液的正常沸点为 136.7°C ，试计算此时液相及气相的组成。

4. (本题 15 分)

下图为 Ag-Sn 二组分凝聚态相图（纵坐标为温度，横坐标为 Ag 的质量百分数）。

- (1) 请指出各区的稳定相；
- (2) 指出三相平衡关系；
- (3) 绘出 a、b 两个样品的冷却曲线。



5. (本题 15 分)

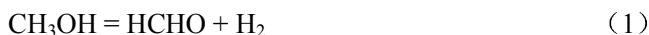
乙酸和乙醇酯化反应生产乙酸乙酯的工业流程为：在酯化塔釜中加入适量的催化剂（硫酸）和混合反应液（乙酸过量），控制酯化温度 110°C，常压下回流，直到塔顶温度达 70~71°C，然后一边回流一边出料，同时不断输送混合液入塔釜。

已知该反应系统中，乙酸、乙醇和乙酸乙酯的常压沸点分别为 117.9，78.2 和 77.1°C；乙酸乙酯 91.5%和水 8.5%形成二元共沸物，共沸点 70.45°C；乙酸乙酯的含水饱和溶液为乙酸乙酯 96.76%和水 3.24%。酯化反应的反应焓 ΔH_m^{\ominus} 为 8.238 kJ·mol⁻¹，该反应 20°C 时的平衡常数 $K_x=4.0$ 。

- (1) 计算醇酸摩尔比为 1: 6 时酯的产率。
- (2) 为什么一般乙酸过量（醇与酸摩尔比达 1: 6），且酯化温度控制在 110°C？
- (3) 为什么塔顶温度控制 70~71°C，且一边回流一边出料？

6. (本题 15 分)

工业上生产甲醛的主要原料是甲醇，不采用简单的甲醇脱氢方法：



而采用添加氧气（空气）的方法，使系统中同时存在脱氢反应和如下的氧化反应：



试通过计算分析为什么采用添加氧气（空气）的方法？（已知有关热力学数据：

$\Delta_r H_{m,1}^\ominus(298.15 \text{ K}) = 92.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r G_{m,1}^\ominus(298.15 \text{ K}) = 59.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_r H_{m,2}^\ominus(298.15 \text{ K}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r G_{m,2}^\ominus(298.15 \text{ K}) = -228.572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。）

7. (本题 10 分)

298.15 K 时测得 CaF_2 的饱和水溶液的电导率为 $38.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水的电导率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假定 CaF_2 完全解离，求 CaF_2 的溶度积。已知无限稀摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 0.01089 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Lambda_m^\infty(\text{NaF}) = 0.00902 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Lambda_m^\infty(1/2\text{CaCl}_2) = 0.01167 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. (本题 15 分)

对于电池： $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, p_1) | \text{HCl}(\text{b}) | \text{H}_2(\text{g}, p_2) | \text{Pt}$

假设氢气 H_2 服从如下状态方程： $p(V_m - \alpha) = RT$ ，其中常数 $\alpha = 1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 当 $p_1 = 2.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ ， $p_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，计算电池在 20°C 时的电动势 E ；

(3) 计算电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p$ ；

(4) 电池可逆放电时过程的可逆热 Q_r 。

9. (本题 10 分)

已知 298.15 K 氢在某金属 M 电极上超电势为 0.35V，标准电极电势 $\varphi^\ominus(\text{M}^{2+}/\text{M}) = -0.440 \text{ V}$ ，阴极区电解液中 M^{2+} 的活度为 0.8，电解时不希望 H_2 在电极上析出，问溶液中 pH 需要怎样控制？

10. (本题 10 分)

25 °C，乙醇与甲酸在盐酸水溶液中发生酯化反应：



已知乙醇大大过量，且测得正反应速率常数为 $1.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，逆反应速率常数为 $1.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。如果甲酸初始浓度为 0.07 mol dm^{-3} ，试计算：

- (1) 甲酸乙酯的平衡浓度；
- (2) 酯化程度达到平衡转化率的 80% 时所需要的时间。

11. (本题 15 分)

恒容气相反应： $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{D}(\text{g})$ 的反应速率 k （单位： s^{-1} ）与温度 T （单位： K ）具有如下的关系式：

$$\ln k = 24.00 - \frac{9622}{T}$$

- (1) 确定此反应的级数；
- (2) 计算此反应的活化能；
- (3) 要使得在 10min 内转化率达到 90%，则反应温度应控制在多少度？

12. (本题 10 分)

293.15 K 时，苯蒸气凝结成雾，其液滴半径为 $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ ，求液滴界面内外的压力差，并计算液滴饱和蒸气压比平面液体饱和蒸气压增加的百分率。已知苯的摩尔质量为 $78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，液体苯在 293.15 K 时的密度为 $0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，表面张力为 $28.91 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。