

629

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

说明: 本套试题计算量过大, 第 7 和 8 道不太合适作为考试题。知识点有一些重复。葛老师已对试题作了少量规范化处理并完成解答, 未参考标准答案。因此可能有不妥之处, 欢迎用电子邮件告知, 谢谢!

更多信息请看主页: www.huacai.net葛华才老师的邮箱: ge1963@126.com

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 $C_{V,m}=12.471 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 300 K 时该理想气体的 $S_m=134 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

解答: 状态变化: $(T_1=300 \text{ K}, p_1=500 \text{ kPa}, V_1) \rightarrow (T_2=300 \text{ K}, p_2=100 \text{ kPa}, V_2=5V_1)$ $\rightarrow (T_3=300 \text{ K}, p_3=20 \text{ kPa}, V_3=25V_1) \rightarrow (T_4=?, p_4=4 \text{ kPa}, V_4=?)$

$$V_1=nRT_1/p_1=(1*8.315*300/500 \ 000) \text{ m}^3=0.004989 \text{ m}^3$$

$$\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}=(8.315+12.471)/12.471=1.6667$$

$$V_4=V_3*(p_3/p_4)^{1/\gamma}=25*0.004989 \text{ m}^3*(20/4)^{1/1.6667}=0.3276 \text{ m}^3$$

$$T_4=p_4V_4/nR=4000*0.3276/(1*8.315) \text{ K}=157.6 \text{ K}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_4-T_1)=1*12.471*(157.6-300) \text{ J}=-1776 \text{ J}$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_4-T_1)=1*(12.471+8.315)*(157.6-300) \text{ J}=-2960 \text{ J}$$

$$Q=Q_1+Q_2+Q_3=nRT_1\ln(p_1/p_2)+0+0=1*8.315*300*\ln(500/100) \text{ J}=2677 \text{ J}$$

$$W=\Delta U-Q=(-1776-2677) \text{ J}=-4453 \text{ J} \quad (\text{注意: 若先算 } W, \text{ 则 } W_3 \neq 0, \text{ 计算稍繁!})$$

$$\Delta S=nC_{V,m}\ln(T_4/T_1)+nR\ln(V_4/V_1)=(1*12.471*\ln(157.6/300)+1*8.315*\ln(0.3276/0.004989)) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=44.83 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

注意: 题目所给的 S_m 意义不明确, 是标准熵还是始态熵?没有明确说明。极可能是标准熵, 这时

$$S_1=nS_m-nR\ln(p/p^\ominus)=(1*134-1*8.315*\ln(500/100)) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}=120.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

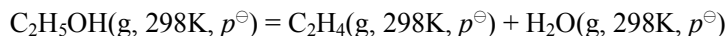
$$S_4=S_1+\Delta S=(120.6+44.83) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}=165.43 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G=\Delta H-T_4S_4+T_1S_1=(7703-670.6*165.43+300*120.6) \text{ J}=-67.05 \text{ kJ}$$

2、已知298K时的下列数据:

	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	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^\ominus 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 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = 46.024 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(15 分)

$$\text{解答: } 298\text{K}, p^\ominus \text{时 } \Delta_r S_m^\ominus = (219.5 + 188.7 - 282.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 126.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q_{\text{系}}/T = (-46024/298) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -154.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta_r S_m^\ominus + \Delta S_{\text{环}} = (126.2 - 154.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

反应不能发生。

$$633\text{K}, p^\ominus \text{时 } \Delta_r C_{p,m} = (43.56 + 33.58 - 73.26) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(633\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T_2/T_1) = (126.2 + 3.88 \cdot \ln(633/298)) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 129.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(633\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} (T_2 - T_1) = (46024 + 3.88 \cdot (633 - 298)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 47.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = (-47320/633) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -74.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta_r S_m^\ominus + \Delta S_{\text{环}} = (129.1 - 74.76) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 54.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

反应能进行。

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)

解: (1) 空气全部液化时液化前的气相组成即为液化后液体的组成, 液体的平衡蒸汽总压为

$$p = p(\text{N}_2)^* x(\text{N}_2) + p(\text{O}_2)^* x(\text{O}_2) = (144.76 \cdot 0.8 + 31.93 \cdot 0.2) \text{ kPa} = 122.19 \text{ kPa}$$

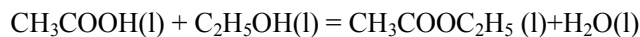
只要压力大过上蒸气总压即可使气体全部液化。

$$(2) y(\text{N}_2) = p(\text{N}_2)^* x(\text{N}_2) / p = 144.76 \cdot 0.8 / 122.19 = 0.9478$$

注意: 正常沸点应该是蒸气总压 $p=100.13\text{kPa}$ 的气-液平衡温度, 但根据题目所给条件无法计算该温度, 亦无法计算对应的两种气体的饱和蒸汽压, 因此只能按上述压力下进行计算。

$$(3) \quad \mu(\text{N}_2) - \mu(\text{N}_2)^* = RT \ln x(\text{N}_2) = 8.315 \times (-192.7 + 273.15) \times \ln 0.8 = -149.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4、乙酸和乙醇酯化反应:



已知 25°C , 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -2.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 乙酸、乙醇、乙酸乙酯和水的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 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, $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数。

(1) 计算 25°C 和 70°C 时酯化反应的平衡常数。

(2) 若在 25°C 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)

$$\text{解: (1)} \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus = (-332.55 - 237.129 + 389.9 + 174.78) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.999 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(-4999 / (8.315 \times 298.15)) = 0.1331$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = (-2670 - 4999) / 298.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -25.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$70^\circ\text{C} \text{ 时, } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -2670 - 343.15 \times (-25.72) = 6156 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(-6156 / (8.315 \times 343.15)) = 0.1156$$

$$\text{若用恒压方程计算, 则} \quad \ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1) / RT_1 T_2$$

$$K_2^\ominus = K_1^\ominus \exp(\Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1) / RT_1 T_2) = 0.1331 \times \exp(-2670 \times 45 / (8.315 \times 298.15 \times 343.15)) = 0.1156$$

(2) 设平衡时生成酯为 $a \text{ mol}$, 乙酸、乙醇、乙酸乙酯和水的量分别为 $1-a$, $1-a$, a , a , 总量为2, 故

$$K^\ominus = \left(\frac{a}{2}\right)^2 \left(\frac{1-a}{2}\right)^{-2} = \left(\frac{a}{1-a}\right)^2 = 0.1331$$

故有 $a = 0.2673$

(3) 要使上反应不断进行, 可将产物转移出反应系统或补充反应物, 降低反应温度亦可促进反应进行。

5、在 25°C , 当酸性水溶液的 $\text{pH}=3.98$ 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 $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}) = 0.241$

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 $E^\ominus(\text{O}_2(\text{g})|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$ 。

- (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)

解: (1) 阳极: $2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

阴极: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$

(2) $E(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})|\text{Sb}) = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}) - E = (0.241 - 0.228) \text{ V} = 0.013 \text{ V}$

$$= E^\ominus(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})|\text{Sb}) - (RT/6F) \ln(1/a(\text{H}^+)^6) = E^\ominus(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})|\text{Sb}) - 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

即: $E(\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})|\text{Sb}) = 0.013 \text{ V} + 0.05916 \text{ V} \cdot \text{pH} = 0.013 \text{ V} + 0.05916 \times 3.98 \text{ V} = 0.2485 \text{ V}$

(3) $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的生成反应: $2\text{Sb}(\text{s}) + (3/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})$, 设计成电池

阳极(负极): $2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

阴极(正极): $(3/2)\text{O}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

电池电动势: $E^\ominus = (1.229 - 0.2485) \text{ V} = 0.9805 \text{ V}$

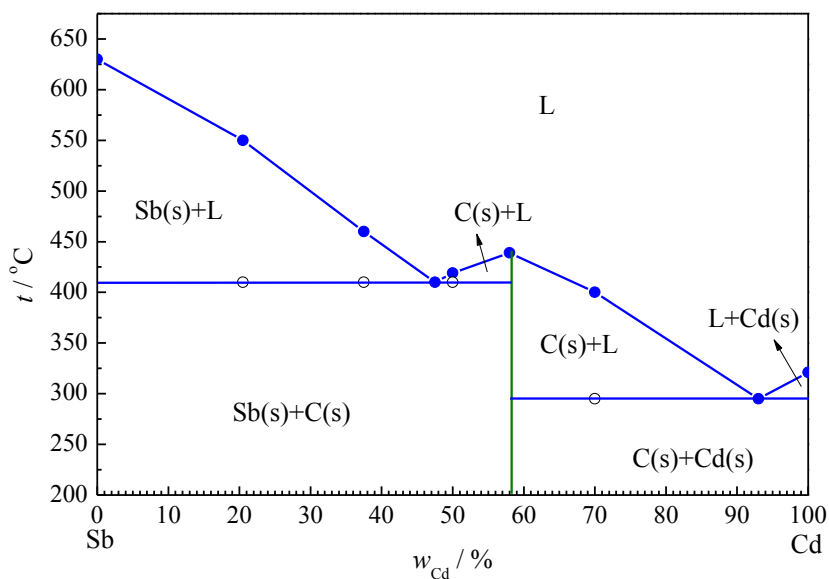
$$\Delta_f G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -6 \times 96500 \times 0.9805 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -567.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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):

$w(\text{Cd})/100$	0	20.5	37.5	47.5	50	58	70	93	100
转折温度/ $^\circ\text{C}$	-	550	460	-	419	-	400	-	-
平台温度/ $^\circ\text{C}$	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°C 冷却到 295°C , 最多可以得到该纯化合物为多少? (15 分)

答: (1) 草图如下, C 为稳定化合物。



(2) 各区相态标注在图中。单相和两相区 $P=1, 2$, (条件)自由度 $F=2, 1$ 。

(3) 设化合物 C 为 Sb_xCd , 则 $w_{\text{Cd}}=58\%=112.40/(121.75x+112.40)$, 得 $x=0.6685\approx 2/3$, 即分子式为 Sb_2Cd_3 。

(4) 设化合物的质量为 m , 根据杠杆规则有: $(1000\text{g}-m)(93-80)=m(80-58)$

得 $m=371.4\text{g}$

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

A: 9NC-Lactone

B: 9NC-Carboxylate

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/K	k_f/min^{-1}	k_r/min^{-1}
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	0.01766 ± 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 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

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

解：(1) 正、逆反应均为一级反应，动力学微分方程： $dc_A/dt = -k_f c_A + k_r c_B = -(k_f + k_r)c_A + k_r c_{A0}$

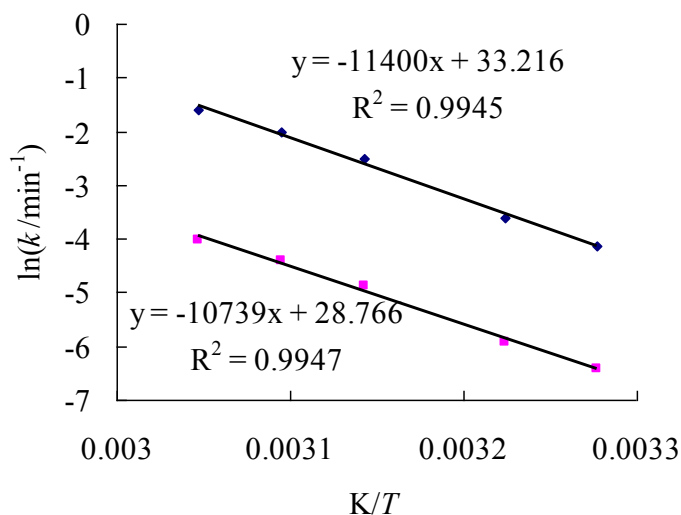
$$c_A - c_{Ae} = (c_{A0} - c_{Ae}) \exp[-(k_f + k_r)t]$$

(2) 根据阿伦尼乌斯关系的线性式： $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ ，计算数据如下：

K/T	0.003277	0.003224	0.003143	0.003095	0.003047
$\ln(k_f/\text{min}^{-1})$	-4.135	-3.615	-2.521	-2.009	-1.604
$\ln(k_r/\text{min}^{-1})$	-6.431	-5.912	-4.890	-4.421	-4.036

绘 $\ln k \sim T^{-1}$ 直线图，得正逆反应的直线斜率 ($-E_a/R$) 为 -11400 和 -10739，可计算得

$$E_{a,+} = 94.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, E_{a,-} = 89.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$\ln(k/\text{min}^{-1}) \sim K/T$ 直线图

说明： 本题绘制直线图求解比较合理，但非常耗时间，可考虑取两个温度数据进行示意处理。

$$(3) \text{ 310.15K 时 } K^\ominus = k_f/k_r = 9.945, \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \times 310.15 \times \ln(9.945) = -5923 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{328.15K 时 } K^\ominus = k_f/k_r = 11.38, \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \times 310.15 \times \ln(11.38) = -6636 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) \Delta_r H_m^\ominus = E_{a,+} - E_{a,-} = (94.79 - 89.29) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{或 } \Delta_r H_m^\ominus &= RT_1 T_2 \ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) / (T_2 - T_1) = (8.315 \times 310.15 \times 328.15 \times \ln(11.38/9.945) / 18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 6.337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

前者更合理，因其具有平均意义，而后者仅是 2 个试验点的计算值。

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = (5490 + 5923) / 310.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 36.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

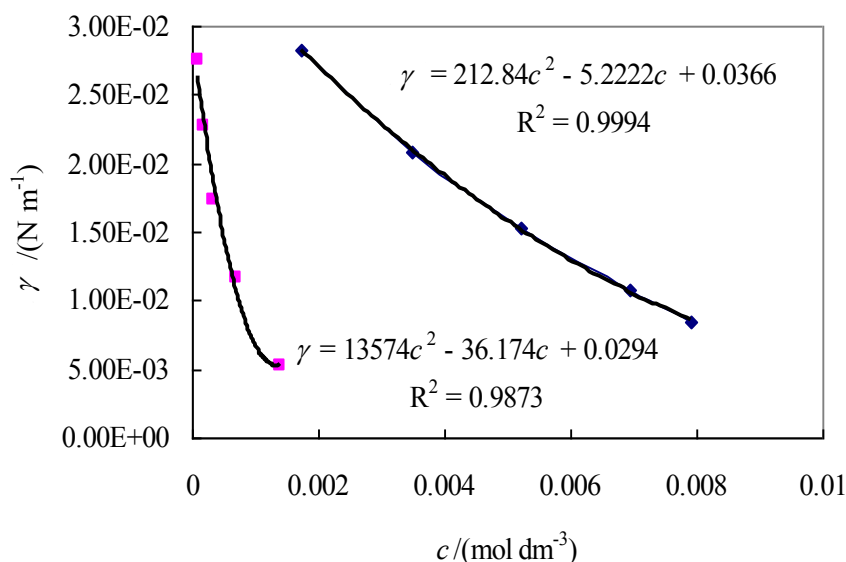
8、Cockbain 测量了十二烷基磺酸钠(NaDS)水溶液和NaDS 盐水溶液(0.1mol dm^{-3} NaCl)的表面张力。在 20°C 测得实验数据如下:

纯水溶液		0.1 mol L^{-1} NaCl 水溶液	
$c_{\text{NaDS}} / (\text{mol dm}^{-3})$	$\gamma / (\text{N m}^{-1})$	$c_{\text{NaDS}} / (\text{mol dm}^{-3})$	$\gamma / (\text{N m}^{-1})$
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 $\gamma = 10 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ 时的NaDS 表面过剩。

(2) 简单解释两个值差别的原因。(15 分)

解: 思路: 作 $\gamma \sim c$ 曲线图, 在 $\gamma = 10 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ 时求取斜率 $d\gamma/dc$, 再求 $\Gamma = (-cd\gamma/dc)/RT$



(1) $\gamma = 10 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ 时纯水和含盐溶液对应的 $c = 0.00074, 0.0072$, $d\gamma/dc = -16.08, -2.157$, 故

$$\Gamma_1 = (-cd\gamma/dc)/RT = -0.00074 * (-16.08) / (8.315 * 293.15) = 4.88 * 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$$

$$\Gamma_2 = (-cd\gamma/dc)/RT = -0.0072 * (-2.157) / (8.315 * 293.15) = 6.37 * 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$$

(2) 上述结果表明, 在同样表面张力时, 两种溶液的表面过剩非常接近, 但有盐(NaCl)的溶液需要加更多的表面活性物质(浓度需增大9倍多), 主要原因是盐为表面惰性物质, 不利于降低表面张力。

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)

答: 恒压绝热无非体积功时 $Q_p = \Delta H = nc_{p,m}(T_2 - T_1) = 0$, $T_2 = T_1$, 故 $V_2 = V_1$, 即绝热恒压过程不可能发生, 除非有非体积功存在。

10、试举一种测定活度和活度因子的方法。(7 分)

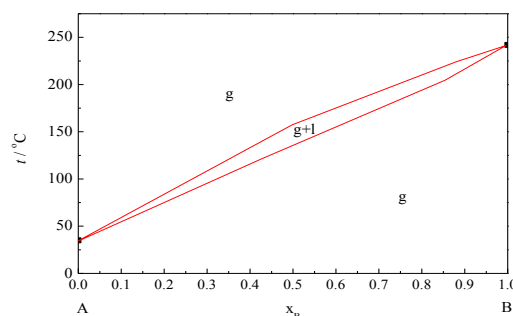
答：对某液体B的非电解质水溶液，在恒温下测定稀溶液的饱和蒸汽压分压 p_B ，根据亨利定律 $p_B=kx_B$ ，可计算亨利常数 k 。对含 x_B 的一般溶液，测定其蒸气分压 p_B ，可计算活度和活度因子：

$$a_B=p_B/k, \quad \gamma_B=a_B/x_B$$

对电解质溶液，可设计电池测定活度和活度因子。

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)

解：根据沸点-组成($t-x_{\text{酯}}$)相图的一般特点，含碳酸丙烯酯97%液体的沸点接近纯碳酸丙烯酯的沸点，即242℃，故40℃左右不可能蒸发出环氧丙烷，而应在接近242℃时蒸发方可。



$t-x_{\text{酯}}$ 相图

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)

答：阿伦尼乌斯提出反应的活化能学说，解释了反应需要活化能的原因。范特霍夫提出速率随温度升高 10℃增加 1~3 倍的规则。