

厦门大学 2000 年招收攻读硕士学位研究生

入学考试试题 (单统考同卷)

招生专业 化学

考试课程 物理化学 (A)

(10分) 研究方向 化学系各研究方向

一、计算 2mol 水在下列过程中的 ΔS 、 ΔF 和 ΔG 的值 麦克斯韦公式

(一) 在 4°C 时对液态水增加压力, 从 P° 增大到 $10P^\circ$ 。已知水的压缩系数

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 4.9 \times 10^{-5} (P^\circ)^{-1}, 4^\circ\text{C 时水的体胀系数 } \alpha = 0, \text{ 且水的体积不随压力变化。}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = 0 \therefore \Delta S = 0$$

$$dF = -P dV = 0 \therefore \Delta F = 0$$

$$dG = V dP = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = 0 \therefore \Delta G = 0$$

(二) 假定液态水温度不在 4°C, 水的体积仍不随压力变化, 则上题又如何计算?

假定水的体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$

(二) 因为 G, T, G 均为状态函数, 故

(20分) 热力学计算 $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ 其变化值均同 (一) 结果.

苯在正常沸点 353K 下的气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 30.77 \text{KJmol}^{-1}$, 今将 353K 及

P° 下的 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气 (设为理想气体), 求算如下:

$$(2) \Delta_{\text{vap}} G_m^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ}{T} = \frac{30.77 \text{KJmol}^{-1}}{353 \text{K}} = 87.17 \text{Jmol}^{-1}$$

(一) 在此过程中苯吸收的热量 Q 与作的功 W

$$\Delta_{\text{vap}} G_m^\circ = 0$$

(二) 苯的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$ 及摩尔气化自由能 $\Delta_{\text{vap}} G_m^\circ$ (三) $\Delta G_{\text{环}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-27.84 \text{KJmol}^{-1}}{353 \text{K}}$

(三) 环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}}$, 并判断上述过程是否为不可逆过程?

(四) 298K 时苯的蒸气压为多大?

$$\ln \frac{101325 \text{Pa}}{p(298 \text{K})} = \frac{30.77 \text{KJmol}^{-1}}{8.314 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{298 \text{K}} - \frac{1}{353 \text{K}} \right) \Rightarrow$$

三、下图 (图 1) 为两组份金属于 P° 下的固液之温度-组成 ($T-X$) 图, 其中 D

为形成不稳定化合物, $T_{f,A}$ 、 $T_{f,B}$ 分别为金属 A、B 的熔点。

(一) 注明各相区的相态 (请填入表 1)

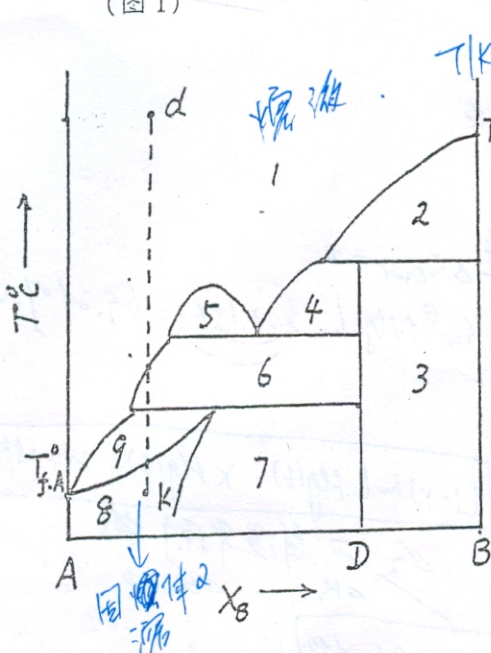
(二) 画出状态点 d 至 k 的步冷曲线 (画在图 1 右边的虚线处), 并标明步冷

曲线各线段的自由度 f 值。

(图1)

(步冷曲线)

(表1)

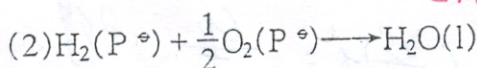
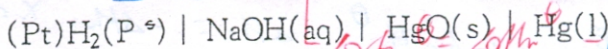


相区	相 态
1	液相 L
2	L + S(B)
3	S(A) + S(B)
4	L + S(A)
5	L + S(B)
6	L + S(AB)
7	S(A) + S(AB)
8	S(B) + S(AB)
9	L + S(AB)

(15分)

四、根据下列 298K 和 P^\ominus 下的数据, 计算 HgO 在该温度时的离解压:

(1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265\text{V}$

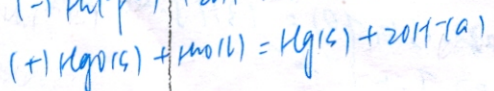
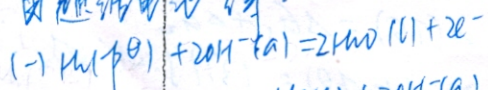


$$\Delta_r H_m^\ominus = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

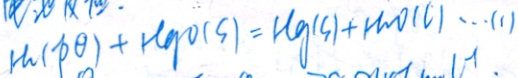
(3) 298K 时下列物质的摩尔熵值:

化 合 物	HgO	O_2	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Hg	H_2
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

由题给数据得:



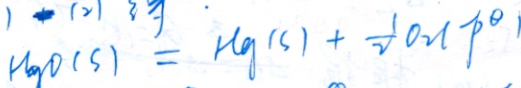
电池反应:



$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -2F E^\ominus = -178.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = \Delta_r H_{m,2}^\ominus - T \Delta_r S_{m,2}^\ominus = -237.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 (1) + (2) 得:



$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus = 58.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\ominus = \exp(-\Delta_r G_{m,3}^\ominus / RT) = 5.77 \times 10^{-11}$$

$$K_p^\ominus = [P(\text{O}_2)/P^\ominus]^{\frac{1}{2}} \quad \text{求得 } P(\text{O}_2) = 3.37 \times 10^{-16} \text{ Pa}$$

化学

物理化学试卷 (A)

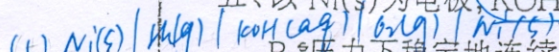
(15分)

燃料电池的计算:

① 电池-电势与电功: $\Delta r G_m^\ominus = -z F E^\ominus = W_{\max}$

② $\Delta V = WRT$

五、以 Ni(s) 为电极, KOH 水溶液为电解质的可逆氢、氧燃料电池, 在 298K 和 P $^\ominus$ 压力下稳定地连续工作, 试回答下述问题:



(-) H₂ + 2OH⁻ → 2H₂O + 2e⁻ (1) 写出该电池的表示式, 电极反应和电池反应

(+) $\frac{1}{2}$ O₂ + H₂O + 2e⁻ → 2OH⁻ (2) 求一个 100W 的电池, 每分钟需要供给 298K, P $^\ominus$ 的 H₂(g) 多少体积?

已知该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = -236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (每 mol H₂(g)) (1W = 3.6 kJ)

(2) 100W = $\frac{3.6 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}}{60 \text{ min}} = 6 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1}$

$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2) RT}{P(\text{H}_2)} = 6.27 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

(3) 该电池的电动势为多少伏特?

(3) $E^\ominus = -\frac{\Delta r G_m^\ominus}{z F} = \left(\frac{23600}{2 \times 96500} \right) \text{ V} = 1.22 \text{ V}$

(10分)

六、硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应, 其速率常数可用下式表示:

表示:

$\ln k = -7284.4 / (T/K) + 27.383$

时间以 min 为单位, 浓度用 mol · dm⁻³ 表示

(甲) 计算反应的活化能 E_a

(乙) 在 283K 时, 若硝基异丙烷与碱的浓度均为 0.008 mol · dm⁻³, 求反应的半衰期 t_{1/2}

(15分)

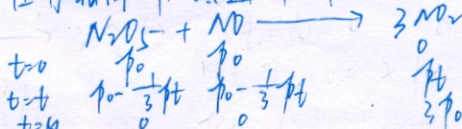
七、在 298.2K 时, 下列反应可进行到底 N₂O₅ + NO → 3NO₂. 在 N₂O₅ 初始压力为 133.32Pa, NO 为 13332Pa 时, 用 lg p(N₂O₅) 对时间 t 作图得一直线, 相应的半衰期为 2.0h, 当 N₂O₅ 和 NO 的初压各为 6666Pa 时, 得到如下实验数据:

p(总)/Pa	13332	15332	16665	19998
t/h	0	1	2	∞

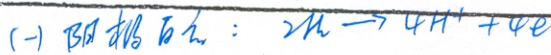
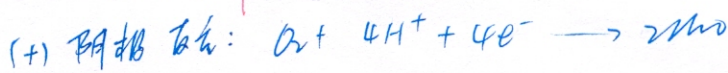
(甲) 若反应的速率常数方程可表示为 r = k p^x(N₂O₅) p^y(NO), 从上面给出的数据求 x, y, k 值

(乙) 如果 N₂O₅ 和 NO 的初始压力分别为 13332 和 133.32Pa, 求半衰期 t_{1/2}

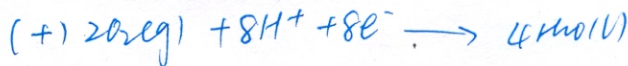
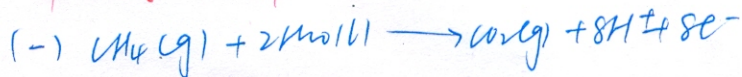
(甲) 在 N₂O₅ 的初始压力为 133.32Pa, NO 为 13332Pa 时, NO 过量, 则 y = k p^x(N₂O₅) 此时, 用 lg p(N₂O₅) 对时间 t 作图得一直线, 这是一级反应特征, 故 x = 1. 当两者初始压力相同时, 其速率方程为 r = k p^{x+y}(N₂O₅)



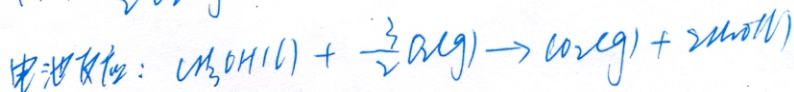
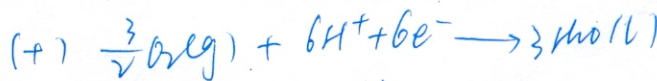
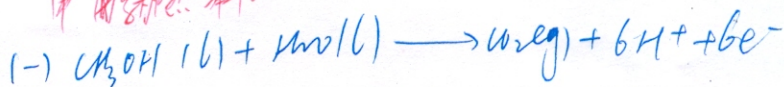
酸性条件下氢-氧燃料电池:



甲烷为燃料:



甲醇为燃料:



则 $p_{总,0} = 2p_0$, $p_{总,t} = 2p_0 + \frac{1}{3}p_0t$, $p_{总,\infty} = 3p_0$

故 $p_0 = p_{总,\infty} - p_{总,0}$, $p_0 - \frac{1}{3}p_0t = p_{总,\infty} - p_{总,t}$

取自然对数, 将实验数据代入一级反应动力学方程, 则

$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - \frac{1}{3}p_0t} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{总,\infty} - p_{总,0}}{p_{总,\infty} - p_{总,t}}$

$k_1 = \left(\frac{1}{t} \times \ln \frac{19998 - 13332}{19998 - 15332} \right) h^{-1} = 0.3567 h^{-1}$

$k_2 = \left(\frac{1}{t} \times \ln \frac{19998 - 13332}{19998 - 16666} \right) h^{-1} = 0.3466 h^{-1}$

k 近似为一常数, 所以 $x+y=1$, $y=0$, 且 $\bar{k} = 0.35 h^{-1}$

~~故 $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{\ln 2}{2h \times 13332 Pa} = 2.6 \times 10^{-5} (Pa \cdot h)^{-1}$~~

(2) 当 $p > 0.5$ 过足时, 反应为二级反应, 反应速率不变, 即

$r = \bar{k} p^2(p_{总,0}) = (0.35 \times 13332^2) Pa \cdot h^{-1} = 4666 Pa \cdot h^{-1}$

故 $t_{1/2}$ 已对 p_0 无关, 所以

$\frac{p_0}{2} = r t_{1/2}$

$t_{1/2} = \frac{p_0}{2r} = \left(\frac{13332}{2 \times 4666} \right) h = 0.0143 h$

$\frac{V}{\dot{n}_{H_2O}} = \frac{6 kJ \cdot mol^{-1}}{236 kJ \cdot mol^{-1}} = 0.0254 mol \cdot min^{-1}$

$4 m^3 \cdot min^{-1}$

3V

共

二

页

(第

二

页)

$x = \frac{p_0}{p_{总,0}}$

$t_{1/2} = \frac{x_0}{2k}$

$p(p_{总,0}) = k' p(p_{总,0})$

反应

厦门大学 2001 年招收攻读硕士学位研究生

入学考试试题

招生专业 化学系各专业 考试课程 物理化学

研究方向 化学系各研究方向

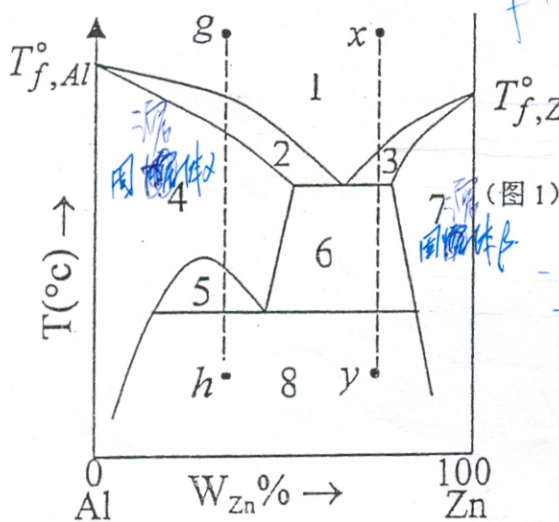
一. (15分)

相图: 步冷曲线

下图 (图 1) 为金属 Al~Zn 于 p° 下的固~液之温度~组成相图, 其中 $T_{f,Al}^\circ$ 和 $T_{f,Zn}^\circ$ 分别为两金属的熔点。

(1) 注明各相区的相态 (请填入表 1)

(2) 画出图中状态点自 x 到 y 和自 g 到 h 的两条步冷曲线 (画在图 1 右边虚线范围内), 并分别标明其各线段的自由度 f 值?



(表 1)

相区	1	2	3	4	5	6	7	8
相态	l	$\alpha + l$	$l + \beta$	α	$\alpha + \alpha'$	$\alpha + \beta$	β	$\alpha + \beta$

四. 由步冷曲线
 $\Delta H_m^\circ = -24$
 $\Delta G_m^\circ = 135$
 $\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ$
 $(1) T = T^\circ + \frac{\Delta H_m^\circ}{\Delta S_m^\circ}$
 $= \frac{-\Delta H_m^\circ}{\Delta S_m^\circ}$

(1) 当 ΔG°
 只靠比
 较电极
 故阴极

(2) Zn^{2+}
 $(\phi_{Zn^{2+}/Zn})$
 $= -0.76$
 Zn 析出时

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 273}{22.4 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 101.326 \text{ kPa} = p^\ominus$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} R (303 - 273) = 623.55 \text{ J}$$

二. (16分)

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} R (303 - 273) = 374.13 \text{ J}$$

1 摩尔单原子理想气体从始态 (22.4 dm³, 273 K, 熵 $S_m^\ominus = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 变化到终态 (2 P[⊖], 303 K), 请计算此过程的 ΔH , ΔS , ΔU 和 ΔG

三. (14分)

液态 Br₂ 在 331.4 K 时正常沸腾, Br₂(l) 在 282.5 K 时的蒸气压为 13.33 kPa, 计算 298.2 K 时 Br₂(g) 的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}, 298.2 \text{ K})$, 设溴从液态到气态过程的热容差 $\Delta C_{p,m} = 0$.

由公式 $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 代入数据

四. (10分)

有电池 $\text{Pt} | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$, $p(298 \text{ K}) = 2.725 \times 10^4 \text{ Pa}$
已知 AgCl 在 25°C 时的标准生成焓为 $-127.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag, AgCl 和 Cl₂ (g) 在 25°C 时的标准熵依次为: 41.95, 96.10 和 $243.86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

试计算 25°C 时:

(1) 电池电动势

(2) 电池可逆操作时的热效应

(3) 电池的温度系数

(4) AgCl 的分解压力

五. (10分)

298 K, P[⊖] 时, 用电解沉积法分离 Cd²⁺, Zn²⁺ 混合溶液, 已知 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (设活度系数均为 1), H₂ (g) 在 Cd (s) 和 Zn (s) 上的超电势分别为 0.48 V 和 0.7 V, 设电解液的 pH 保持为 7.0, 试问:

(1) 阴极上首先析出何种金属?

(2) 第二种金属析出时第一种析出的离子的残留浓度为多少?

(3) 氢气是否有可能析出而影响分离效果?

已知: $\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$

析出时的电势为

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}) = -0.7924 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = \varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cd}^{2+}) = -0.4325 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{H}^+) = -0.413 \text{ V}$$

析出顺序: Cd > Zn > H₂, 故 H₂ 不会析出, 不影响分离效果。

(1) 当 $P_A^0 = 26.664 \text{ kPa}$, $P_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$ 时, B 是过量的, P_B 可视为常数, 故:

$$\gamma = - \frac{dP_A}{dt} = k_P P_A^\alpha P_B^\beta \approx k' P_A^\alpha \quad \text{则} \quad \frac{d \ln P_A}{dt} = \frac{dP_A}{P_A dt} = -k' \frac{P_A^\alpha}{P_A}$$

六. (10分)

用反应中 $\ln P_A$ 随时间变化率与 P_A 关系, 故 $\alpha = 1$.
 假设反应 $A(g) + 2B(g) \rightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$ 在一密闭容器中进行, 假设速率方程的形式为 $r = k_P P_A^\alpha P_B^\beta$, 实验发现:

当 $P_A^0 = 53.328 \text{ kPa}$, $P_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$ 时:

(1) 当反应物的起始分压为 $P_A^0 = 26.664 \text{ kPa}$, $P_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$ 时, 反应中的 $\ln P_A$ 随时间变化率与 P_A 无关.

$$\frac{\gamma}{P_A^2} = \frac{k_P P_A P_B^\beta}{P_A^2} = k \frac{(106.66 \text{ kPa} - 2P_A)^\beta}{(53.328 \text{ kPa} - P_A)^\beta} = 2^\beta k \quad \left| \begin{matrix} 153.328 \\ 153.328 \end{matrix} \right.$$

(2) 当反应物的起始分压分别为 $P_A^0 = 53.328 \text{ kPa}$, $P_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$, 反应速率 r/P_A^2 为常数, 并测得 500K 和 510K 时该常数分别为 1.974×10^{-3} 和 $3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$, 试确定:

因为此时 $\gamma/P_A^2 = \text{常数}$, 故 $\beta = 2$.

(1) 速率方程中的 α , β 和 500K 时的速率常数 k_P .

(2) 反应的活化能 E_a .

$$\text{在 500K 时, 由式 (1) 得} \quad \frac{\gamma}{P_A} = \frac{k_P P_A P_B^\beta}{P_A^2} = 2k = 1.974 \times 10^{-3}$$

$$k(500\text{K}) = 9.87 \times 10^{-4} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

七. (15分)

乙烷裂解为甲基自由基反应 $C_2H_6 \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} 2CH_3$ 在 800—1000K 及 P^0 时,

实验测得:

$$k_f / (\text{s}^{-1}) = 10^{16} \exp(-360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$$

$$k_b / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 1.19 \times 10^{10}$$

$$Z_a = \sum \nu_i \mu_i^0 + \frac{NRT}{P} \quad \rightarrow \text{（标准态的气体的化学势）}$$

(1) 计算正逆反应在 1000K 时之活化熵 $\Delta_f^\ddagger S_m$, $\Delta_b^\ddagger S_m$ 并解释所得结果

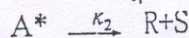
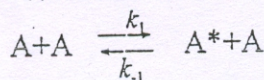
(2) 计算该反应正向的熵变 $\Delta_r S_m$.

(已知常数 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

八. (10分)

压力在 $1P^0$ 和 $10P^0$ 间, 反应物 A 在 400°C 时的分解反应是一级反应.

(1) 试从反应机理求证为一级反应, 设 $k_1[A] \gg k_2$



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{(k_{-1}[A] + k_2)}$$

(2) 假设这种机理是正确的而不象其他机理需要另外的证据, 为此,

再进行怎样的实验, 预期能得到什么结果?

$$\gamma = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A]}{2} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{2(k_{-1}[A] + k_2)}$$

(2) 当 A 的浓度很低时, $k_{-1}[A] \ll k_2$, 则 $-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{2k_2} [A]^2$, 为二级反应, 因此 [A] 越小, 反应越慢. 实验: 改变 A 的压力, 求 γ 对 [A] 之关系.

(2) 在 510K 时. 由式①

$$\frac{\gamma}{p_A^2} = 2k = 3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

$$\text{得 } k(510\text{K}) = 1.974 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

将上述结果代入 $Z_A = \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} \ln \frac{k_2}{k_1}$ 中. 得.

$$Z_A = \left(\frac{8.314 \times 500 \times 510}{10} \times \ln \frac{1.974 \times 10^{-3}}{9.87 \times 10^{-4}} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 147 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{p_A - p_1}{p_A - p} \beta$$

$$\frac{-p_1}{p_A - p_1} \beta = -1, \beta = 1$$

$$(\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

正反应: $k_f = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-1} \cdot e^{-1} \cdot e^{\frac{\Delta r G_{m,f}^\ominus}{R}} \cdot e^{-\frac{Z_A}{RT}}$

$$10^{16} = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 1000}{6.626 \times 10^{-34}} \cdot e^{-1} \cdot e^{\frac{\Delta r G_{m,f}^\ominus}{R}} \cdot e^{-\frac{Z_A}{RT}}$$

$$\Delta r G_{m,f}^\ominus = 43.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

逆反应: $k_b = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-2} \cdot e^2 \cdot e^{\frac{\Delta r G_{m,b}^\ominus}{R}}$

$$1.19 \times 10^{10} = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 1000}{6.626 \times 10^{-34}} \times 1^{-1} \times e^2 \cdot e^{\frac{\Delta r G_{m,b}^\ominus}{R}}$$

$$\Delta r G_{m,b}^\ominus = -78.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正反应的活化熵 $\Delta r G_{m,f}^\ominus$ 大于 0, 表明由 CH₆ 成了结构松散的活化络合物.

而逆反应的活化熵 $\Delta r G_{m,b}^\ominus$ 小于 0, 表明由 CH₆ 成了结构紧密的活化络合物.

由 (2) 根据微观可逆性原理, 正逆过程经历同样的活化状态, 所以正反应的

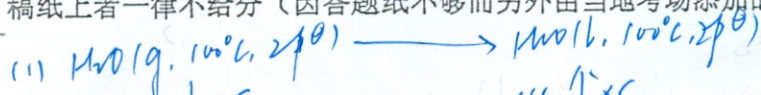
总熵变等于熵绝对值之和.

$$\Delta r G_m^\ominus = \Delta r G_{m,f}^\ominus + |\Delta r G_{m,b}^\ominus| = 122 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_1 [A] + k_2}$$

反应
小时, 反应
图.

注意：答案必须标明题号，写在我校分发的专用答题纸上，写在本试题上或草稿纸上者一律不给分（因答题纸不够而另外由当地考场添加的答题纸除外）。



厦门大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生

入学考试题

$\Delta H_1 = 0, \Delta G_1 = nRT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} = nRT \ln \frac{2p^\ominus}{p^\ominus} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_2 = -n \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = -46.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta G_2 = \frac{\Delta H_2}{T} = -123.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

招生专业 化学各系 研究方向 化学各研究方向

$\Delta p = \Delta H = -46.02 \text{ kJ}$

一. (20分) 热力学函数的计算及相关资料

在 100°C 下 1 摩尔水蒸气被压缩至压力等于 $2p^\ominus$ 且水蒸气全部冷凝，该过程为 $\text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C}, 2p^\ominus) \longrightarrow (l, 100^\circ\text{C}, 2p^\ominus)$ ，已知 $C_{p,\text{H}_2\text{O},g} = 29.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $C_{p,\text{H}_2\text{O},l} = 75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 46.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假设水蒸气服从理想气体行为，液态水的密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 且体积不随压力影响。

(1) 计算上述过程的 ΔU , W , ΔG , ΔS (已知 $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$)。

(2) 问判断该过程方向，可用哪些热力学函数？并指明判据式？

二. (9分) 活度的计算，化学势和吉布斯自由能的计算

288.15K 时 1 摩尔组份 B 溶在 4.559 摩尔组份 A 至成溶液的蒸汽压为 596.5 Pa，在该温度下，纯组份 A 的蒸汽压为 1705 Pa，问：(1) $p_A = p_A^* a_A \Rightarrow a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{596.5 \text{ Pa}}{1705 \text{ Pa}}$

(1) 溶液中组份 A 的活度等于多少？

(2) 在溶液中和在纯 A 中，A 组份的化学势相差多少？

(3) 在溶液中和在纯 A 中，A 组份的 Gibbs 自由能相差多少？

三. (16分)

A-B 两组份凝聚系统的温度~组成 (T-X) 相图如下 (图 1)，其中 t_{FA} 和 t_{FB} 分别为两金属组份的熔点。

(1) 请注明所列数码的相区的相态 (填入表 1)。

(2) 请指出水平线 KF 和 MJ 上的相态和自由度 (填入表 2)

(3) 请画出图中 a、b 两物系点的步冷曲线 (画在图右处两虚线范围内)。

(4) 自物系点 b 降温至即刻抵达 xy 线上时的物系为何相态？请以线段表达此时物系各相质量之比值。

$\Delta G_3 = \int V dp$

$\Delta H_3 = 0$

$\Delta G_3 = -0.005 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -11$

$$\frac{m}{P} (p_2 - p_1) = \frac{0.018 \text{ kg}}{1.000 \text{ kg} \cdot \text{m}^3} \times p_0 = 1.82 \text{ J}$$

【请考生注意：以下表1、表2、步冷曲线等解题结果，必须写在答卷纸上，决不许答在试卷纸上，否则作废。】

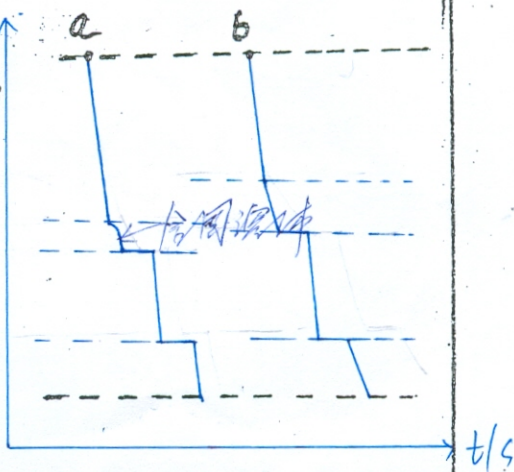
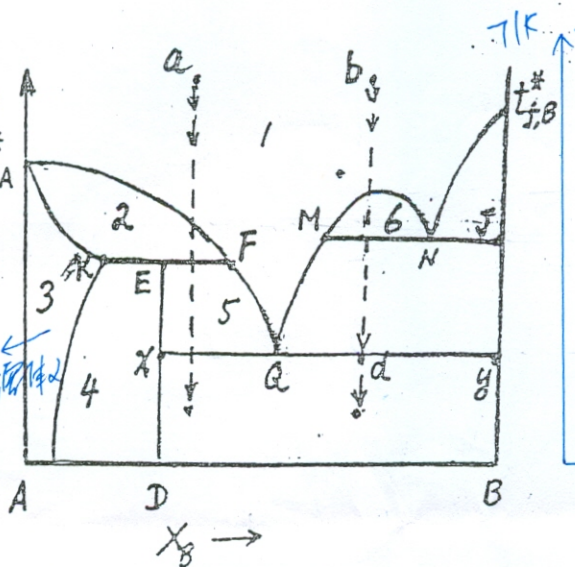
$$-46.02 \text{ J}$$

$$7.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$-2.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$nRT = 6.20 \text{ kJ}$$

为恒温恒压且不做功过程，故可用(图1)判断。
反应自发进行。



(表1)

相区	1	2	3	4	5	6
相态	l	$l + a$	固溶体 a	$a + G(D)$	$G(D) + l$	$l_1 + l_2$

(表2)

水平线	KF	MJ
相态	$a + G(D) + l$	$l_1 + l_2 + G(B)$
f	0	0

$$(1) \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$= \Lambda_m^\infty(\text{NaNO}_3) \cdot t_{\infty,+} + \Lambda_m^\infty(\text{KCl}) \cdot (1 - t_{\infty,+})$$

$$= 1.2159 \times 10^{-2} \times 0.4124 + 1.4985 \times 10^{-2} \times (1 - 0.4124)$$

$$= 1.2647 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

四 (10分)

根据科尔本方程计算：

$$\Lambda_m^\infty(\text{AB}) = \lambda_m^\infty(\text{A}^+) + \lambda_m^\infty(\text{B}^-)$$

25°C时，KCl 和 NaNO₃ 溶液的极限摩尔电导率及离子的极限迁移数如下：

$\Lambda_m^\infty / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$t_{\infty,+}$
KCl $\frac{\lambda_m^\infty(\text{A}^+)}{\Lambda_m^\infty(\text{AB})}$	1.4985 × 10 ⁻² 0.4906
NaNO ₃	1.2159 × 10 ⁻² 0.4124

$$(2) t_{\infty,+}(\text{Na}^+) = \frac{\lambda_m^\infty(\text{Na}^+)}{\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})} = \frac{1.215}{1.26} = 0.965$$

$$u^\infty(\text{Na}^+) = \frac{\lambda_m^\infty(\text{Na}^+)}{F} = 5.200 \times$$

计算：(1) 氯化钠溶液的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ ；

(2) 氯化钠溶液中，Na⁺的极限迁移数 $t_{\infty,+}(\text{Na}^+)$ 和极限淌度 $u^\infty(\text{Na}^+)$

五 (10分)

已知 298K 时，Ag₂O(S) 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -30.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}, \text{OH}^-) = 0.344 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ ，大气中 $P(\text{O}_2) = 0.21 p^\ominus$

(1) 把反应 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{S}) = 2\text{Ag}(\text{S}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 设计成电池；

(2) 求 Ag₂O(S) 在空气中的分解温度。

六 (20分)

气相反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ ，当保持 B 的压力 (10kPa) 不变，改变 A 的压力时，测得反应初速 (r_0) 的数据如下：

P_A / kPa	10	15	25	40	60	100
$r_0 / 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{S}^{-1}$	1.0	1.22	1.59	2.00	2.45	3.16

当保持 A 的压力 (10kPa) 不变而改变 B 的压力时，测得反应初速数据如下：

P_B / kPa	10	15	25	40	60	100
$r_0 / 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{S}^{-1}$	1.0	1.84	3.95	8.00	14.7	31.6

(1) 求 A、B 分级数 a、b。

(2) 求速率常数 k_p 和 673 K 的 k_c (浓度用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示)。

$$r = k_p P_A^a P_B^b, r_0 = k' (P_A^\ominus)^a (P_B^\ominus)^b$$

$$P_B^\ominus = 10 \text{ kPa}, r_0 = k' (P_A^\ominus)^a, k' = k (P_B^\ominus)^b$$

同理 $P_A^\ominus = 10 \text{ kPa}, r_0 = k' (P_B^\ominus)^b, k'' = k (P_A^\ominus)^a$

$$r_0 = k_p (P_A^\ominus)^a (P_B^\ominus)^b, k_p = 1.0 \times 10^5 \text{ kPa}^{-1.5} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_c = k_p \cdot RT = 55.18 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

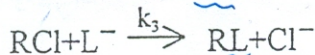
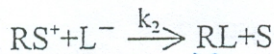
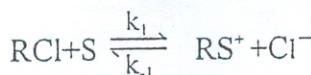
$$11) \frac{d[PS^+]}{dt} = k_1 [PCl][Cl^-] - k_{-1} [PS^+][Cl^-] - k_2 [PS^+][Cl^-] = 0$$

7. (8分)

近似稳态法求速率方程

$$[PS^+] = \frac{k_1 [PCl][Cl^-]}{k_{-1} [Cl^-] + k_2 [Cl^-]}$$

RCI 与 L^- 在 S 溶剂中进行取代反应，可能的反应机理为：



$$\frac{d[PCl]}{dt} = \frac{d[RL]}{dt} = k_2 [PS^+][Cl^-] + k_3 [PCl][Cl^-]$$

$$= \left\{ \frac{k_1 k_2 [S]}{k_{-1} [Cl^-] + k_2 [Cl^-]} + k_3 [Cl^-] \right\} [PCl]$$

(1) 中间物 RS^+ 可按稳定态近似处理，试根据以上反应机理推导出速率方程，

(2) 说明在什么条件下，此反应可按准一级反应处理，如何求得此准一级反应的表观速率常数及半衰期？

18. (7分)

过渡态的判断

基元反应 $Cl(g) + ICl(g) \rightarrow Cl_2(g) + I(g)$ 由简单碰撞理论及实验数据求得指前因子 $A(SCT) \approx 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，空间因子 $P=0.005$ ，若以每个运动自由度的配分函数而言， $q_t \approx 10^{10}$ ， $q_r=10$ ， $q_v=1$ ，请判断该反应过渡态的构型是线型还是非线型？

根据过渡态理论，有

$$A = \frac{k_B T}{h} \times 10^3 \frac{q_{AB}^\ddagger}{q_A q_B} \approx 10^{11} \frac{q_{AB}^\ddagger}{q_A q_B}$$

$$\text{而 } q_{Cl} = q_t^3 q_r^0 q_v^0 = q_t^3, \quad q_{ICl} = q_t^3 q_r^2 q_v^0 = q_t^3 q_r^2$$

$$q^\ddagger(\text{线型}) = q_t^3 q_r^2 q_v^3, \quad q^\ddagger(\text{非线型}) = q_t^3 q_r^3 q_v^2$$

$$\text{则 } A_{\text{线型}}(TST) = 10^{11} \frac{q^\ddagger(\text{线型})}{q_{Cl} q_{ICl}} = 10^{11} \frac{q_t^3 q_r^2 q_v^3}{q_t^3 q_r^2 q_t^3} = 10^{11} \frac{q_v^3}{q_t^3} = 10^9$$

$$A_{\text{非线型}}(TST) = 10^{11} \frac{q^\ddagger(\text{非线型})}{q_{Cl} q_{ICl}} = 10^{11} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^2}{q_t^3 q_r^2 q_t^3} = 10^{11} \frac{q_r q_v^2}{q_t^3} = 10^{10}$$

$$\text{故 } P_{\text{线型}} = \frac{A_{\text{线型}}(TST)}{A(SCT)} = \frac{10^9}{10^{11}} = 0.01 \approx P$$

$$P_{\text{非线型}} = \frac{A_{\text{非线型}}(TST)}{A(SCT)} = \frac{10^{10}}{10^{11}} = 0.1$$

由此可确定该反应的过渡态构型是线型。

厦门大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

招生专业: 化学系各专业
研究方向: 化学系各研究方向

考试科目及代码: 物理化学, 468

注意: 答案必须标明题号, 按序写在专用答题纸上, 写在本试卷上或草稿纸上者一律不给分。

$du = Tds - pdv$
 $dh = Tds + vdp$
 $da = -sdt - pdv$
 $db = -sdt + vdp$
 $(\frac{\partial T}{\partial v})_s = -(\frac{\partial p}{\partial s})_v$
 $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = (\frac{\partial T}{\partial s})_v + (\frac{\partial T}{\partial p})_s (\frac{\partial p}{\partial s})_v$
 $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = (\frac{\partial T}{\partial s})_v + (\frac{\partial T}{\partial p})_s (\frac{\partial p}{\partial s})_v$
 $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = (\frac{\partial T}{\partial s})_v + (\frac{\partial T}{\partial p})_s (\frac{\partial p}{\partial s})_v$

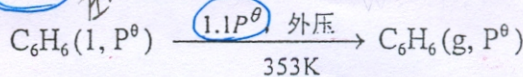
一. 15 分

试求 298K 时, 将 1mol Hg (l) 从 P^θ 变到 $100 P^\theta$ 时的 ΔH_m , ΔS_m 和 ΔG_m 。已知 Hg (l) 的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_p = 1.82 \times 10^{-4} K^{-1}$, Hg (l) 的密度 $d = 13.534 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$, Hg 的相对原子质量为 200.16, 并假定 Hg (l) 的体积随压力的变化可忽略不计。

$dh = Tds + vdp$
 $da = -sdt - pdv$
 $db = -sdt + vdp$
 $(\frac{\partial T}{\partial v})_s = -(\frac{\partial p}{\partial s})_v$
 $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = (\frac{\partial T}{\partial s})_v + (\frac{\partial T}{\partial p})_s (\frac{\partial p}{\partial s})_v$
 $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = (\frac{\partial T}{\partial s})_v + (\frac{\partial T}{\partial p})_s (\frac{\partial p}{\partial s})_v$
 $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = (\frac{\partial T}{\partial s})_v + (\frac{\partial T}{\partial p})_s (\frac{\partial p}{\partial s})_v$

二. 5 分

试判断下列变化方向性

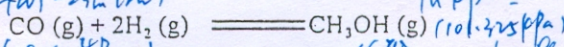


三. 20 分

已知 298.15K, CO (g) 和 CH₃OH (g) 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ (298K) 分别为

—110.52 及 —200.7 KJ·mol⁻¹。CO (g)、H₂ (g)、CH₃OH (l) 的 S_m^θ 分别为 197.67、130.68 及 127 J·mol⁻¹·K⁻¹。又知 298.15K 甲醇的饱和蒸气压为 16.59 kPa, 摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap} H_m = 38.0 KJ \cdot mol^{-1}$ 。蒸气视为理想气体。

求 298.15K 时, 下列反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 及 K^θ 。



$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(CH_3OH(g)) - \Delta_f H_m^\theta(CO(g)) - 2\Delta_f H_m^\theta(H_2(g))$
 $\Delta_r H_m^\theta = -200.7 - (-110.52) - 0 = -90.18 KJ \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_f G_m^\theta(CH_3OH(g)) - \Delta_f G_m^\theta(CO(g)) - 2\Delta_f G_m^\theta(H_2(g))$
 $\Delta_r G_m^\theta = -162.9 - (-137.2) - 0 = -25.7 KJ \cdot mol^{-1}$
 $\ln K^\theta = -\Delta_r G_m^\theta / RT = 10.20$
 $K^\theta = 2.7 \times 10^4$

四. 10 分

1mol 纯物质的理想气体, 设分子的某内部运动形式只有三个可及的能量, 他们的能量和简并度分别为

$\epsilon_1 = 0, \quad \epsilon_2 = 100K, \quad \epsilon_3 = 300K$
 $g_1 = 1, \quad g_2 = 3, \quad g_3 = 5$

式中 k 为玻耳兹曼常数。

(1) 计算 200K 时的分子配分函数。

(2) 计算 200K 时能级 ϵ_2 上的最概然分子数。

(3) 当 $T \rightarrow \infty$ 时, 得出三个能级上的最概然分子数之比。

$q = \sum g_i e^{-\epsilon_i / kT}$
 $q = 1 + 3e^{-100/200} + 5e^{-300/200}$
 $q = 3.94$
 $N_2 = \frac{N}{q} = \frac{1}{3.94} = 0.254$

$(3) \text{ 当 } T \rightarrow \infty, -\epsilon_i / kT \rightarrow 0$
 $N_1 : N_2 : N_3 = g_1 : g_2 : g_3 = 1 : 3 : 5$
 $\frac{N_1}{N} = \frac{1}{9}, \frac{N_2}{N} = \frac{3}{9}, \frac{N_3}{N} = \frac{5}{9}$

五、20分 相图：①相态的书写 ②步冷曲线

下列为 Sn-SnO₂ 二元体系相图。已知 Sn 的熔点为 505K，沸点为 2543K。Sn 有两种变体：灰锡（α）与白锡（β），P^θ下 α、β 两者的转换温度为 292K，低温下灰锡（α）稳定，请完成：

- 将图 1 的温度~组成（t~ω 质量分数）相图中有数码的相区相态填入表 1。
- 指出水平线 AB、CD、EF、MN 的相态与自由度 f 填入表 2。
- 画出图中物系点 a 降温至物系点 b 的步冷曲线，并在各线段上指明自由度 f 值。

图 1

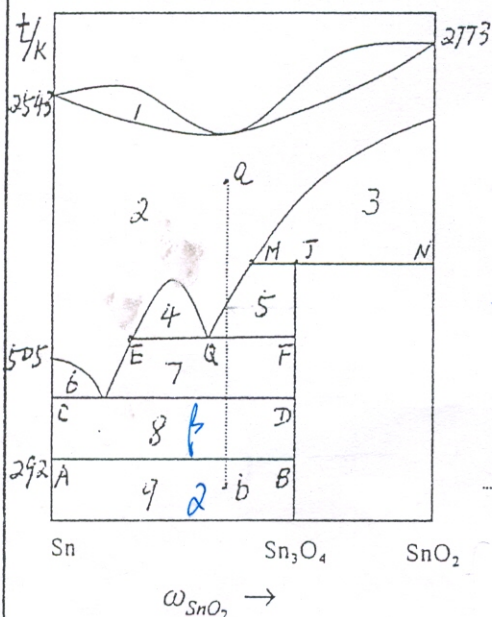


表 1

相区	相 态
1	g+l
2	l
3	l + g(SnO ₂)
4	l + l
5	l + g(SnO ₂)
6	l + g(Sn)
7	l + g(SnO ₂)
8	g(SnO ₂) + β
9	α + g(SnO ₂)

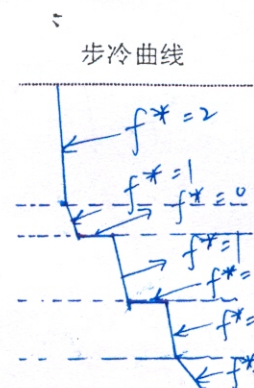
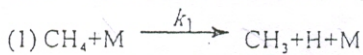


表 2

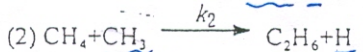
水平线	AB	CD	EF	MN
相态	2	3	3	3
f	1	0	0	0

六、20分 稳态近似法：表观活化能的计算

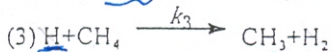
假定甲烷均相热分解的初期阶段的机理为：



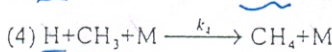
$E_1 = 423 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$E_2 = 201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$E_3 = 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$E_4 = 0$

M 代表能使甲基与氢原子重新结合的第三组分分子。

(1) 推导热分解初期阶段的速率方程；

(2) 计算其表观活化能。

故速率方程 $v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_4] [\text{CH}_3]$

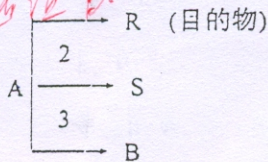
(2) 表观活化能 $E_a = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + E_3 - E_4)$
 $= 326.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

设反应 1, 2, 3 的活化能分别为 k_1, k_2, k_3 及 E_1, E_2, E_3 。
 (1) 当 $E_1 > E_2, E_3$ 时, 则低温有利于产物 R 的生成, 则所选择的

七. 15 分 平行反应

A 的平行分解反应中, 反应级数都相同

温度为 $T = \frac{E_1}{R \ln \frac{k_1}{k_2}}$ 或更高点。



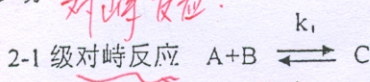
(2) 当 $E_1 < E_2, E_3$ 时, 低温有利于产物 R 的生成, 温度由 $k_1 = k_{1,0} e^{-\frac{E_1}{RT}}$ 而变或更低。

(3) 当 $E_1 > E_1 > E_3$ 时, 选择适合的中间温度有利于 R 的生成。

分别讨论: (1) $E_1 \geq E_2, E_3$ (2) $E_1 < E_2, E_3$ (3) $E_3 > E_1 > E_2$ 时, R 收率最大时的温度。

$$r_1 = k_1 CA = k_{1,0} e^{-\frac{E_1}{RT}} CA, r_2 = k_2 CA = k_{2,0} e^{-\frac{E_2}{RT}} CA$$

八. 15 分 对峙反应



$$r_3 = k_3 CA = k_{3,0} e^{-\frac{E_3}{RT}} CA$$

 设 $k = \frac{r_2 + r_3}{r_1}$

$$\ln \frac{dK}{dT} = - \left(\frac{E_2}{k_{1,0}} \right) \left(\frac{E_1 - E_2}{T^2} \right) e^{-\frac{E_1}{RT}} - \left(\frac{E_3}{k_{1,0}} \right) \left(\frac{E_1 - E_3}{T^2} \right) e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$$\ln \left[\frac{E_3 - E_2}{E_1 - E_2} \cdot \frac{k_{3,0}}{k_{1,0}} \right]$$

可逆反应平衡常数

(A) 推导弛豫时间与 k_1, k_2 等之关系式:

(B) 当 $[A]_1 = [B]_1 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $\tau_1 = 2.0 \mu\text{s}$;

当 $[A]_2 = [B]_2 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $\tau_2 = 3.3 \mu\text{s}$, 求 k_1, k_2 及 K 。

九. 15 分

电解原电池的計算: ① $k_{\text{cell}} = \frac{1}{A} = R R$ ② 规律:
 a. 对于同一电解池不同溶液时, k_{cell} 相同, k 不同
 b. 对于不同电解池同一溶液时, k_{cell} 不同, k 相同

273 K 时, 在 (1)、(2) 两个电导池中分别盛以不同的液体并测其电阻。当在 (1) 中盛 Hg 时, 测得电阻为 0.99895Ω , (1Ω 是 273.15 K 时截面积为 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 长为 $1062.936 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的汞柱的电阻); 当 (1) 和 (2) 中均盛有浓度约为 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液时, 测得 (2) 的电阻为 (1) 的 0.107811 倍; 若在 (2) 中盛以浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液, 测得电阻为 17565Ω 。

试求:

(a) (1) 的电导池常数,

(b) 273 K 时, KCl 溶液的电导率。

$$(a) \text{ 汞柱电阻率 } \rho = \frac{RA}{L} = \frac{1 \Omega \times (1 \times 10^{-6} \text{ m}^2)}{1.063 \text{ m}} = 9.407 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$$

$$k_{\text{cell}, 1} = \frac{L}{A} = \frac{R}{\rho} = \frac{0.99895 \Omega}{9.407 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}} = 1.062 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

以上试验是测定不同浓度 KCl 溶液的电导率的标准方法。

$$\frac{k_{\text{cell}, 1}}{k_{\text{cell}, 2}} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

$$k_{\text{cell}, 2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times k_{\text{cell}, 1} = \frac{17565 \Omega}{17565 \Omega} \times 1.062 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 1.062 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$k(\text{KCl}) = \frac{k_{\text{cell}, 2}}{R} = \frac{1.062 \times 10^6 \text{ m}^{-1}}{17565 \Omega} = 6.04 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

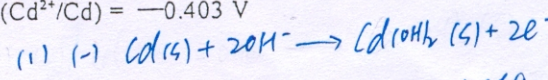
十. 15 分

可逆电池的計算

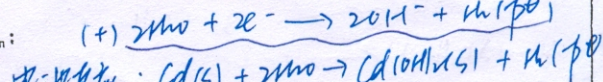
电池 $\text{Cd} | \text{Cd}(\text{OH})_2 | \text{NaOH}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(\text{p}^\ominus) | \text{Pt}$ 298 K 时电动势为

$$E = 0.000 \text{ V}, (\partial E / \partial T)_p = 0.002 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}, \phi^\ominus(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$$

(1) 写出两电极反应和电池反应;



(2) 求电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus, \Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$;



(3) 求 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 K_{sp} 。

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -Z F E^\ominus = 0, \Delta_r G_m^\ominus = Z F \left(-\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 386 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = 115.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \text{利用 } K_w(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14} \text{ 求 } \phi_1^\ominus = \phi_2^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_w(\text{H}_2\text{O}) = -0.828 \text{ V}$$

设计可逆电池: $\text{Cd(s)} | \text{Cd}^{2+} || \text{OH}^- | \text{Cd(OH)}_2(\text{s}) | \text{Cd(s)}$

11. (A) 设 A、B 的初始浓度为 a, b , ~~平衡时~~ C 的浓度为 x , 则

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2x$$

改变条件使系统达新平衡, 并在新条件下达到平衡, 则

$$k_1(a-x_e)(b-x_e) = k_2x_e$$

设改变前 C 的浓度 x 与其新的平衡浓度 x_e 的差为 Δx , 则

$$\Delta x = x - x_e, \quad x = \Delta x + x_e$$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[(a-x_e)-\Delta x][(b-x_e)-\Delta x] - k_2(\Delta x + x_e)$$

$$= -k_1\Delta x[(a-x_e) + (b-x_e) - \Delta x] - k_2\Delta x$$

$$\approx -\{k_1[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_2\}\Delta x \quad (\text{忽略 } k_1\Delta x^2)$$

$$\int_{\Delta x_0}^{\Delta x} \frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = \int_0^t -\{k_1[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_2\} dt$$

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = \{k_1[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_2\}t$$

当 $(\Delta x)_0 / \Delta x = e$ 时, $t = \tau$, 则

$$\frac{1}{\tau} = k_1[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_2 = k_1(\tau A)e + \tau B)e + k_2$$

(B) 将题给的数据代入上式中, 得

$$(2.0 \times 10^{-6})^{-1} = k_1(1.0 + 1.0) + k_2$$

$$(3.3 \times 10^{-6})^{-1} = k_1(0.5 + 0.5) + k_2$$

$$\text{求得 } k_1 = 1.97 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_2 = 1.06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1.97 \times 10^5}{1.06 \times 10^5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 = 1.86 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

电极反应 $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$$E_r^\ominus = \varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.425 \text{ V}$$

$$K_{sp}^\ominus = \exp(2F E_r^\ominus / RT) = 4.29 \times 10^{-14}$$

厦门大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生 入学考试试题

招生专业: 无机化学 物理化学

考试科目及代码: 468 物理化学

研究方向: 各研究方向

注意: 答案必须标明题号, 按序写在专用答题纸上, 写在本试卷上或草稿纸上者一律不给分。

一、(20 分)

恒压热容为 $29.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的气体 B 的物态方程为

$$P(V_m - b) = RT \quad (b \text{ 为正的常数})$$

(1) 该物质气体的压缩因子 Z 在等温下随压力的增加是增大还是减小或不变?

(2) 该气体在节流膨胀过程中是致冷效应还是致温效应?

(3) 将 1 mol 气体 B 在 400 K 下经恒温可逆过程从压力为 1000 kPa 膨胀到 100 kPa 。已知过程的 $\Delta G = -7.93 \text{ kJ}$, 求 ΔU 及过程体系吸收的热量 Q 和对外界所做的功 W 及温度变化。

(4) 该气体是否适合作为超临界流体用于萃取生物活性物质?

二、(15 分)

298 K 时, 硫的两种晶型的热力学数据如下:

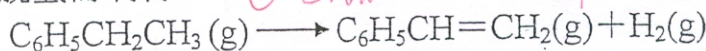
物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
单斜	0.297	32.55	$14.90 + 29.12 \times 10^{-3} T$
正交	-0.67 (298 K)	31.88	$14.98 + 26.11 \times 10^{-3} T$

(1) 在 298 K, 101.3 kPa 下, 单斜硫与正交硫何者稳定?

(2) 求出 101.3 kPa 下, 正交硫与单斜硫平衡共存的温度?

三、(20 分)

苯乙烯工业化生产是从石油裂解得到的乙烯与苯作用生成乙苯, 再由乙苯直接脱氢而制得:



乙苯直接脱氢的工艺条件为: 温度: $600 \sim 800^\circ\text{C}$; 压力: 常压; 原料: 过热水蒸气与乙苯蒸气物质的量比为 9:1 的混合气, 已知数据如下:

	乙苯(g)	苯乙烯(g)	水(g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	29.79	146.9	-241.8
$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	130.58	213.8	-228.6

$\ln \frac{k_p(1000K)}{k_p(700K)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{1000} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_p(1000K)}{k_p(700K)} = 2.013$
 $\rightarrow 6H_5CH=CH(g) + 4H_2(g) + 4H_2O(g)$

(1) 已知 700 K 时, 上述乙苯脱氢反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 33.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 700~1100 K 之间反应热效应平均值 $\Delta_r H_m^\ominus = 124.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 1000 K 时乙苯的理论转化率。

(2) 试对本反应为什么采取高温常压, 充入惰性气体等工艺条件, 做热力学的简要分析说明。

(3) 用蒸馏法从粗品中分离苯乙烯时, 采用什么措施防止或减少其聚合作用。

(4) 文献报道, 有人建议可用乙苯氧化脱氢的办法来制取苯乙烯
 $C_6H_5CH_2CH_3(g) + (1/2)O_2(g) = C_6H_5CH=CH_2(g) + H_2O(g)$
 从热力学角度估算一下, 在 25°C、标准压力下有无实际的可能性, 若可能实现, 从理论上讲比直接脱氢法具有什么优点。

四、(20 分) 下面是固态完全不互溶的某一组分合金固液平衡相图:

- (1) 标明各相区的相态;
 - (2) 画出从 a 到 b 的步冷曲线, 并指出步冷曲线上各段的相数和自由度 (条件自由度);
 - (3) 当含 A 和 B 各 100mol 的液体冷却到 451K 时, 此时固相和液相的量各为多少? 其中, 液相中 A 和 B 各占多少?
 - (4) 求 A 的摩尔熔化焓和摩尔熔化熵。
- (请考生注意: 题中的表 1、步冷曲线等解题结果, 必须写在答卷纸上, 决不许答在下列试卷纸上, 否则作废)

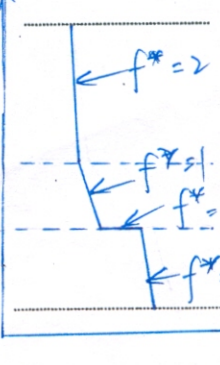
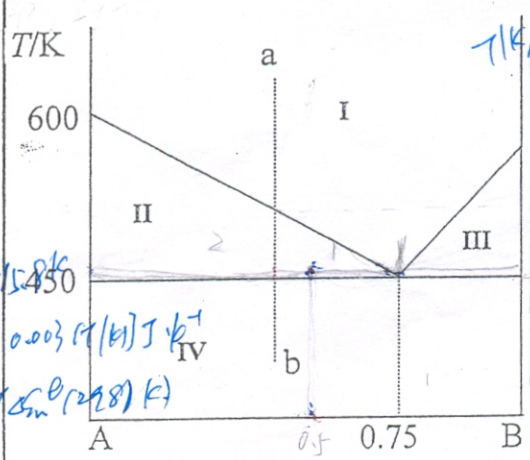


表 1

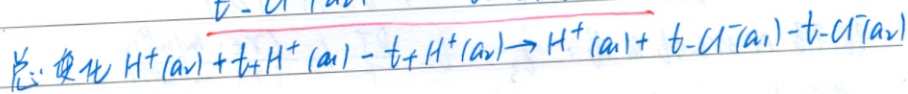
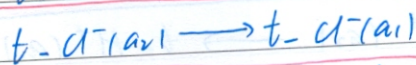
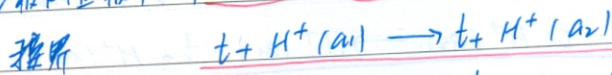
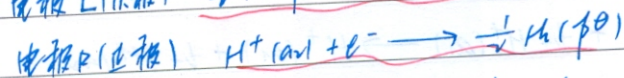
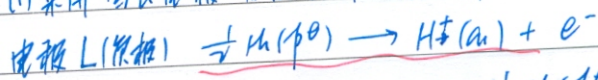
相区	相态	f^*
I	l	2
II	$l + s(A)$	1
III	$l + s(B)$	1
IV	$s(A) + s(B)$	1

B (摩尔分数)

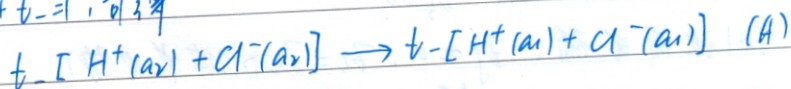
(4) $\Delta \ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$
 $\ln 0.25 = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R} \left(\frac{1}{600K} - \frac{1}{450K} \right)$
 求得 $\Delta_{fus} H_m = 22.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Record

(1) 采用写出电极反应及膜面迁移离子迁移过程的方法。



应用 $\text{t}_+ + \text{t}_- = 1$, 可得



根据 Nernst 方程 (A) 式, 可得

$$E = -\text{t}_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}} = 2\text{t}_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} = 2\text{t}_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(r_{\pm} m_{\pm})_2}{(r_{\pm} m_{\pm})_1} \quad (\text{B})$$

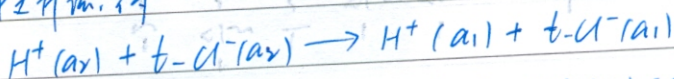
由于两个溶液离子迁移数不同, 在浓度相差不大时常用取平均值的办法, 即 $\langle \text{t}_+ \rangle = (0.825 + 0.846) / 2 = 0.835$, 故 $\text{t}_- = 1 - \text{t}_+ = 0.165$,

代入 (B) 式, 可计算 E 值为

$$E_1 = 2 \times 0.165 \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{0.845 \times 0.03}{0.904 \times 0.01} = 874 \text{ mV}$$

(2) 只允许离子通过半透膜, 即 $\text{t}_- = 1, \text{t}_+ = 0$

依照 (1) 中之办法, 得



或写为 $\text{H}^+(\text{a}_1) + \text{Cl}^-(\text{a}_1) \rightarrow \text{H}^+(\text{a}_2) + \text{Cl}^-(\text{a}_2)$ (因为 $\text{t}_- = 1$)

根据 Nernst 公式:

$$E_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{(r_{\pm} \cdot m(\text{m}^\ominus))_2}{(r_{\pm} \cdot m(\text{m}^\ominus))_1} = 0.0529 \text{ V}$$

Record

Date: _____

Place: _____

(2) 只允许正离子通过半透膜 $t_+ = 1, t_- = 0$

何川 解



根据 Nernst 公式: $E_3 = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(x_{\pm} \cdot m/m^0)_2}{(x_{\pm} \cdot m/m^0)_1}$

由于 $t_- = 0$, 所以 $E_3 = 0$

(4) 改用电路, $E_j \approx 0, E_C = E_{CD}$ (液差电势)

$$E = E_j + E_{CD} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm, 2}}{a_{\pm, 1}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{0.845 \times 0.03}{0.904 \times 0.01} = 0.0264V$$

10⁻²

10⁻¹

10⁻²

10⁻⁴

10⁻³

10⁻⁴

10⁻⁵

10⁻⁵

A (down 5.1)

10⁸⁰

10⁸

10⁹

10⁸

10⁶

10⁷

10⁶

10⁵

A (down 5.1)

10⁸⁰

10⁸

10⁹

10⁸

10⁶

10⁷

10⁶

10⁵

A (down 5.1)

10⁸⁰

10⁸

10⁹

10⁸

10⁶

10⁷

10⁶

10⁵

C + B

10⁸⁰

10⁸

10⁹

10⁸

10⁶

10⁷

10⁶

10⁵

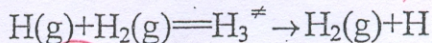
五、(20 分) 级数的测定

在水溶液中, 金属离子 M^{2+} 与四苯基卟啉(H_2TPP)生成的金属卟啉化合物具有催化及生物化学方面的多种功能, 设该反应速率方程为 $r = k[M^{2+}]^\alpha[H_2TPP]^\beta$, 请设计测定 α, β 的实验方案, 并写出反应级数与所测实验数据之关系式。

[提示: 反应式为 $M^{2+} + H_2TPP \rightarrow MTPP + 2H^+$]

六、(10 分)

对于双分子基元反应

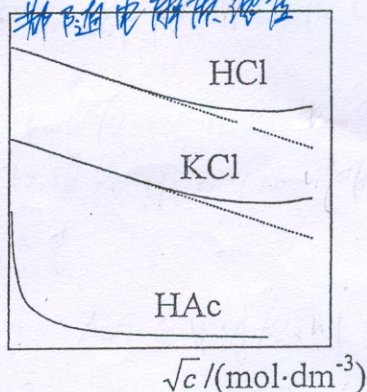


已知指前因子 $A = 10^{8.94} T^{-1/2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 请从 A 与 T 之关系及 A 之数量级两个方面讨论过渡态之形状为线性还是非线性?

七、(15 分)

试从下图给出的有关电解质摩尔电导率与浓度关系曲线中可以得到哪些信息? (列举 3—5 个)

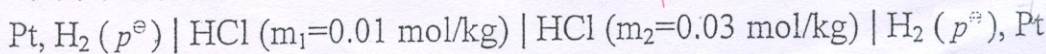
①强电解质和弱电解质的摩尔电导率随浓度的变化不同。②在无限稀释时, 强电解质的摩尔电导率与浓度的平方根成线性关系。③弱电解质的摩尔电导率随浓度的变化趋势不大, 当浓度逐渐减小到某一点时, 摩尔电导率会明显急剧上升。



(2) 工业电解槽通常上安培电流, 可是离子在无限稀释时, 其电迁移率 (即淌度, U^∞) 值的数量级为 $10^{-8} - 10^{-7} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$ 。请说明应在哪几方面采取措施使这么小的数值能满足那么大的电流传导任务, 其依据是什么?

八、(20 分)

对下列有液接界的浓差电池:



温度为 298K 时, 0.01 mol/kg 的 HCl 水溶液, $t_+ = 0.825$, $r_{\pm} = 0.904$ 。而 0.03 mol/kg 的 HCl 水溶液, $t_+ = 0.846$, $r_{\pm} = 0.845$ 。

(1) 写出含迁移过程的电极反应及电池反应, 并求 E ;

(2) 如果改用只允许负离子透过的半透膜代替液/液界面, 求其 E ;

(3) 如果使用只允许正离子透过的半透膜, 则其 E 又为何值?

(4) 如果改用盐桥, 求其 E 。

九、(10 分)

$\text{CHCl}_3(\text{l})$ 的正常沸点为 334.7 K, 298.15 K 时, 表面张力 $\gamma = 0.02667 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $\rho = 1480 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

- (1) 估算 $\text{CHCl}_3(\text{l})$ 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$;
- (2) 求 298.15 K 时 CHCl_3 的蒸气压;
- (3) 将 CHCl_3 分散成半径为 $1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 的小液滴, 求液滴上的平衡蒸气压。

(1) 由 Trouton 规则, 即 $\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T_b} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

得 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 88 T_b = 29.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 由 C-C 方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

即 $\ln \frac{101325 \text{ Pa}}{p(298.15 \text{ K})} = \frac{29.45 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{334.7 \text{ K}} \right)$

得 $p(298.15 \text{ K}) = 27686 \text{ Pa}$

(3) 由开尔文公式 $\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R^2 T}$ 即 $\ln \frac{p}{27686 \text{ Pa}} = \frac{2 \times 0.02667 \times 1018}{8.314 \times 298 \times 10^{-8}}$

求得 $p = 28780 \text{ Pa}$

离子输运电流的公式: $I = AC_+ z_+ F (V_+ + V_-) = AC_- z_- F (V_+ + V_-)$ (1)

式中 A 为电极面积, C_+ 、 C_- 分别为正、负离子的量浓度, z_+ 、 z_- 分别为正、负离子的电荷数, F 为法拉第常数, V_+ 、 V_- 为正、负离子在电场作用下的迁移速率。

$$V_+ = u + \frac{dz}{dt}; \quad V_- = u - \frac{dz}{dt} \quad (2)$$

u 、 u_- 是正、负离子的电迁移率, $\frac{dz}{dt}$ 是电位梯度。

由式(1)可见, 电流 I 的大小决定于公式右端的三个因素。在电解池中, 由于采取以下三项条件: (1) 大的电极面积; (2) 大的电解质浓度; (3) 尽可能减小电极间距离, 以增大电位梯度。以致正负离子电迁移率 u_+ 、 u_- 的数值较小, 仍然能获得较大的电流强度。

厦门大学 2006 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

招生专业: 无机化学 分析化学 物理化学 考试科目及代码: 物理化学 468
研究方向: 化学系各研究方向

注意: 答案必须标明题号, 按序写在专用答题纸上, 写在本试卷上或草稿纸上者一律不给分。

一、选择题 20 分 (每题 2 分)

- 一个体积为 V 、粒子质量为 m 的离域子体系, 其最低平动能级和其相邻能级的间隔是: B

(A) $h^2/(8mV^{2/3})$ (B) $3h^2/(8mV^{2/3})$ (C) $4h^2/(8mV^{2/3})$ (D) $9h^2/(8mV^{2/3})$

Handwritten notes:

$$\epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J=0, 1, 2, \dots$$

$$\epsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad v=0, 1, 2, \dots$$

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (1^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{3h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}$$

$$\epsilon_2 = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (1^2 + 1^2 + 2^2) = \frac{6h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}$$

$$\Rightarrow \Delta \epsilon = \frac{3h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}$$
- 忽略 CO 和 N₂ 的振动运动对熵的贡献差别。N₂ 和 CO 的摩尔熵的大小关系是: A

(A) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$ (B) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$ (C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$ (D) 无法确定

Handwritten notes:

$$6(\text{CO}) = 1, \quad 6(\text{N}_2) = 2$$
- 受激物的磷光光谱是由于下述哪种原因所致: B

(A) 单重态到三重态的跃迁 — 荧光
(B) 三重态向基态的跃迁
(C) 振动模式不同
(D) 核自旋跃迁
- 在稀的砷酸溶液中, 通入 H₂S 以制备硫化砷溶胶 (As₂S₃), 该溶胶的稳定剂是 H₂S, 则其胶团结构式是: B

(A) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot x\text{HS}^-$
(B) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$
(C) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot \text{HS}^-$
(D) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$

Handwritten notes:

$$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$$
- (1) 在晴朗的白昼, 天空呈蔚蓝色的原因是: B
(2) 日出和日落时, 太阳呈鲜红色的原因是: C

(A) 蓝光波长短, 透射作用显著
(B) 蓝光波长短, 散射作用显著
(C) 红光波长短, 透射作用显著
(D) 红光波长短, 散射作用显著

Handwritten notes:
 入射光波长越长, 散射作用越强

6. Langmuir 吸附等温式一般可写成 $\theta = ap/(1+ap)$, 若一个吸附质粒子在吸附时, 解离成两个粒子, Langmuir 吸附等温式可写做:

- (A) $\theta = 2ap/(1+2ap)$
 (B) $\theta = a^2p^2/(1+a^2p^2)$
 (C) $\theta = a^{1/2}p^{1/2}/(1+a^{1/2}p^{1/2})$
 (D) $\theta = 2ap/(1+ap)$

7.

能在毛细管中产生凝聚现象的物质是由于该物质的液体在毛细管中形成:

- (1) 凸面 (2) 凹面 (3) 平面
 其在毛细管内液面上的饱和蒸气压 p :
 (4) 大于平面的 (5) 等于平面的 (6) 小于平面的

正确的答案是:

- (A) (2) (4)
 (B) (1) (5)
 (C) (3) (6)
 (D) (2) (6)

$$p_{\text{凸}} > p_{\text{平}} > p_{\text{凹}}$$

$$1 \text{ mol l. } (100^\circ\text{C}, p^\circ) \xrightarrow{100^\circ\text{C}, p^\circ} 1 \text{ mol (g, 100^\circ\text{C}, p^\circ)}$$

8.

p° , 100°C 下, $1 \text{ mol H}_2\text{O(l)}$ 与 100°C 大热源接触, 使水在真空容器中汽化为 101.325 kPa 的 $\text{H}_2\text{O(g)}$, 设此过程的功为 W , 吸热为 Q , 终态压力为 p , 体积为 V , 用它们分别表示 ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF , 下列答案哪个是正确的?

	ΔU	ΔH	ΔS	ΔF	ΔG
(A)	Q	$Q+pV$	$(Q+pV)/373 \text{ K}$	$-pV$	0
(B)	$Q-pV$	Q	$Q/373 \text{ K}$	$-pV$	0
(C)	$Q-pV$	Q	$Q/100 \text{ K}$	0	$-pV$
(D)	Q	$Q-pV$	$(Q-pV)/100 \text{ K}$	0	pV

$$\Delta H = \Delta U + pV = Q + pV$$

$$\Delta G = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta F = \Delta G - pV = -pV$$

9.

单原子分子 A, B 间发生反应, 若忽略振动基态能量之差, 则实验活化能 E_a , 临界能 E_c , 势垒 E_b 间存在关系为:

- (A) $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT = E_b + \frac{1}{2}RT$ (B) $E_a = E_b + \frac{1}{2}RT = E_c + RT$
 (C) $E_a = E_c - \frac{1}{2}RT = E_b - \frac{1}{2}RT$ (D) $E_a = E_b + RT = E_c + RT$

10.

298 K 时两个级数相同的反应 I、II, 活化能 $E_I = E_{II}$, 若速率常数 $k_I = 10k_{II}$, 则两反应之活化焓相差:

- (A) $0.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (B) $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (D) $190 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta \Delta G_m^\ddagger = R \ln \frac{k_I}{k_{II}} = R \ln 10$$

$$k = \frac{k_B T}{h} (C^\circ)^{1-n} e^{-E_a/RT} e^{-\frac{\Delta \Delta G_m^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} (C^\circ)^{1-n} e^{-E_a/RT} e^{-\frac{R \ln 10}{RT}}$$

氢反应的速率常数 $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{3.82d} = 0.18d^{-1}$

由 $\ln \frac{20 \times 10^{-11}}{7 \times 10^{-11}} = k t$ 得 $t = \frac{\ln \frac{20}{7}}{0.18d^{-1}} = 5.83d$

18. (15 分) - 指数衰减: $\ln \frac{C_0}{C} = k t$. $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

氡气是镭衰变的产物, 镭的半衰期为 1620 年。氡本身也具有很强的放射性 (半衰期为 3.82 天), 人吸入氡气, 可能引起肺癌。如果空气中所能允许的氡气最大的体积百分浓度是 7×10^{-11} ppm (百万分率), 一间含有 20×10^{-11} ppm 氡气的封闭房间, 在氡气的含量降到安全数值之前, 已经搁置了多长时间? 计算一间 20°C , 30m^3 的房间内, 10^6 公斤的镭要放置多长时间才会形成危害? (提示: 所需时间比氡气的半衰期小)。

19. (15 分)

用 Pt 做电极电解 SnCl_2 水溶液, 在阴极上因 H_2 有超电势故只析出 Sn(s) , 在阳极上析出 O_2 , 已知 $\alpha_{\text{Sn}^{2+}} = 0.10$, $\alpha_{\text{H}^+} = 0.010$, 氧在阳极上析出的超电势为 0.500V ,

已知: $\phi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.140\text{V}$, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V}$. (1) 阴极: $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn(s)}$

(1) 写出电极反应, 计算实际分解电压

(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为 0.500V , 试问要使 $\alpha_{\text{Sn}^{2+}}$ 降至何值时, 才开始析

出氢气?

四、问答题 (共 2 题 35 分)

20. (15 分)

对 FeO-MnO 二组分体系, 已知 FeO 和 MnO 的熔点分别为 1370°C 和 1785°C , 在 1430°C , 分别含有 30% 和 60% 的 MnO (质量) 的二固体溶液相发生转熔变化, 其平衡的液相组成为 15% 的 MnO . 在 1200°C 时, 二固熔体的组成为 26% 和 64% 的 MnO , 试依据上述数据

(1) 绘制 FeO-MnO 二元相图;

(2) 指出各相平衡区的相态;

(3) 画出 28% MnO 的二组分系由 1600°C 缓慢冷却至 1200°C 的步冷曲线和路径的相变化。

21. (20 分)

硝酰胺 NO_2NH_2 在缓冲介质 (水溶液) 中缓慢分解, $\text{NO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O(g)} + \text{H}_2\text{O}$ 实验找到如下规律:

(a) 恒温下, 在硝酰胺溶液上部固定体积中, 用测定 N_2O 气体的分压 p 来研究分解反应, 据 $p \sim t$ 曲线可得:

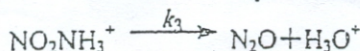
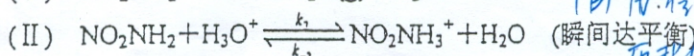
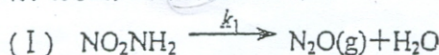
$$\lg \frac{p_\infty}{p_\infty - p} = k' t$$

(b) 改变缓冲介质, 使在不同的 pH 下进行实验, 作 $\lg t_{1/2} \sim \text{pH}$ 图, 得一直线, 其斜率为

-1, 截距为 $\lg(0.693/k)$, 请回答下列问题:

(A) 写出该反应的速率公式, 并说明为什么?

(B) 有人提出如下两种反应历程:



你认为上述反应历程是否与事实相符, 为什么?

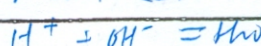
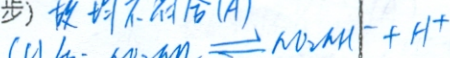
(C) 请你提出认为比较合理的反应历程假设, 并求其速率方程

(A) 设 $r = k[\text{NO}_2\text{NH}_2]^m [\text{H}^+]^n$, 缓冲介质中 $[\text{H}^+]$ 不变
 $r = k'[\text{NO}_2\text{NH}_2]^m = p_{\text{NO}} \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2]^m$ (1)
 $\lg(p_{\text{NO}}) = \lg k' + m \lg[\text{NO}_2\text{NH}_2]$
 $\lg t_{1/2} = \lg(0.693/k) + n \text{pH}$
 $\therefore n = -1$
 $r = k[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}^+]^{-1}$

(B) 历程 (I) 对 $[\text{NO}_2\text{NH}_2]$ 为一级, 对 $[\text{H}^+]$ 为 0 级

历程 (II) 对 $[\text{NO}_2\text{NH}_2]$ 为一级, 对 $[\text{H}^+]$ 为一级

均不符合 (A)



二、简答题 30 分 (每题 6 分)

11. 写出物理化学中常用的三个以 $\ln(A_2/A_1) = \frac{B}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$ 形式体现的公式, 指出每个公式中 A、B 的物理意义。

12. 请写出三种获得低温的热力学方法, 简单比较它们的优缺点。

13. 电导, 电导率, 摩尔电导率三者之间有何联系? 各自的单位是什么?

14. 写出三种常见的亚稳状态。研究基本粒子采用的“气泡室”是根据哪种亚稳态的原理制成的?

15. 用调节化学势的方法定性描述稀溶液的沸点上升、凝固点下降、渗透压三种依数性质 (可借助图形描述)。

三、计算题 (共 4 题 65 分)

16. (15 分)

(1) 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡结果如下:

总压 p/kPa	物质的量分数 $x(\text{CO}_2)$
260.40	26.45%
233.10	6.92%

(2) $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

计算 1173 K 时, 反应 (2) 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

已知 1173 K 时, 反应 (2) 的 $K^\ominus(2) = 1.25 \times 10^{-16}$,

已知 1173 K 时碳的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus = -390.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

17. (20 分)

将含有 5g 未被氧化的血红蛋白 (Hb, $M=64,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 溶液 100 cm^3 放入一绝热量热仪中。

当充入足够的氧后血红蛋白变成饱和的氧络血红蛋白, 并测得体系温度升高 0.031°C 。已知每摩尔血红蛋白含 4mol 氧, 溶液的热容为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(1) 每摩尔氧的络合焓变为多少? 反应的熵是减少或增加?

(2) 设在肺部的呼吸作用中, 吸入的氧气与肺脏血液中的血红蛋白反应时, 对 Hb 及 O_2 均

为一级。为保护肺脏血液中血红蛋白的正常浓度为 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则肺脏血液中氧的浓度必须保持为 $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。已知上述反应在体温下的速率系数 $k=2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 试计算:

a. 在肺脏的血液中, 正常情况下氧络血红蛋白的生成速率及氧的消耗速率各为多大?

b. 在海拔 5000m 的高山上, 人体血液中氧络血红蛋白的生成速率与正常情况下氧络血红蛋白的生成速率之比为多少? 设高山上与海平面的温度相同, 人体血液中血红蛋白的浓度也相

厦门大学 2007 年招收攻读硕士学位研究生 入 学 考 试 试 题

科目代码: 426

科目名称: 物理化学

招生专业: 化学化工学院各专业

考生须知: 全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。

一、选择题 8 题 (共 16 分 每题 2 分)

1. 反应 $A + BC \rightarrow AB + C$ 的焓变 $\Delta_r H_m^\circ > 0$, A , C 是自由基, ε_{AB} , ε_{BC} 是分子 AB , BC 的摩尔键焓。以下哪个关系式可以近似估算该反应的活化能 E_a ? A

(A) $0.055\varepsilon_{AB} - \Delta_r H_m^\circ$

(B) $0.055\varepsilon_{AB} - \Delta_r H_m^\circ < 0$

(C) $0.055\varepsilon_{BC}$

(D) $0.055\varepsilon_{BC} - \Delta_r H_m^\circ$

2. 气体在固体表面上发生等温吸附过程, 熵如何变化? B

(A) $\Delta S > 0$

(B) $\Delta S < 0$

(C) $\Delta S = 0$

(D) $\Delta S \geq 0$

3. 银锌电池 $Zn | Zn^{2+} || Ag^+ | Ag$ 的 $\phi^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.761$ V,

$\phi^\circ(Ag^+/Ag) = 0.799$ V, 则该电池的标准电动 E° 是:

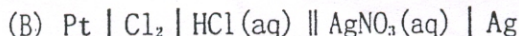
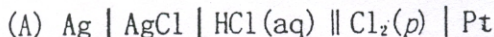
(A) 1.180 V

(B) 2.359 V

(C) 1.560 V

(D) 0.038 V

4. 通过电动势的测定, 可以求难溶盐的活度积, 今欲求 $AgCl$ 的活度积, 则应设计的电池为 C



5. 在毛细管内装入润湿性液体, 当在毛细管左端加热时, 则管内液体将: B

(A) 向左移动

(C) 不移动

(B) 向右移动

(D) 因失去平衡而左右来回移动

6. 已知某溶液溶于水后，溶液表面张力 γ 与活度 a 的关系为： $\gamma = \gamma_0 - A \ln(1 + ba)$ ，其中 γ_0 为纯水表面张力， A 、 b 为常数，则此溶液中溶质的表面过剩 Γ 与活度 a 的关系为：

(A) $\Gamma = -Aa / RT(1+ba)$

(B) $\Gamma = -Aba / RT(1+ba)$

(C) $\Gamma = -ba / RT(1+ba)$

(D) $\Gamma = -Aba / RT(1+ba)$

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da}$$

$$= - \frac{a}{RT} \cdot \left(- \frac{Ab}{1+ba} \right)$$

7. 假定某原子的电子态有两个主要能级，即基态和第一激发态，能级差为 1.38×10^{-21} J，其余能级可以忽略，基态是二重简并的。则在 100 K 时，第一激发态与基态上的原子数之比为：

(A) 3

(B) 0.184

(C) 1

(D) 0.01

8. 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时，摩尔平动熵最大的气体是：

(A) H_2

(B) CH_4

(C) NO

(D) CO_2

$$S_t \propto M^{\frac{3}{2}}$$

$$S_t = Nk \left[\ln \frac{p_0}{p} + \frac{5}{2} \right] = Nk \left[\ln \frac{(22.6 \text{ kPa})^{\frac{3}{2}}}{p} + \frac{5}{2} \right]$$

二、简答题 5 题 (共 34 分)

9. (7 分) 由 $S = S(T, V)$ 得 $ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$... (1)

若 S 是 T 和 V 的函数，证明： $TdS = C_V dT + T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V dV$... (2)

10. (7 分) 为了获得最大混合熵，试问正庚烷和正己烷应以什么比例混合？(以物质的量分数)

$$\Delta_{mix} S = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = -R[X_A \ln X_A + (1-X_A) \ln(1-X_A)]$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mix} S}{\partial X_A} \right) = -R[\ln X_A - \ln(1-X_A)]$$

11. (6 分)

为何要用极限摩尔电导率讨论电解质溶液的电导能力？

12. (7 分)

如图所示，当一根毛细管插入水中时，

水能自动上升，如图 a。于是有人将毛细管上部

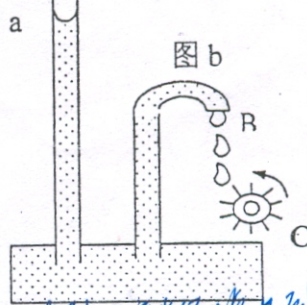
弯曲并设计成图 b 的装置，他说水能自动上升，

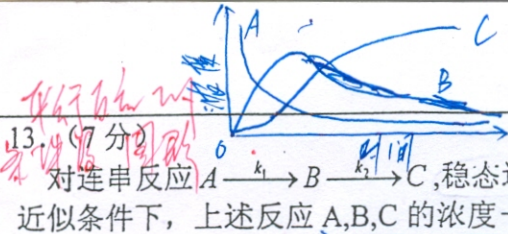
然后自 B 端滴下，推动涡轮 C 转动，如此可以往复

不停。试问这种装置是否可行？请加以详细说明。

图 a

图 b



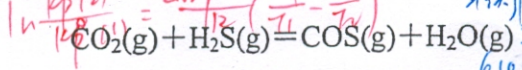


13. (7分) 对连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 稳态近似法成立的条件是什么? 请画出满足稳态近似条件下, 上述反应 A, B, C 的浓度-时间曲线的示意图。

三、计算和问答题 共 5 题 (75 分)

14. (15分) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$

CO_2 与 H_2S 在高温下有如下反应:



今在 610 K 时, 将 $4.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的 CO_2 加入 2.5 dm^3 体积的空瓶中, 然后再注入 H_2S 使总压为 1013.25 kPa, 平衡后取样分析, 其中水的物质的量分数为 0.02。同样重复上述实验, 但温度维持在 620 K, 平衡后取样分析, 其中含水的物质质量分数为 0.03。假定气体为理想气体, 试计算:

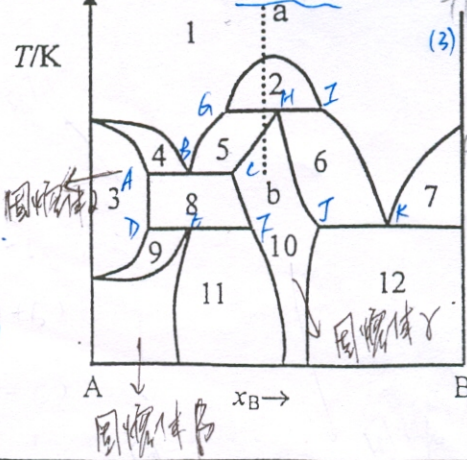
- (1) 在 610 K 时的 K_p^\ominus ;
- (2) 在 610 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;
- (3) 反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$;
- (4) 在 610 K 时, 在反应器中充入不活泼气体, 使压力加倍 (保持反应器的体积不变), COS 的产率是增加, 减小还是不变? 若充入不活泼气体后保持压力不变而使体积加倍, COS 的产率是否受到影响?

15. (15分) 请在下列二组分金属等压固液 $T-x$ 图上完成下列几点:

- (1) 指出各相区稳定存在时的相;
- (2) 指出图中的三相线。在三相线上哪几个相成平衡? 三者之间的相平衡关系如何?
- (3) 绘出图中状态点 (a→b) 的步冷曲线。并注明各阶段时的相变化和自由度。

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12

相态
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12



(2) 三相线: $\text{S}_2, \text{S}_8, \text{S}_8$ 三相平衡
 $\text{L} \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{S}_8$
D-E-F 线: $\text{S}_2, \text{S}_8, \text{S}_8$ 三相平衡
 $\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{S}_2 + \text{S}_8$
G-H-I 线: $\text{L}, \text{S}_8, \text{L}_B$ 三相平衡
 $\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{L} + \text{L}_B$
J-K-M 线: $\text{S}_8, \text{L}, \text{S}_B$ 三相平衡
 $\text{L} \rightleftharpoons \text{S}_8 + \text{S}_B$

$$11) k_a^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{c^\ddagger / c^0}{\frac{c_A}{c^0} \times \frac{c_B}{c^0}} \times \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} = K_c^\ddagger \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$

16. (15分)

(1) 请从过渡态理论的有关公式 $k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger$ 出发并结合德拜-休克尔公式

$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$, 导出用于讨论电解质溶液反应 ($A + B \rightarrow [AB] \rightarrow P$) 中盐效应的公式

($T=298K$)

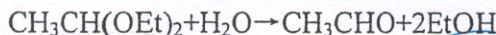
(2) pH 等于 3.42 的甲酸—甲酸钠缓冲溶液中已研究出 CO-血红蛋白的酸变性是甲酸钠浓度的函数, 该一级变性反应的半衰期如下:

NaOOCCH ₃ / mol · dm ⁻³	0.007	0.010	0.015	0.020
t _{1/2} / min	20.2	13.6	8.1	5.9

试确定 CO-血红蛋白上的电荷。

17. (15分)

二乙基乙缩醛 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$) 在水溶液中按下列反应



进行水解。对于酸溶液中的乙缩醛来说, 反应是一级反应。当测定醋酸浓度不同, 但乙缩醛的初始浓度均为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的两种溶液时, 发现一级反应速率常数 k 有下列数值:

(CH ₃ COOH) (mol · dm ⁻³)	k (秒 ⁻¹)
0.5	4.84×10^{-3}
0.05	1.53×10^{-3}

(1) 对于氢离子来说, 该反应的反应级数是多少?

(2) 上述计算需作何种假设? 若要作精确计算, 该如何设计实验?

(3) 计算初始乙缩醛纯水溶液 (即没有加入酸) 分解 5% 所需要的时间。 (已知乙缩醛的离解常数为 1.80×10^{-5})

18. (15分)

一溶液中含有 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} , 其活度均为 1。若 H_2 在 Fe 上的超电势为 0.40 V, 为了能在阴极上顺利镀铁, 而在锌析出之前不至于有气泡冒出, 溶液允许的最大的 pH 值为何值? (已知: $\varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$, $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$)

四、综合题 1 题 25 分

19. (25分)

在海拔 20km-40 km 的高空, 少量臭氧 ($\sim 10^{-9}$) 吸收了太阳的大部分 (95~99%) 有害紫外辐射, 因此人们力图保护高空大气层中的臭氧。

(1) 设在厚度为 1km 的平流层中臭氧的浓度为 $8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当波长为 305nm

的紫外光以入射光强 1×10^{14} 光子 $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 辐射时，量子效率为 0.94，计算臭氧的分解速率。设摩尔消光系数为 $260 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(2) 已知对臭氧分解反应，NO 及 Cl 能起催化作用且有如下动力学规律：

(a) 在反应初始阶段对 $[\text{O}_3]$ 为一级；

反应机理如下：

(b) 在反应后期，对 $[\text{O}_3]$ 为二级，对 $[\text{O}_2]$ 为负一级；

(c) 在反应过程，检测到的唯一中间物为自由原子 O。

请根据以上事实，推测 O_3 分解反应历程。并解释制冷剂 CFC1_3 的存在有何危害？

(3) 为了减少制冷剂 CFC1_3 的使用，许多国家正投入力量研究新的制冷技术，如超声制冷技术、气体制冷技术、绝热去磁制冷技术等。

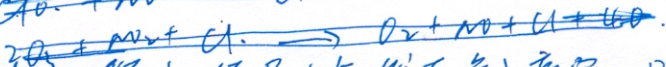
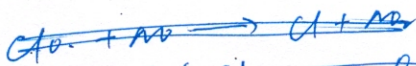
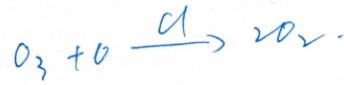
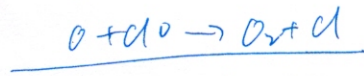
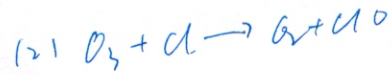
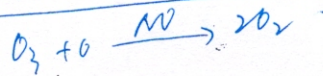
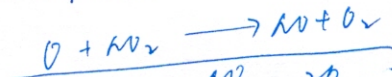
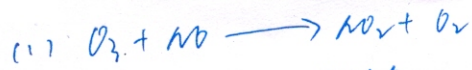
(a) 请用热力学有关公式说明气体制冷原理；

(b) 用温-熵图定性表示绝热去磁制冷原理。

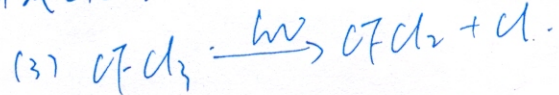
(a) 制冷系数 $\beta = \frac{Q_1'}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

把可逆的 Carnot 机倒开，即沿 ADCBA 路径循环，就变成制冷机。此时环境对系统做功，系统自低温热源 T_1 吸取热量 Q_1' ，而放给高温热源 T_2 的热量是 Q_2' ，这就是制冷效果。其中 W 表示环境对系统所做的功。

(b)



致冷剂 $CFCl_3$ 会挥发入低层大气，然后逸入高层，~~在高层~~ 在高层紫外线作用下会发生光解作用产生氯原子，光解碎片又会进一步跟原子氧作用而产生 Cl 或 ClO 。



Cl 催化 O_3 使之分解。

厦门大学 2008 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

科目代码: 826

科目名称: 物理化学

招生专业: 化学系、化工系各专业

考生须知: 全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。

一、选择题 (共 8 题 16 分)

1. CH_3D 中的残余熵 S_0 为:(A) $R \ln 2$ (B) $(1/2) R \ln 2$ (C) $(1/3) R \ln 2$ (D) $R \ln 4$

2. 已知 373.15 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 133.32 kPa, 另一液体 B 可与 A 构成理想液体混合物。当 A 在溶液中的物质的量分数为 1/2 时, A 在气相中的物质量为 2/3 时, 则在 373.15 K 时, 液体 B 的饱和蒸气压应为:

(A) 66.66 kPa

(B) 88.88 kPa

(C) 133.32 kPa

(D) 266.64 kPa

3. 电动势不能用伏特计测量, 而要用对消法, 这是因为:

(A) 伏特计使用不方便

(B) 伏特计不精确

(C) 伏特计本身电阻太大

(D) 伏特计只能测出端电压, 不能满足电池的可逆工作条件

4. 在稀的砷酸溶液中, 通入 H_2S 以制备硫化砷溶胶 (As_2S_3), 该溶胶的稳定剂 H_2S , 则其胶团结构式是:

(A) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (r-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot x\text{HS}^-$ (B) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (r-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$ (C) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (r-x)\text{HS}^-]^{x+} \cdot \text{HS}^-$ (D) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (r-x)\text{H}^+]^{x+} \cdot x\text{H}^+$

5. (1) 理想气体与温度为 T 的大热源接触作等温膨胀, 吸热 Q , 所作的功是变到相同终态的最大功的 20%, 则体系的熵变为: C

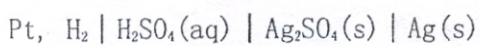
- (A) Q/T
- (B) 0
- (C) $5Q/T$
- (D) $-Q/T$

$Q_R = -W_{max} = 5Q$
 $\Delta G = \frac{Q_R}{T} = \frac{5Q}{T}$

- (2) 体系经历一个不可逆循环后 C
- (A) 体系的熵增加 不变
 - (B) 体系吸热大于对位作的功
 - (C) 环境的熵一定增力
 - (D) 环境的内能减少

$\Delta G_{cyc} = \Delta G_{sys} + \Delta G_{sur}$
 $= \Delta G_{sur} > 0$

6. 已知 298 K 时, $(Ag^+, Ag) = 0.799$ V, 下列电池的 E^\ominus 为 0.627 V.



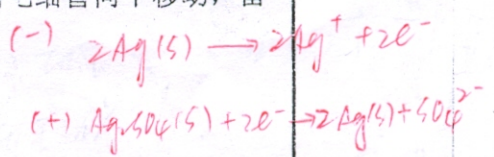
则 Ag_2SO_4 的活度积为: D

- (A) 3.8×10^{-17}
- (B) 1.2×10^{-3}
- (C) 2.98×10^{-3}
- (D) 1.52×10^{-8}

$E^\ominus = \phi^\ominus(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp}^\ominus(Ag_2SO_4)$
 $E^\ominus = \phi^\ominus(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}^\ominus(AgCl)$
 $Ag_2SO_4(s) \rightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}$
 $Ag(s) | Ag^+ (SO_4^{2-}) | Ag_2SO_4(s) | Ag(s)$

7. 将一毛细管端插入水中, 毛细管中水面上升 5 cm, 若将毛细管向下移动, 留了 3 cm 在水面, 试问水在毛细管上端的行为是: C

- (A) 水从毛细管上端溢出
- (B) 毛细管上端水面呈凸形弯月面
- (C) 毛细管上端水面呈凹形弯月面
- (D) 毛细管上端水面呈水平面



8. 已知二级反应半衰期 t 为 $1/(k_2 C_0)$, 则反应掉 1/4 所需时间 t 应为: B

- (A) $2/(k_2 C_0)$
- (B) $1/(3k_2 C_0)$
- (C) $3/(k_2 C_0)$
- (D) $4/(k_2 C_0)$

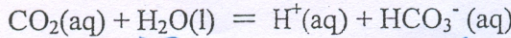
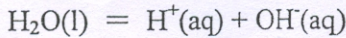
$t = \frac{1}{k_2 C_0}$
 $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$
 $\frac{1}{3C_0} = k_2 t \Rightarrow t = \frac{1}{3k_2 C_0}$
 $\frac{y}{1-y} = k_2 a t$
 $t = \frac{y}{(1-y) k_2 a} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{2}{3} k_2 C_0} = \frac{1}{2k_2 C_0}$

根据物料守恒: $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-) + m(\text{HCO}_3^-)$ (1)

二、计算题: (共5题 84分)

9. (15分)

蒸馏水放在开口容器中, CO_2 气溶入水中将改变水的 pH 值, 使其偏离 7, 试计算在 25°C 空气中, $p(\text{CO}_2) = 4 \times 10^{-3} \times 101325 \text{ Pa}$ 时, 该蒸馏水的 pH 值。已知 25°C, CO_2 的压力为 101325 Pa 时, 100 g 水中含 $1.45 \times 10^{-3} \text{ g}$ 分子状态的 CO_2 , 水溶液中存在两个平衡 (溶液可视为理想稀溶液):



纯水的离子积常数 $K_w = 10^{-14}$ 。又已知:

	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{CO}_2(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-237.178	-586.848	-386.02

10. (15分)

电镀在电镀行业中占有非常重要的地位, 某厂的电镀溶液具体成分为每 0.5Kg

镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 135g, 溶液中还含有 Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl 等物质, 溶液的 pH=7, 镀镍阳极为纯镍板, 已知氢气在 Ni 上的超电势为 0.42V, 氧气在 Ni

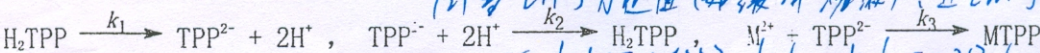
上的超电势为 0.10V。Na⁺、Mg²⁺还原的标准电极电势分别为 -2.714V 和 -2.363V, Ni²⁺还原的标准电极电势是 -0.250V。氧气、氯气在阳极反应的标准电极电势分别为

1.229V 和 1.359V。请通过计算指出在阴极和阳极上首先析出 (或溶解) 的可能是哪些物质?

11. (15分)

今研究金属离子 M^{2+} 与四苯基卟啉 (H_2TTP) 在水溶液中生成金属卟啉的动力学,

根据实验事实, 拟定了如下反应机理:



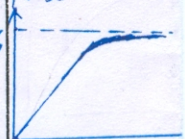
(1) 请得出 MTTP 生成反应的速率方程;

(2) 在什么条件下该反应对 H_2TTP 为一级?

(3) 当 $[\text{M}^{2+}]_0 \gg [\text{H}_2\text{TTP}]_0$ 时, 表现速率常数与 $[\text{M}^{2+}]_0$ 具有什么样的图形 (定性)?

12. (15分)

现考虑组成蛋的卵白蛋白的热变作用。在与海平面同一水平处煮蛋需 10 min, 而在 2.213 km 山顶上的沸水中煮蛋到同样程度需要 17 min。设空气平均摩尔质量



第3页共5页

设山顶上的沸点为 T, 根据 C-C 方程和 Arrhenius 方程, 有

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad \ln \frac{k}{k_0} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

两式相除得 $E_a = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m \times \ln \frac{k}{k_0}}{\ln \frac{p}{p_0}} = \frac{2.278 \times 18.02 \times \ln 17}{-0.2364} = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4) 为 $28.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 空气压力服从公式 $p = p_0 \exp(-\bar{M}gh/RT)$, 气体从海平面到山顶均为 293.3 K , 水的正常蒸发热为 $2.278 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 求卵白蛋白热变反应的活化能。

13. (24分) (1) 天然铀矿中, $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 139 : 1$, 已知 ^{238}U 蜕变化学反应速率常数 $k_1 = 1.52 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, ^{235}U 的 $k_2 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, 请计算在 $2 \times 10^9 \text{ a}$ 以前, 在铀矿中 $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U}$ 为多少? (a 代表年)

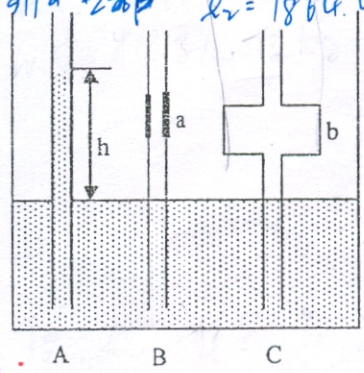
(2) 根据气体分子运动论, 一种气体通过一个窗口 (或多孔板) 的扩散速率与 $(RT/M)^{1/2}$ 成正比 (式中 T 为热力学温度, M 为摩尔分子量)。天然铀矿中含 0.7% (摩尔分数) 的 ^{235}U , 其余为 ^{238}U , 分离这两种同位素的方法首先是制成 UF_6 。

(a) $^{238}\text{UF}_6$ 和 $^{235}\text{UF}_6$ 气体的相对扩散速率为多少? (b) 假若 UF_6 的蒸汽是通过在 40°C 时加热固体 UF_6 生成的, 那么该温度下 UF_6 的蒸汽压是多少? (已知: UF_6 在 56°C 时升华, 其升华热为 $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(3) $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb}$ 的自然衰变链由某些 α 和 β 衰变组成, 其中, 前二步衰变产物分别是 $^{234}_{90}\text{Th}$ 和 $^{234}_{91}\text{Pa}$ 。请写出二步衰变的方程式并计算每个核衰变过程放出的能量。

已知 $^{238}\text{U} = 238.05079 \text{ u}$, $^{234}\text{Th} = 234.04360 \text{ u}$, $^{234}\text{Pa} = 234.04332 \text{ u}$, $^4\text{He} = 4.00260 \text{ u}$ ($1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$)

三、问答题 (共 5 题 50 分) 14. (8 分): 在右图中 A、B、C 为内径相同的玻璃毛细管, 均插入同一水中, A 管中液面升高为 h , 若在 B 管的某一高度处 a 的内壁涂以石蜡, 问液面是否会改变? 在 C 管中有一扩大部分 b, 其液面升高值有否改变? (简单说明原因)



15. (8 分) $1 \text{ mol } 100^\circ \text{C}, 101.325 \text{ kPa}$ 的液态水向真空汽化, 全部变成为 $100^\circ \text{C}, 101.325 \text{ kPa}$ 的水蒸气。设水蒸气可视为理想气体。求 $\Delta_{\text{vap}}S_m$, $\Delta_{\text{vap}}G_m$; 两者是否均可用于判断这一过程的方向? 为什么?

设计可逆过程: $\Delta_{\text{vap}}G_m = \Delta_{\text{vap}}G_m + \Delta_{\text{vap}}G_m = nR = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因为此过程不是恒压过程, 所以 $\Delta_{\text{vap}}G_m$ 不可用于判断这一过程的方向, 而 $\Delta_{\text{vap}}S_m$ 可以。

16、(9分)

在恒温恒压下，从纯水中取出 1 mol 纯溶剂(l) (蒸气压为 p_i^*) 加入大量的、溶剂摩尔分数为 x_1 的溶液中 (溶剂蒸气压为 p_i)。

(1) 设蒸气为理想气体，溶剂遵守拉乌尔定律，计算该 1 mol 纯水(l)的 ΔG_m (以 x_1 表示)；
 $\Delta G_m = \mu(l) - \mu^*(l) = \mu^*(l) + RT \ln x_1 - \mu^*(l) = RT \ln x_1$

(2) 设蒸气不是理想气体，但溶剂仍遵守拉乌尔定律，结果是否相同？

(3) 若蒸气是理想气体，但溶剂不严格遵守拉乌尔定律， ΔG_m 又如何表示？
 $\Delta G_m = RT \ln a_1 = RT \ln(p_i/p_i^*)$

17 (10分)

以银为电极，当通电子于 AgCN 和 KCN 的混合溶液时，银在阴极上沉积，而阳极发生金属银失去电子进入溶液。实验发现，每通过 1.00 mol 电子电量，阴极区失去 1.40 mol 的 Ag^+ 和 0.8 mol 的 CN^- ，增加了 0.6 mol 的 K^+ ，试求出银氰络离子的组成和正、负离子的迁移数。
 ① 相伴: $f = c - \sum \nu_i$, $f^* = c + 1 - \sum \nu_i$

18 (15分)

(1) 有一个含有 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的水溶液系统，试求该系统的组分数。在 T 、 p 一定时，此系统最多能有几相平衡共存？
 $G=5, R=0, P=1, C=4$
 $f^* = C - \sum \nu_i + 2 = 4 - 0 + 2 = 4$

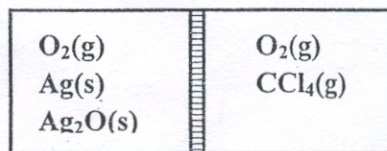
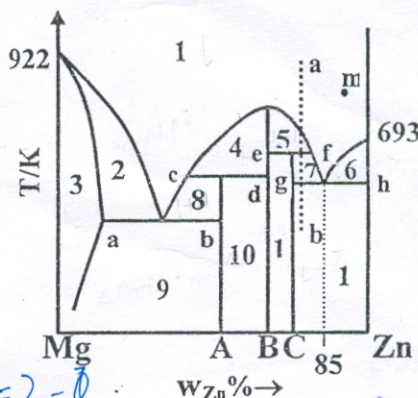


图 1

(2) 有一长方形样品池 (图 1)，中间用一块只允许 O_2 通过的半透膜将样品池隔开，半透膜的左边放置 $O_2(g)$ 、 $Ag(s)$ 、 $Ag_2O(s)$ ，而右边放置 $O_2(g)$ 、 $CCl_4(g)$ ，试求该系统的组分数、相数和自由度数。
 $G=4, R=1, P=0, C=3$
 $f^* = C - \sum \nu_i + 2 = 3 - 0 + 2 = 5$



(3) 请在下列二组分金属等压固液 T-w 图 (图 2) 上完成下列几点：

(i) 写出各相区的相态和自由度；

(ii) 写出所有三相线上的相平衡关系式；

(iii) 绘制指定点 (a→b) 的步冷曲线，并指出步冷曲线上各段的自由度。

(iv) 今有 1kg 含有 90% 的 Zn (均为质量百分数) 的液体混合物 (图中的 m 点)。试问冷却时，最多可得多少克纯 Zn(s)。

- (i) 1- 溶液 $f^*=2$
 2- 固溶体 + 溶液 $f^*=1$
 3- 固溶体 $f^*=2$
 4- $L + G(B)$ $f^*=1$

- 5- $G(B) + L$ $f^*=1$
 6- $L + G(Zn)$ $f^*=1$
 7- $G(L) + L$ $f^*=1$
 8- $L + G(A)$ $f^*=1$
 9- $G_2 + G(A)$ $f^*=1$

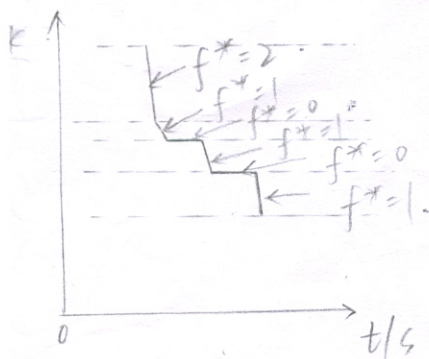
第 5 页 共 5 页

图 2
 $ab: L \rightleftharpoons G(A) + L$
 $cd: G(A) \rightleftharpoons G(B) + L$
 $ef: G(B) \rightleftharpoons G(C) + L$
 $m \cdot (100 - 90) = (1000 - m) \cdot (190 - 85)$
 $m = 333.3g$

配离子组成为 $[Ag_n(CN)_m]^{x-}$ ，通电时，这配离子迁向阳极，通电 1 mol 时，
1 mol Ag^+ 在阴极还原，有 $(1.4 - 1.0)$ mol 的 Ag^+ 迁向阳极，所以 $m/n = 0.8/0.4 = 2$ 。

配离子组成为 $[Ag(CN)_2]^-$ 。

$$t_{(K^+)} = \frac{0.6 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0.6, \quad t_{[Ag(CN)_2]^-} = 1 - 0.6 = 0.4.$$



A)

~~$Ag^+ + Zn$~~

~~Zn~~ 溶解 (1)

~~$Ag^+ + Zn$~~ 溶解

~~$Ag^+ + Zn$~~

溶解 $\Rightarrow Ag(l) + Ag(Zn)$