

厦门大学：2001年招收攻读硕士学位研究生

入学考试试题

化学工程，

招生专业 高分子化学与物理， 考试课程 物理化学

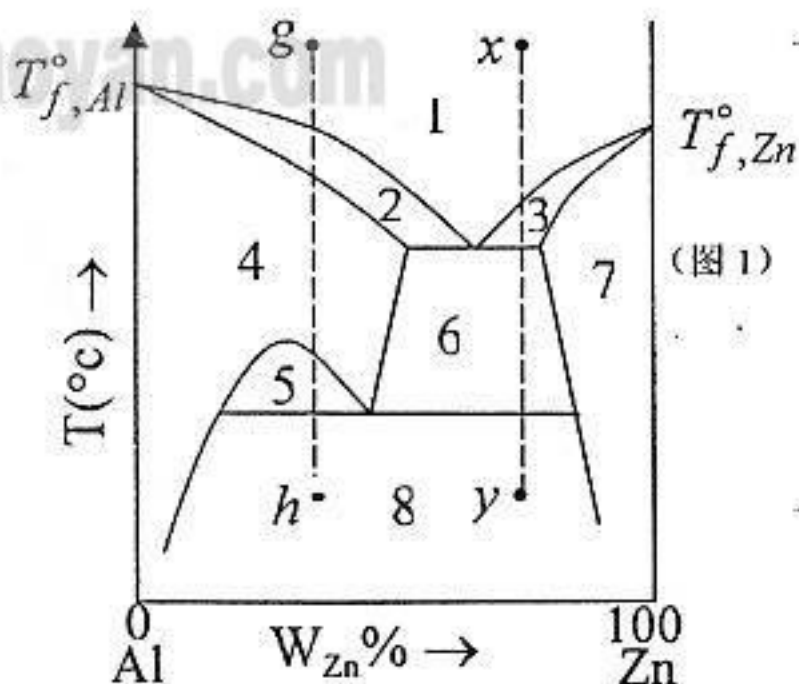
研究方向 化工系、材料系各研究方向

一. (15分)

下图（图 1）为金属 Al~Zn 于 p^θ 下的固~液~温度~组成相图，其中 $T_{f,Al}^\theta$ 和 $T_{f,Zn}^\theta$ 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数 f 值？



(图 1)

(表 1)

相区	1	2	3	4	5	6	7	8
相态								

二. (15分)

1 摩尔单原子理想气体从始态 ($22.4\text{dm}^3, 273\text{K}$, 熵 $S_m = 80\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 变化到终态 ($2P^\ominus, 303\text{K}$), 请计算此过程的 ΔU 、 ΔH 和 ΔS

三. (15分)

液态 Br_2 在 331.4K 时正常沸腾, $\text{Br}_2(l)$ 在 282.5K 时的蒸气压为 13.33kPa , 计算 298.2K 时 $\text{Br}_2(g)$ 的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m(\text{Br}_2, g, 298.2\text{K})$, 设溴从液态到气态过程的热容差 $\Delta C_{p,m} = 0$.

四. (10分)

有电池 $\text{Pt} | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}$,

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 $\text{Cl}_2(g)$ 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)

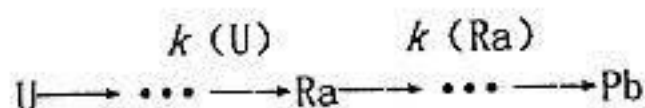
298K 、 P^\ominus 时, 用电解沉积法分离 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 混合溶液, 已知 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度均为 $0.10\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (设活度系数均为 1), $\text{H}_2(g)$ 在 $\text{Cd}(s)$ 和 $\text{Zn}(s)$ 上的超电势分别为 0.48V 和 0.7V , 设电解液的 pH 保持为 7.0 , 试问:

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

六. (10分)

某天然矿含放射性元素铀 (U)，其蜕变反应为：



设已达稳态放射蜕变平衡，测得镭与铀的浓度比保持为 $[Ra]/[U]=3.47 \times 10^{-7}$ ，稳定产物铅与铀的浓度比为 $[Pb]/[U]=0.1792$ ，已知镭的半衰期为 1580 年。

(1) 求铀的半衰期

(2) 估计此矿的地质年龄 (计算时可作适当近似)

七. (15分)

反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$ 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：

(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。

(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：

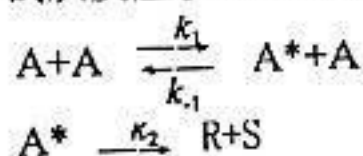
(1) 速率方程中的 α 、 β 和 500K 时的速率常数 k_p

(2) 反应的活化能 E_a

八. (10分)

压力在 $1P^\ominus$ 和 $10P^\ominus$ 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 $k_1[A] \gg k_2$



(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，

再需进行怎样的实验，预期能得到什么结果？