

# 厦门大学 2002 年招收攻读硕士学位研究生

## 入学考试试题

招生专业 材料科学 化学工程 各系 考试课程 物理化学

研究方向 各研究方向

一. (20分) 在  $100^{\circ}\text{C}$  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  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 100^{\circ}\text{C}, 2p^{\ominus}) \rightarrow (\text{l}, 100^{\circ}\text{C}, 2p^{\ominus})$ , 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  $\Delta U$ ,  $W$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  (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)

非理想气体进行节流膨胀, 焦耳-汤姆逊系数为  $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ , 问下述答案中, 哪一组是正确的? (读考生注意: 应将答案写在答卷纸上。)

(1)  $\mu > 0$ ,  $\Delta S > 0$  (2)  $\mu < 0$ ,  $\Delta S > 0$  (3)  $\mu = 0$ ,  $\Delta S > 0$

(4)  $\mu > 0$ ,  $\Delta S < 0$  (5)  $\mu < 0$ ,  $\Delta S < 0$  (6)  $\mu = 0$ ,  $\Delta S < 0$

(7)  $\mu$  不一定,  $\Delta S = 0$  (8)  $\mu$  不一定,  $\Delta S$  不一定

(9)  $\mu$  不一定,  $\Delta S > 0$  (10)  $\mu$  不一定,  $\Delta S < 0$

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  $t_{\text{FA}}^*$  和  $t_{\text{FB}}^*$  分别为两金属组份的熔点。

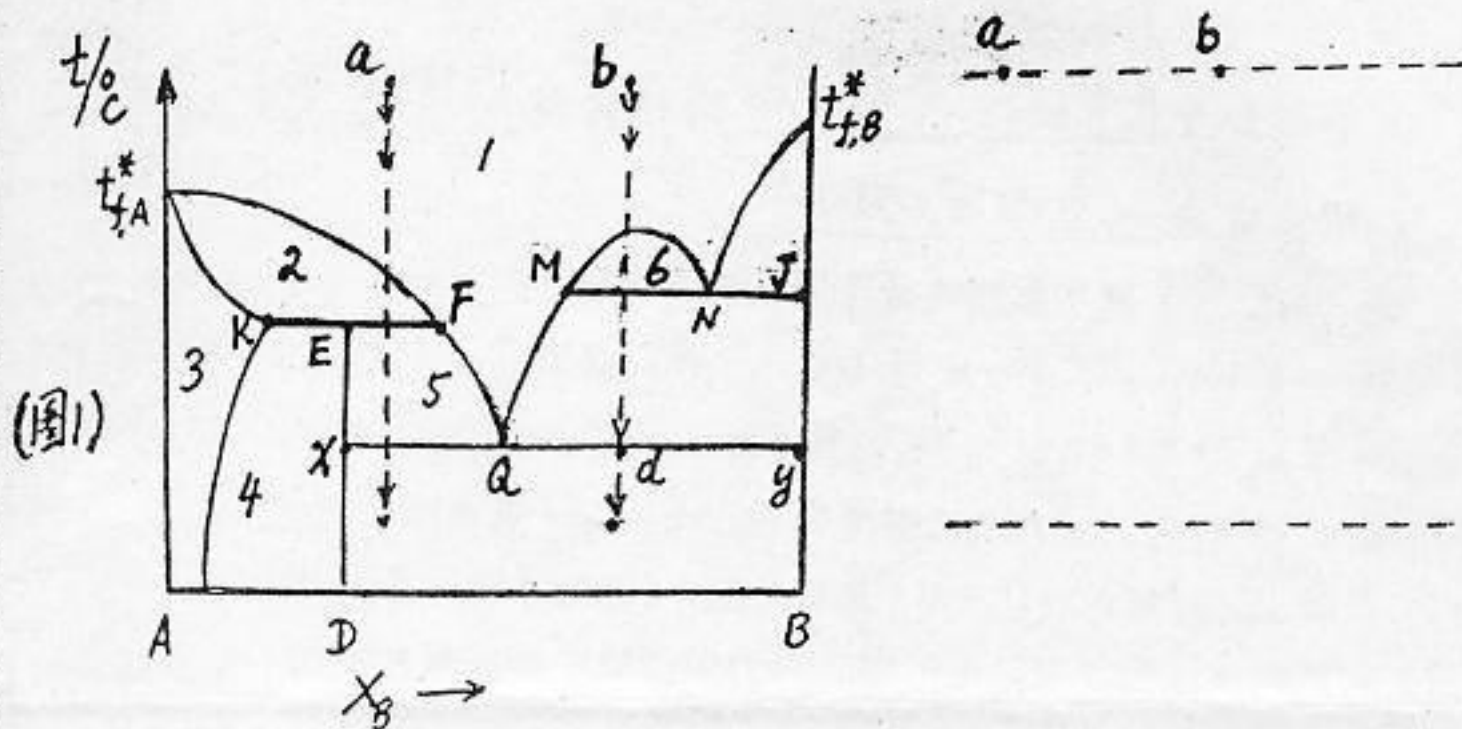
(1) 请注明所列数码的相区的相态 (填入表 1)。

(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。

(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,决不许答在下列试卷纸上,否则作废。)



(表1)

相区	1	2	3	4	5	6
相态						

(表2)

水平线	KF	MJ
相态		
f		



#### 四.(10分)

25℃时, KCl 和 NaNO<sub>3</sub> 溶液的极限摩尔电导率及离子的极限迁移数如下:

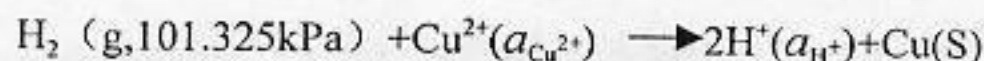
	$\Lambda_m^\infty / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$t_{\infty, +}$
KCl	$1.4985 \times 10^{-2}$	0.4906
NaNO <sub>3</sub>	$1.2159 \times 10^{-2}$	0.4124

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<sup>+</sup>的极限迁移数  $t_\infty (\text{Na}^+)$  和极限淌度  $U^\infty (\text{Na}^+)$

#### 五.(10分)

在 25℃时, 利用下述反应设计电池, 怎样才能使该反应可逆电池的电动势变为零?



已知 25℃时 Cu<sup>2+</sup>/Cu 的标准电极电位为 0.337 V。

#### 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:

$P_A / \text{kPa}$	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:

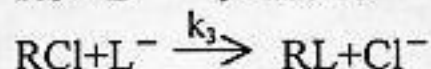
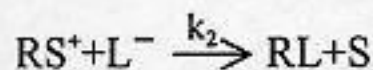
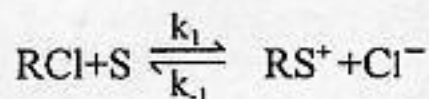
$P_B / \text{kPa}$	10	15	25	40	60	100
$r_0 / 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{S}^{-1}$	1.0	1.84	3.95	8.00	14.7	31.6

(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)。

七.(8分)

$\text{RCl}$  与  $\text{L}^-$  在  $\text{S}$  溶剂中进行取代反应, 可能的反应机理为:



- (1) 中间物  $\text{RS}^+$  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?

八.(7分)

在醋酸溶液中甲苯自氧化反应可被盐催化, 研究得到如下方程:

$$k = k_a [\text{Co}^{3+}]^{1/2} [\text{Co}^{2+}]^{-1} + k_b [\text{Co}^{3+}]^2$$

即  $\text{Co}^{3+}$  在两项中均为正催化效应, 而  $\text{Co}^{2+}$  为阻化效应, 今由实验测得下列数据:

$k/10^{-5} \text{s}^{-1}$	0.445	5.68
$[\text{Co}^{3+}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.0179	0.1185
$[\text{Co}^{2+}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.0446	0.1315

请计算  $k_a$ 、 $k_b$  值。