

# 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 化学各专业 考试课程 物理化学

研究方向 化学各研究方向

### 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)

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 的蒸气压为 1705 Pa, 问:

(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 ( $T \sim X$ ) 相图如下 (图 1), 其中  $t_{\text{FA}}^{\circ}$  和  $t_{\text{FB}}^{\circ}$  分别为两金属组份的熔点。

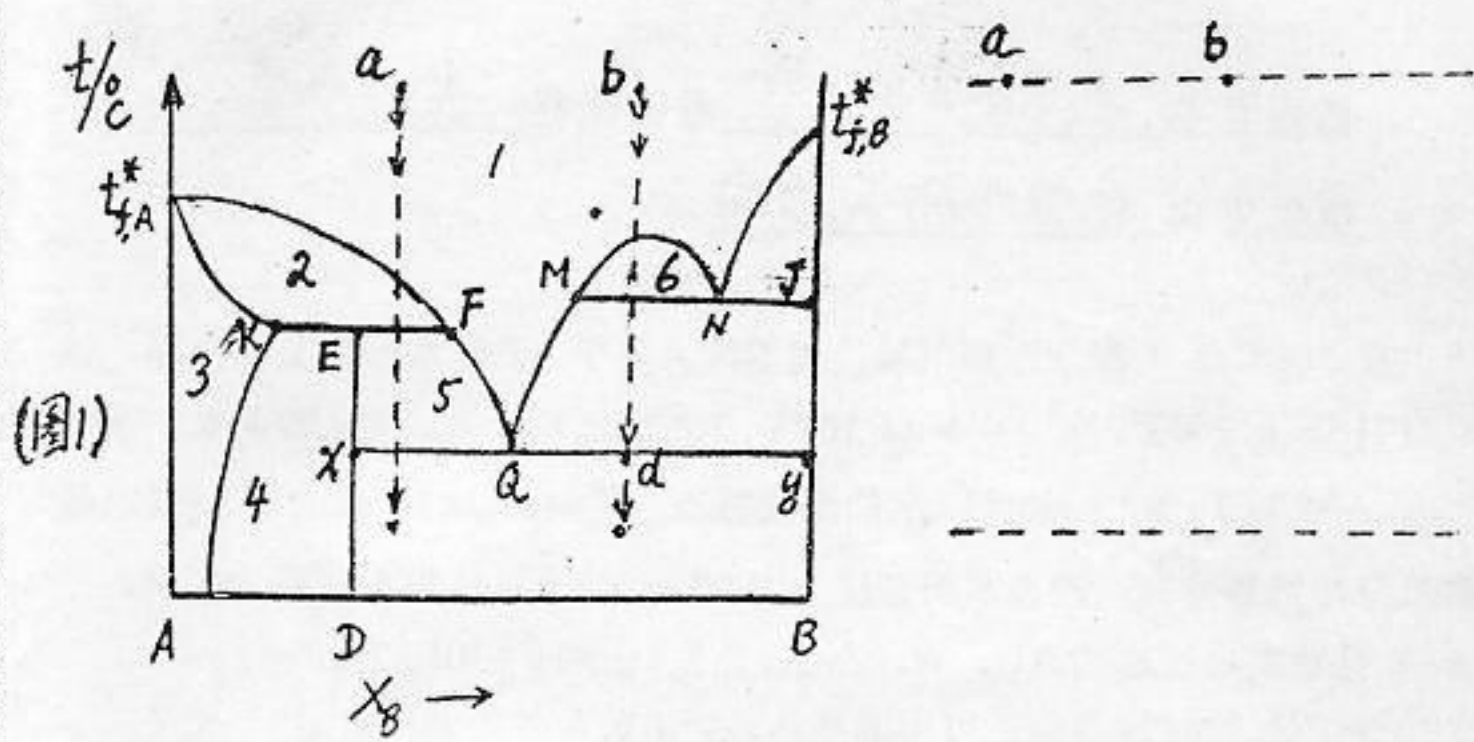
(1) 请注明所列数码的相区的相态 (填入表 1)。

(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°C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  $\Lambda_m^\infty$  (NaCl);

(2) 氯化钠溶液中, Na<sup>+</sup>的极限迁移数  $t_\infty$  (Na<sup>+</sup>) 和极限淌度  $U^\infty$  (Na<sup>+</sup>)

#### 五. (10分)

已知 298K 时, Ag<sub>2</sub>O(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 Ag<sub>2</sub>O(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:

$P_A / \text{kPa}$	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:

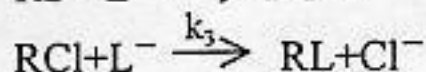
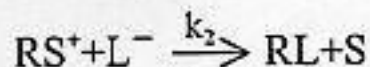
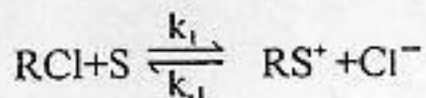
$P_B / \text{kPa}$	10	15	25	40	60	100
$r_0 / 10^3 \text{ kPa} \cdot \text{S}^{-1}$	1.0	1.84	3.95	8.00	14.7	31.6

(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)

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



- (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?

八. (7分)

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性?