

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 考试科目及代码: 物理化学, 468
 研究方向: 化学系各研究方向

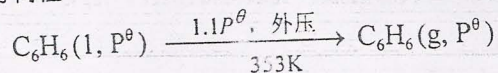
注意: 答案必须标明题号, 按序写在专用答题纸上, 写在本试卷上或草稿纸上者一律不给分。

一. 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 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 1.82 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, Hg (l) 的密度 $d = 13.534 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 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。

二. 5 分

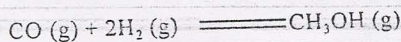
试判断下列变化方向性



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 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 38.0 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。蒸气可视为理想气体。

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



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

$$\begin{array}{l} \varepsilon = 0, \quad \frac{\varepsilon_2}{k} = 100\text{K}, \quad \frac{\varepsilon_3}{k} = 300\text{K} \\ g_1 = 1, \quad g_2 = 3, \quad g_3 = 5 \end{array}$$

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) $\Rightarrow 1 \rightarrow \infty$ 时, 得 $\ln \dots$

五、20分

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)，P⁰ 下 α、β 两者的转换温度为 292K，低温下灰锡 (α) 稳定。请完成：

- (1) 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。
- (2) 指出水平线 AB、CD、EF、MN 的相态与自由度 f 填入表 2。
- (3) 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

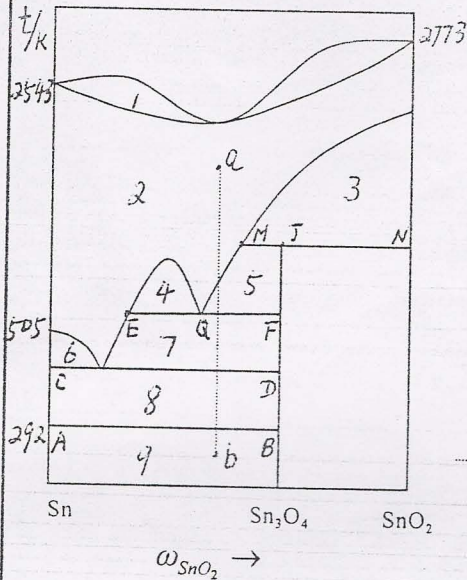


表 1

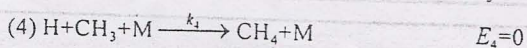
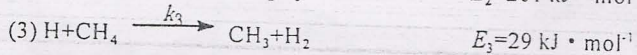
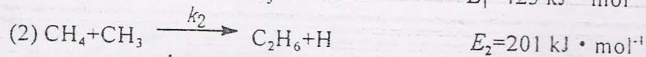
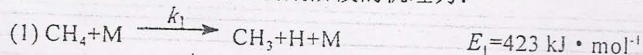
相区	相态
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

表 2

水平线	AB	CD	EF	MN
相态				
f				

六.20分

假定甲烷均相热分解的初期阶段的机理为：

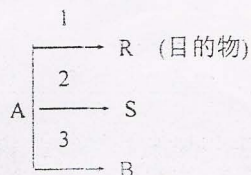


M 代表能使甲基与氢原子重新结合的第三组分分子。

- (1) 推导热分解初期阶段的速率方程；
- (2) 计算其表观活化能。

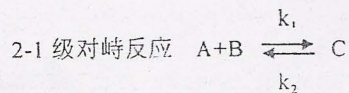
七. 15 分

A 的平行分解反应中, 反应级数都相同



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

八. 15 分



(A) 推导弛豫时间与 k_1, k_2 等之关系式;

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

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

九. 15 分

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。

以上试验是测定不同浓度 KCl 溶液的电导率的标准方法。

十. 15 分

电池 $\text{Cd} | \text{Cd}(\text{OH})_2 | \text{NaOH}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$ 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} 。