

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	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

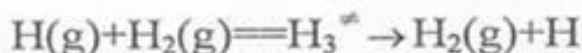
五、(20 分)

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)

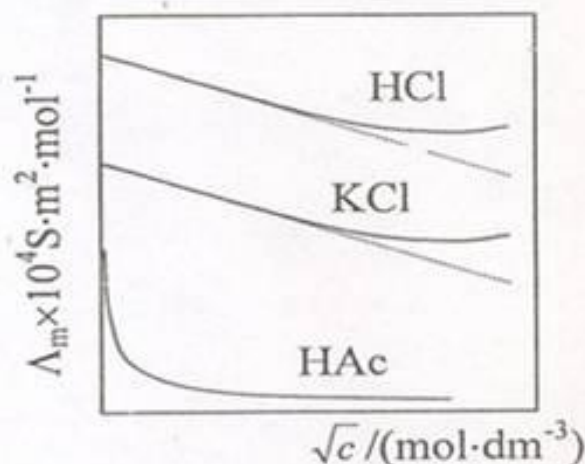
对于双分子基元反应



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)



(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:

$\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(m_1=0.01 \text{ mol/kg}) | \text{HCl}(m_2=0.03 \text{ mol/kg}) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$
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 $\gamma=0.026\ 67\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 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。