

**厦门大学 2005 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、选择题 (每题 2 分 共 16 分)

1. 已知某溶液溶于水后, 溶液表面张力 γ 与活度 a 的关系为:

$\gamma = \gamma_0 - A \ln(1 + ba)$, 其中 γ_0 为纯水表面张力, A 、 b 为常数, 则此溶液中溶质的表面过剩 Γ 与活度 a 的关系为: ()

- (A) $\Gamma = -Aa / RT(1+ba)$
- (B) $\Gamma = -Aba / RT(1+ba)$
- (C) $\Gamma = Aba / RT(1+ba)$
- (D) $\Gamma = -ba / RT(1+ba)$

2. 25℃时, $\Lambda_m(\text{LiI})$ 、 $\lambda_m(\text{H}^+)$ 、 $\Lambda_m(\text{LiCl})$ 的值分别为 1.17×10^{-2} , 3.50×10^{-2} 和 $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。LiCl 中的 t_+ 为 0.34, 当假设其中的电解质完全电离时, HI 中的 t_+ 为: ()

- (A) 0.18
- (B) 0.82
- (C) 0.34
- (D) 0.66

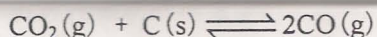
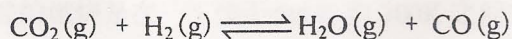
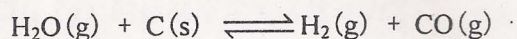
3. 将 0.012 dm^3 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 dm^3 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制备的溶胶, 其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是: ()

- (A) 向正极移动
- (B) 向负极移动
- (C) 不作定向运动
- (D) 静止不动

4. 在 288 K 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的饱和蒸气压为 1702 Pa, 当 0.6 mol 的不挥发溶质 B 溶于 0.540 kg H_2O 时, 蒸气压下降 42 Pa, 溶液中 H_2O 的活度系数 γ_x 应该为: ()

- (A) 0.9804 (B) 0.9753
- (C) 1.005 (D) 0.9948

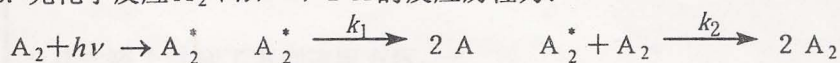
5. 某体系存在 $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该体系的独立组分数 C 为: ()

- (A) $C=3$ (B) $C=2$
- (C) $C=1$ (D) $C=4$

6. 光化学反应 $A_2 + h\nu \rightarrow 2A$ 的反应历程为:



可得: $r = k_1 I_a / (k_1 + k_2 [A_2])$ 则该反应之量子产率 Φ 为

()

- (A) 1 (B) 2
(C) $k_1 / (k_1 + k_2 [A_2])$ (D) $k_2 / (k_1 + k_2 [A_2]) \cdot 2$

7. 已知 $I_2(g)$ 的基本振动频率 $\bar{\nu} = 21420 \text{ m}^{-1}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $h = 6.627 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 则 $I_2(g)$ 的振动特征温度 Θ_v 为:

()

- (A) $2.13 \times 10^{-14} \text{ K}$
(B) $1.03 \times 10^{-8} \text{ K}$
(C) 308.5 K
(D) $3.23 \times 10^{-3} \text{ K}$

8. 在反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, $A \xrightarrow{k_3} D$ 中, 活化能 $E_1 > E_2 > E_3$, C 是所需要的产物, 从动力学角度考虑, 为了提高 C 的产量, 选择反应温度时, 应选择: ()

- (A) 较高反应温度 (B) 较低反应温度
(C) 适中反应温度 (D) 任意反应温度

二、填空题 (每题 2 分 共 10 分)

9. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了, 他只模糊地记得是 $(\partial S / \partial X)_Y = -nR/p$, 按你的看法, 这个公式的正确表达式中, X 应为 _____, Y 应为 _____。

10. 在 _____、_____、_____ 的条件下, 自发变化总是朝着 A _____ 的方向进行的, 直到体系达到平衡。

11. 在横线上填上 >、<、= 或 ? (? 代表不能确定)。

氢气和氯气在绝热刚性容器中反应, 则:

- (A) W _____ 0
(B) ΔU _____ 0
(C) ΔH _____ 0
(D) Q _____ 0

12. 已知 $2\text{Fe}(s) + \text{O}_2 = 2\text{FeO}(s) \quad \Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -519200 + 125 T/\text{K}$

$(3/2)\text{Fe}(s) + \text{O}_2 = (1/2)\text{Fe}_3\text{O}_4(s) \quad \Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -545600 + 156.5 T/\text{K}$

由 $\text{Fe}(s)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{FeO}(s)$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ 组成平衡物系的自由度是 _____, 平衡温度是 _____ K。

13. 平行反应的总速率是所有平行发生的反应速率的 _____。其决速步是平行反应中反应速率最 _____ (填快, 慢) 的一个。

三、计算题 (共 5 题 80 分)

14. 10 分

将 298 K , p^\ominus 下的 $1 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$ (作为理想气体) 绝热压缩到 $5p^\ominus$, 耗费功 502 J 。求终态的 T_2 和 S_2 , 以及此过程中氧气的 ΔH 和 ΔG 。已知:

O_2 的 $S_m^\ominus(\text{O}_2, 298 \text{ K}) = 205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{O}_2) = 29.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

15. 20 分

在真空体系中，碳酸钙受热分解的体系平衡压力与温度的关系为：

$$\ln \frac{p}{p^\theta} = -\frac{20206}{T/K} + 17.300$$

(1) 求反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ ，分解温度及体系的自由度；

(2) 设 298K 时，空气中二氧化碳的平衡分压为 37Pa，分析此条件下，自然界中 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 与 $\text{CaO}(\text{s})$ 何者更稳定；

(3) 当温度为 1073K，保持 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 过量的条件下，将处于平衡的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 导入恒定温度为 298K 的蒸馏水中，达溶解平衡后，测得溶液的 pH 值为 4.25。请结合下列有关热力学数据，求 298K 时二氧化碳在水中的亨利常数。(计算时可作合理假设)

	$\text{CO}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-386.2	-237.2	-587.1

(4) 高压二氧化碳常用于柠檬油中不同组分的分离。在 323.2K、 $p=6.02\text{MPa}$ 时，其液相和气相的平衡摩尔分数分别为 0.4541 和 0.9980，求一等摩尔的混合物在 323.2K 下被等温压缩到 6.02MPa 时，两相的物质的量之比。

16. 10 分

已知水在 293 K 时的表面张力 $\gamma = 0.07275 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，摩尔质量 $M = 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，密度 $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。273 K 时水的饱和蒸气压为 610.5 Pa，在 273–293 K 温度区间内水的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求 293 K 水滴半径 $R' = 10^{-9} \text{ m}$ 时，水的饱和蒸气压。

17. 26 分

甲烷的燃烧热为 $-890.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是燃料电池的较理想燃料。

(1) 请写出以磷酸为电解质的甲烷—氧燃料电池的电极反应式和电池反应式；

(2) 一摩尔甲烷在 298.2K 时完全被氧化成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，理论上能对外做多少电功？

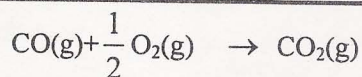
该燃料电池的标准电动势为多少？有关物质在 298.15K 的热力学函数值如下：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$?	-50.72
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	-394.36
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	-237.13

(3) 求 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ ；

(4) 若甲烷的燃烧是在一工作于 500K 和 300K 之间的卡诺热机中进行的。计算一摩尔甲烷完全燃烧后热机对外做功的理论值；

(5) 由于甲烷氧化过程产生的少量 CO 会吸附在燃料电池的 Pt 或其他贵金属电催化剂表面，阻碍 H_2 的吸附，引起燃料电池放电性能急剧下降，为此，开发了除去 CO 的方法：



并从实验上得到了下列速率方程:

$$r = k p_{\text{CO}}^m p_{\text{O}_2}^n$$

(a) 经一系列实验发现, r/p_{O_2} 与 p_{O_2} 无关, 但是当 p_{O_2} 不变时, r/p_{CO} 与 p_{CO} 有关。当 p_{CO} 取 $0.5 p^\ominus$ 、 $1 p^\ominus$ 、 $2 p^\ominus$ 时, r/p_{CO} 的值分别为 0.79、0.20、0.05 (单位为 S^{-1}) 求 m 、 n 。

(b) 根据所得速率方程推测可能的反应机理, 讨论在催化剂表面 CO(g) 和 $\text{O}_2\text{(g)}$ 吸附的相对强弱。

18.14 分

298 K 时, 用铂电极电解 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 (不考虑活度系数):

(1) 计算理论分解电压;

(2) 若两电极面积均为 1 cm^2 , 电解液电阻为 100Ω , H_2 和 O_2 的超电势 $\eta(\text{V})$ 与电流密度 $j(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ 的关系分别为

$$\eta_{\text{H}_2} = 0.472 + 0.118 \lg j$$

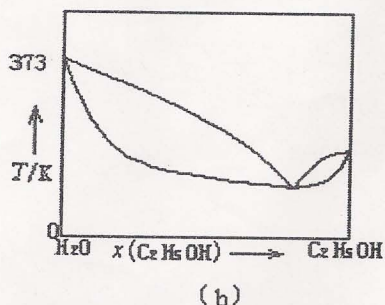
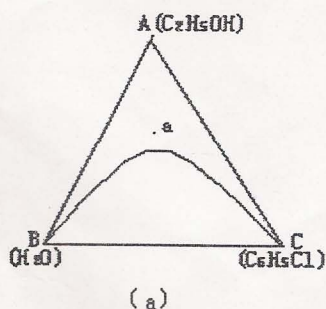
$$\eta_{\text{O}_2} = 1.062 + 0.118 \lg j$$

问当通过的电流为 1 mA 时, 外加电压为若干? 已知: $\phi^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}$ 。

四、问答题 (共 2 题 44 分)

19.14 分

将某一工程塑料生产的母液进行初蒸处理后, 得到一个质量分数分别为 10% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 30% H_2O 的三元溶液, 经研究得知, 它能形成三元恒沸物, 而不能使 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 有效分离, 但若采用如下两个相图 ($p = p^\ominus$), 图 (a) $T = 308 \text{ K}$, 可使问题圆满解决。



问: 根据这两个相图, 采用什么方法可以在上述三元溶液中回收组成 95% 的乙醇产品和较纯的氯苯产品?

2D. 30 分

酸催化条件下的蔗糖水解的速率方程可用下式表示:

$$r = (k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}^n) \cdot C_{\text{A}} = k_{\text{app}} \cdot C_{\text{A}} \quad (\text{A})$$

其中: k_0 ——无催化剂存在时的水解速率系数;

k_{H^+} ——对应于酸的水解速率系数;