

厦门大学1999年招收攻读硕士学位研究生

入学考试试题(学院问卷)

招生专业 化学系各专业 考试课程 物理化学

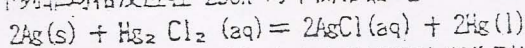
研究方向 化学系各研究方向

一. (本题15分)

某气体的状态方程为 $PV = n(RT + BP)$, 其中 $B = 0.030 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 该气体的 $C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.20 + 4.81 \times 10^{-3} (T/\text{K})$. 试计算当 3.00 mol 该气体由 600K 、 $10 \times p^\ominus$ 变至 300K 、 $5 \times p^\ominus$ 的 ΔS 、 ΔH 和 ΔU .

二. (本题15分)

求下列非均相反应在 298K 时平衡常数 K_c^\ominus



已知 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ 和 $\text{AgCl}(s)$ 在水中的饱和浓度分别为 $6.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 $-210.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-109.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

三. (本题15分)

固液

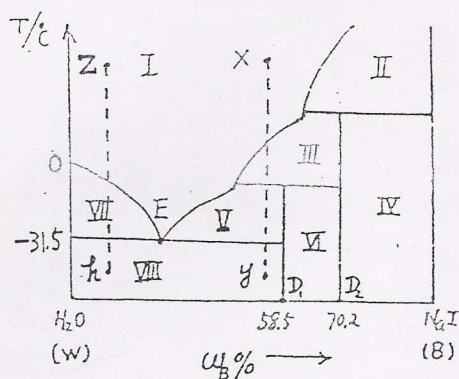
依 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaI}$ 二元体系相图, 请任选下列两小题解答:

- (1) 将各相区相态填入表格。
- (2) 将化合物 D_1 和 D_2 所属类型及具体分子式填入表格。
- (3) 在相图右边虚线处画出图中自状态点 x 到 y , z 到 b 两条步冷曲线, 并在诸线段中分别标明自由度 $f = ?$

(已知分子量: $M_{\text{NaI}} = 127$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$; $w_B\%$ 为质量百分数)

共二张 (第一页)

步冷曲线



相区	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
相态	l	l+β	D ₂ +l	D ₂ +β	D ₁ +l	β+D ₂	α+l	α+D ₁
化合物	D ₁				D ₂			

四. (本题 15分)

电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{NaOH}(\text{稀水溶液}) \mid \text{HgO}(\text{s}) \mid \text{Hg}, \text{Pt}$, 298K时 $E = 0.9261\text{V}$

- 写出电极反应及电池反应.
- 求 298K 时电池反应的平衡常数. 已知 $F = 96500 \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO}, \text{s}) = -90.71 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求 E (308K).

五. (本题 15分)

物质 A 的热分解反应: $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 在密闭容器中恒温下进行, 测得其总压力变化如下:

t / min	0	10	30	∞
$p_{\text{总}} / 10^5 \text{Pa}$	1.30	1.95	2.28	2.60

- 试确定反应级数.
- 计算速率常数 k .
- 试计算反应经过 40min 时的转化率.

六. (本题15分)

乙酰胆碱溴化物水解能被酶催化, 当底物浓度很高时其极限速率为 r , 实验测定了一系列温度下之 r 值, 取其中二组数据如下:

T/K	$10^6 r / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
298.2	1.93
308.2	2.17

当 $[E]_0 = 1.00 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 求酶-底物络合物 $[ES]$ 分解为产物的反应在 298.2K 时 $\Delta^\ddagger S_m$ 及 $\Delta^\ddagger H_m$ 、 $\Delta^\ddagger G_m$ 及活化能 E_2 (设反应符合 Michaelis 反应历程)。已知 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$,

$$R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

七. (本题10分)

实验表明氧化亚氮 (N_2O) 均相分解的主反应的化学计量式为 $\text{N}_2\text{O} \rightarrow$

$\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, 速率方程为:

$$-d[\text{N}_2\text{O}]/dt = k_1 [\text{N}_2\text{O}]^2 / (1 + k_2 [\text{N}_2\text{O}]), \text{ 式中:}$$

$$k_1 = 10^{10.39} \exp(-342.3 \times 10^3 / RT), k_2 = 10^{6.68} \exp(-118.8 \times 10^3 / RT)$$

(A) 问这反应的活化能是多少?

(B) 求极限情况下的活化能.