

厦门大学 2006 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 分析化学 物理化学 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 20 分(每题 2 分)

1. 一个体积为 V 、粒子质量为 m 的离域子体系，其最低平动能级和其相邻能级的间隔是：
(A) $h^2/(8mV^{2/3})$
(B) $3h^2/(8mV^{2/3})$
(C) $4h^2/(8mV^{2/3})$
(D) $9h^2/(8mV^{2/3})$
2. 忽略 CO 和 N_2 的振动运动对熵的贡献差别。 N_2 和 CO 的摩尔熵的大小关系是：
(A) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$
(B) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$
(C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$
(D) 无法确定
3. 受激物的磷光光谱是由于下述哪种原因所致：
(A) 单重态到三重态的跃迁
(B) 三重态向基态的跃迁
(C) 振动模式不同
(D) 核自旋跃迁
4. 在稀的砷酸溶液中，通入 H_2S 以制备硫化砷溶胶 (As_2S_3)，该溶胶的稳定剂是 H_2S ，则其胶团结构式是：
(A) $[(As_2S_3)_m \cdot nH^+, (n-x)HS^-]^{x-} \cdot xHS^-$
(B) $[(As_2S_3)_m \cdot nHS^-, (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$
(C) $[(As_2S_3)_m \cdot nH^+, (n-x)HS^-]^{x+} \cdot HS^-$
(D) $[(As_2S_3)_m \cdot nHS^-, (n-x)H^+]^{x+} \cdot xH^+$
5. (1) 在晴朗的白昼，天空呈蔚蓝色的原因是：
(2) 日出和日落时，太阳呈鲜红色的原因是：

(A) 蓝光波长短，透射作用显著
(B) 蓝光波长短，散射作用显著
(C) 红光波长长，透射作用显著
(D) 红光波长长，散射作用显著

6.

Langmuir 吸附等温式一般可写成 $\theta = ap/(1+ap)$, 若一个吸附质粒子在吸附时, 解离成两个粒子, Langmuir 吸附等温式可写做:

- (A) $\theta = 2ap/(1 + 2ap)$
 (B) $\theta = a^2p^2/(1 + a^2p^2)$
 (C) $\theta = a^{1/2}p^{1/2}/(1 + a^{1/2}p^{1/2})$
 (D) $\theta = 2ap/(1 + ap)$

7.

能在毛细管中产生凝聚现象的物质是由于该物质的液体在毛细管中形成:

- (1) 凸面 (2) 凹面 (3) 平面

其在毛细管内液面上的饱和蒸气压 p :

- (4) 大于平面的 (5) 等于平面的 (6) 小于平面的

正确的答案是:

- (A) (2) (4)
 (B) (1) (5)
 (C) (3) (6)
 (D) (2) (6)

8.

p^\ominus , 100°C 下, $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$ 与 100°C 大热源接触, 使水在真空容器中汽化为 101.325 kPa 的 $\text{H}_2\text{O(g)}$, 设此过程的功为 W , 吸热为 Q , 终态压力为 p , 体积为 V , 用它们分别表示 ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF , 下列答案哪个是正确的?

	ΔU	ΔH	ΔS	ΔF	ΔG
(A)	Q	$Q+pV$	$(Q+pV)/373\text{ K}$	$-pV$	0
(B)	$Q-pV$	Q	$Q/373\text{ K}$	$-pV$	0
(C)	$Q-pV$	Q	$Q/100\text{ K}$	0	$-pV$
(D)	Q	$Q-pV$	$(Q-pV)/100\text{ K}$	0	pV

9.

单原子分子 A, B 间发生反应, 若忽略振动基态能量之差, 则实验活化能 E_a , 临界能 E_c , 势垒 E_b 间存在关系为:

- (A) $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT = E_b + \frac{1}{2}RT$ (B) $E_a = E_b + \frac{1}{2}RT = E_c + RT$
 (C) $E_a = E_c - \frac{1}{2}RT = E_b - \frac{1}{2}RT$ (D) $E_a = E_b + RT = E_c + RT$

10.

298 K 时两个级数相同的反应 I、II, 活化能 $E_I = E_{II}$, 若速率常数 $k_I = 10k_{II}$, 则两反应之活化熵相差:

- (A) $0.6\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (B) $10\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $19\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (D) $190\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

二、简答题 30 分 (每题 6 分)

11. 写出物理化学中常用的三个以 $\ln(A_2/A_1) = \frac{B}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$ 形式体现的公式, 指出每个公式中 A、B 的物理意义。
12. 请写出三种获得低温的热力学方法, 简单比较它们的优缺点。
13. 电导, 电导率, 摩尔电导率三者之间有何联系? 各自的单位是什么?
14. 写出三种常见的亚稳状态。研究基本粒子采用的“气泡室”是根据哪种亚稳态的原理制成的?
15. 用调节化学势的方法定性描述稀溶液的沸点上升、凝固点下降、渗透压三种依数性质 (可借助图形描述)。

三、计算题 (共 4 题 65 分)

16. (15 分)

(1) 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡结果如下:

T/K	总压 p/kPa	物质的量分数 $x(\text{CO}_2)$
1073	260.40	26.45%
1173	233.10	6.92%

(2) $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

计算 1173 K 时, 反应 (2) 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 及 $\Delta_r S_m^\theta$ 。

反应 (2) 的 $K_p^\theta(2) = 1.25 \times 10^{-16}$,

已知 1173 K 时碳的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta = -390.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

17. (20 分)

将含有 5g 未被氧化的血红蛋白 (Hb, $M=64,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 溶液 100 cm^3 放入一绝热量热仪中。当充入足够的氧后血红蛋白变成饱和的氧络血红蛋白, 并测得体系温度升高 0.031°C 。已知每摩尔血红蛋白含 4mol 氧, 溶液的热容为 $4.18 \text{ J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(1) 每摩尔氧的络合焓变为多少? 反应的熵是减少或增加?

(2) 设在肺部的呼吸作用中, 吸入的氧气与肺脏血液中的血红蛋白反应时, 对 Hb 及 O_2 均为一级。为保护肺脏血液中血红蛋白的正常浓度为 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 则肺脏血液中氧的浓度必须保持为 $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。已知上述反应在体温下的速率系数 $k=2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 试计算:

a、在肺脏的血液中, 正常情况下氧络血红蛋白的生成速率及氧的消耗速率各为多大?

b、在海拔 5000m 的高山上, 人体血液中氧络血红蛋白的生成速率与正常情况下氧络血红蛋白的生成速率之比是多少? 设高山上与海平面的温度相同, 人体血液中血红蛋白的浓度也相同。

18. (15 分)

氡气是镭衰变的产物, 镭的半衰期为 1620 年。氡本身也具有很强的放射性(半衰期为 3.82 天), 人吸入氡气, 可能引起肺癌。如果空气中所能允许的氡气最大的体积百分浓度是 7×10^{-11} ppm (百万分率), 一间含有 20×10^{-11} ppm 氡气的封闭房间, 在氡气的含量降到安全数值之前, 已经搁置了多长时间? 计算一间 20°C , 30m^3 的房间内, 10^6 公斤的镭要放置多长时间才会形成危害? (提示: 所需时间比氡气的半衰期小)。

19. (15 分)

用 Pt 做电极电解 SnCl_2 水溶液, 在阴极上因 H_2 有超电势故只析出 Sn(s) , 在阳极上析出 O_2 , 已知 $\alpha_{\text{Sn}^{2+}} = 0.10$, $\alpha_{\text{H}^+} = 0.010$, 氧在阳极上析出的超电势为 0.500V ,

已知: $\phi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.140\text{V}$, $\phi^\theta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应, 计算实际分解电压

(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为 0.500V , 试问要使 $\alpha_{\text{Sn}^{2+}}$ 降至何值时, 才开始析出氢气?

四、问答题 (共 2 题 35 分)

20. (15 分)

对 FeO-MnO 二组分体系, 已知 FeO 和 MnO 的熔点分别为 1370°C 和 1785°C , 在 1430°C , 分别含有 30% 和 60% 的 MnO (质量) 的二固体溶液相发生转熔变化, 其平衡的液相组成为 15% 的 MnO 。在 1200°C 时, 二固熔体的组成为 26% 和 64% 的 MnO , 试依据上述数据

(1) 绘制 FeO-MnO 二元相图;

(2) 指出各相平衡区的相态;

(3) 画出 28% MnO 的二组分系由 1600°C 缓慢冷却至 1200°C 的步冷曲线和路径的相变化。

21. (20 分)

硝酰胺 NO_2NH_2 在缓冲介质(水溶液)中缓慢分解, $\text{NO}_2\text{NH}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O(g)} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 实验找到如下规律:

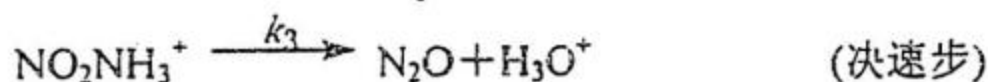
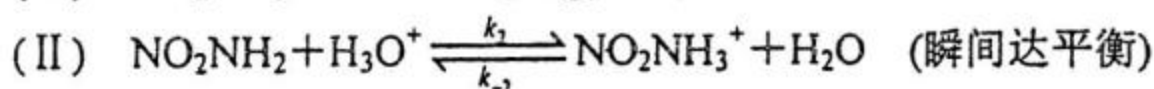
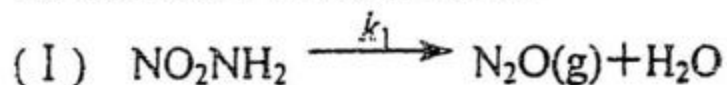
(a) 恒温下, 在硝酰胺溶液上部固定体积中, 用测定 N_2O 气体的分压 p 来研究分解反应, 据 $p \sim t$ 曲线可得:

$$\lg \frac{p_\infty}{p_\infty - p} = k't \quad (1)$$

(b) 改变缓冲介质, 使在不同的 pH 下进行实验, 作 $\lg t_{\frac{1}{2}} \sim \text{pH}$ 图, 得一直线, 其斜率为 -1, 截距为 $\lg(0.693/k)$, 请回答下列问题:

(A) 写出该反应的速率公式, 并说明为什么?

(B) 有人提出如下两种反应历程:



你认为上述反应历程是否与事实相符, 为什么?

(C) 请你提出认为比较合理的反应历程假设, 并求其速率方程。