

厦门大学 2008 年招收攻读硕士学位研究生 入学 考 试 试 题

科目代码: 826

科目名称: 物理化学

招生专业: 化学系、化工系各专业

考生须知: 全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。

一、选择题 (共 8 题 16 分)

1. CH_3D 中的残余熵 S_0 为:(A) $R \ln 2$ (B) $(1/2) R \ln 2$ (C) $(1/3) R \ln 2$ (D) $R \ln 4$

2. 已知 373.15 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 133.32 kPa, 另一液体 B 可与 A 构成理想液体混合物。当 A 在溶液中的物质的量分数为 1/2 时, A 在气相中的物质质量分数为 2/3 时, 则在 373.15 K 时, 液体 B 的饱和蒸气压应为:

(A) 66.66 kPa

(B) 88.88 kPa

(C) 133.32 kPa

(D) 266.64 kPa

3. 电动势不能用伏特计测量, 而要用对消法, 这是因为:

(A) 伏特计使用不方便

(B) 伏特计不精确

(C) 伏特计本身电阻太大

(D) 伏特计只能测出端电压, 不能满足电池的可逆工作条件

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 H_2S , 则其胶团结构式是:

(A) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (r-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot x\text{HS}^-$ (B) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (r-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$ (C) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (r-x)\text{HS}^-]^{x+} \cdot \text{HS}^-$ (D) $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (r-x)\text{H}^+]^{x+} \cdot x\text{H}^+$

5. (1) 理想气体与温度为 T 的大热源接触作等温膨胀, 吸热 Q , 所作的功是变到相同终态的最大功的 20%, 则体系的熵变为: C

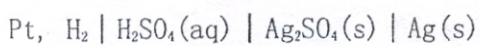
- (A) Q/T
- (B) 0
- (C) $5Q/T$
- (D) $-Q/T$

$Q_R = -W_{max} = 5Q$
 $\Delta G = \frac{Q_R}{T} = \frac{5Q}{T}$

- (2) 体系经历一个不可逆循环后 C
- (A) 体系的熵增加 不变
 - (B) 体系吸热大于对作作的功
 - (C) 环境的熵一定增力
 - (D) 环境的内能减少

$\Delta G_{cyc} = \Delta G_{sys} + \Delta G_{sur}$
 $= \Delta G_{sur} > 0$

6. 已知 298 K 时, $(Ag^+, Ag) = 0.799$ V, 下列电池的 E^\ominus 为 0.627 V.



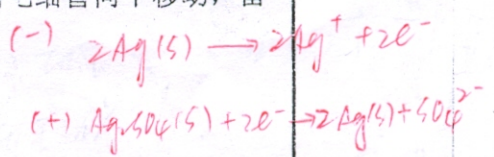
则 Ag_2SO_4 的活度积为: D

- (A) 3.8×10^{-17}
- (B) 1.2×10^{-3}
- (C) 2.98×10^{-3}
- (D) 1.52×10^{-6}

$E^\ominus = \phi^\ominus(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp}^\ominus(Ag_2SO_4)$
 $E^\ominus = \phi^\ominus(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}^\ominus(Ag_2SO_4)$
 $Ag_2SO_4(s) \rightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}$
 $Ag(s) | Ag^+ (SO_4^{2-}) | Ag_2SO_4(s) | Ag(s)$

7. 将一毛细管端插入水中, 毛细管中水面上升 5 cm, 若将毛细管向下移动, 留了 3 cm 在水面, 试问水在毛细管上端的行为是: C

- (A) 水从毛细管上端溢出
- (B) 毛细管上端水面呈凸形弯月面
- (C) 毛细管上端水面呈凹形弯月面
- (D) 毛细管上端水面呈水平面



8. 已知二级反应半衰期 t 为 $1/(k_2 C_0)$, 则反应掉 1/4 所需时间 t 应为: B

- (A) $2/(k_2 C_0)$
- (B) $1/(3k_2 C_0)$
- (C) $3/(k_2 C_0)$
- (D) $4/(k_2 C_0)$

$t = \frac{1}{k_2 C_0}$
 $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$
 $\frac{1}{3C_0} = k_2 t \Rightarrow t = \frac{1}{3k_2 C_0}$

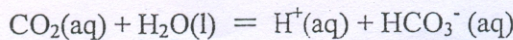
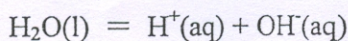
$\frac{y}{1-y} = k_2 a t$
 $t = \frac{y}{(1-y) k_2 a} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{2}{3} k_2 C_0} = \frac{1}{2k_2 C_0}$

根据物料守恒: $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-) + m(\text{HCO}_3^-)$ (1)

二、计算题: (共5题 84分)

9. (15分)

蒸馏水放在开口容器中, CO_2 气溶入水中将改变水的 pH 值, 使其偏离 7, 试计算在 25°C 空气中, $p(\text{CO}_2) = 4 \times 10^{-3} \times 101325 \text{ Pa}$ 时, 该蒸馏水的 pH 值。已知 25°C, CO_2 的压力为 101325 Pa 时, 100 g 水中含 $1.45 \times 10^{-3} \text{ g}$ 分子状态的 CO_2 , 水溶液中存在两个平衡 (溶液可视为理想稀溶液):



纯水的离子积常数 $K_w = 10^{-14}$ 。又已知:

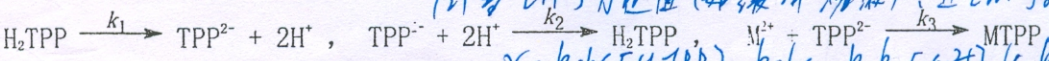
	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{CO}_2(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-237.178	-586.848	-386.02

10. (15分)

电镀在电镀行业中占有非常重要的地位, 某厂的电镀溶液具体成分为每 0.5Kg 镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 135g, 溶液中还含有 Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl 等物质, 溶液的 pH=7, 镀镍阳极为纯镍板, 已知氢气在 Ni 上的超电势为 0.42V, 氧气在 Ni 上的超电势为 0.10V。Na⁺、Mg²⁺ 还原的标准电极电势分别为 -2.714V 和 -2.363V, Ni²⁺ 还原的标准电极电势是 -0.250V。氧气、氯气在阳极反应的标准电极电势分别为 1.229V 和 1.359V。请通过计算指出在阴极和阳极上首先析出 (或溶解) 的可能是哪些物质?

11. (15分)

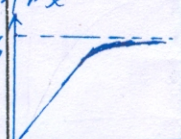
今研究金属离子 M^{2+} 与四苯基卟啉 (H_2TTP) 在水溶液中生成金属卟啉的动力学, 根据实验事实, 拟定了如下反应机理:



- 请得出 MTTP 生成反应的速率方程;
- 在什么条件下该反应对 H_2TTP 为一级?
- 当 $[\text{M}^{2+}]_0 \gg [\text{H}_2\text{TTP}]_0$ 时, 表现速率常数与 $[\text{M}^{2+}]_0$ 具有什么样的图形 (定性)?

12. (15分)

现考虑组成蛋的卵白蛋白的热变作用。在与海平面同一水平处煮蛋需 10 min, 而在 2.213 km 山顶上的沸水中煮蛋到同样程度需要 17 min。设空气平均摩尔质量



设山顶上的沸点为 T, 根据 Clausius-Clapeyron 方程和 Arrhenius 方程, 求 E_a 。

4) 为 $28.8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 空气压力服从公式 $p = p_0 \exp(-\bar{M}gh/RT)$, 气体从海平面到山顶均为 293.3 K , 水的正常蒸发热为 $2.278 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 求卵白蛋白热变反应的活化能。

13. (24分) (1) 天然铀矿中, $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 139 : 1$, 已知 ^{238}U 蜕变化学反应速率常数 $k_1 = 1.52 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, ^{235}U 的 $k_2 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, 请计算在 $2 \times 10^9 \text{ a}$ 以前, 在铀矿中 $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U}$ 为多少? (a 代表年)

(2) 根据气体分子运动论, 一种气体通过一个窗口 (或多孔板) 的扩散速率与 $(RT/M)^{1/2}$ 成正比 (式中 T 为热力学温度, M 为摩尔分子量)。天然铀矿中含 0.7% (摩尔分数) 的 ^{235}U , 其余为 ^{238}U , 分离这两种同位素的方法首先是制成 UF_6 。

(a) $^{238}\text{UF}_6$ 和 $^{235}\text{UF}_6$ 气体的相对扩散速率为多少?

(b) 假若 UF_6 的蒸汽是通过在 40°C 时加热固体 UF_6 生成的, 那么该温度下 UF_6 的蒸汽压是多少? (已知: UF_6 在 56°C 时升华, 其升华热为 $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

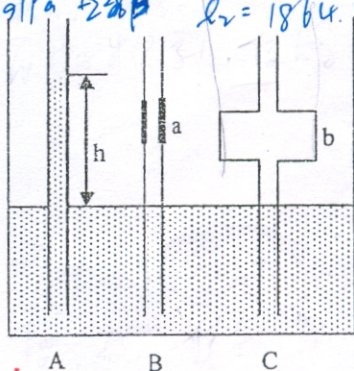
(3) $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb}$ 的自然衰变链由某些 α 和 β 衰变组成, 其中, 前二步衰变产物分别是 $^{234}_{90}\text{Th}$ 和 $^{234}_{91}\text{Pa}$ 。请写出二步衰变的方程式并计算每个核衰变过程放出的能量。

已知 $^{238}\text{U} = 238.05079 \text{ u}$, $^{234}\text{Th} = 234.04360 \text{ u}$, $^{234}\text{Pa} = 234.04332 \text{ u}$, $^4\text{He} = 4.00260 \text{ u}$ ($1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$)

三、问答题 (共 5 题 50 分)

14. (8 分): 在右图中 A、B、C 为内径相同的玻璃毛细管, 均插入同一水中, A 管中液面升高为 h , 若在 B 管的某一高度处 a 的内壁涂以石蜡, 问液面是否会改变?

在 C 管中有一扩大部分 b, 其液面升高值有否改变? (简单说明原因)



15. (8 分) 设计可逆过程求熵变

$1 \text{ mol } 100^\circ \text{C}, 101.325 \text{ kPa}$ 的液态水向真空汽化, 全部变为 $100^\circ \text{C}, 101.325 \text{ kPa}$ 的水蒸气。设水蒸气视为理想气体。求 $\Delta_{\text{vap}}S_{\text{总}}$, $\Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}}$; 两者是否均可用于判断这一过程的方向? 为什么?

设计可逆过程: $\text{H}_2\text{O}(l) \xrightarrow{100^\circ \text{C}, p_0} \text{H}_2\text{O}(g)$

$\Delta_{\text{vap}}G_{\text{总}} = \Delta_{\text{vap}}G_{\text{环}} + \Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}} = nR = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

因为此过程不是恒压过程, 所以 $\Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}}$ 不可用于判断这一过程的方向, 而 $\Delta_{\text{vap}}G_{\text{总}}$ 可以。

16、(9分)

在恒温恒压下，从纯水中取出 1 mol 纯溶剂(l) (蒸气压为 p_i^*) 加入大量的、溶剂摩尔分数为 x_1 的溶液中 (溶剂蒸气压为 p_i)。

(1) 设蒸气为理想气体，溶剂遵守拉乌尔定律，计算该 1 mol 纯水(l)的 ΔG_m (以 x_1 表示)；
 $\Delta G_m = \mu(l) - \mu^*(l) = \mu^*(l) + RT \ln x_1 - \mu^*(l) = RT \ln x_1$

(2) 设蒸气不是理想气体，但溶剂仍遵守拉乌尔定律，结果是否相同？

(3) 若蒸气是理想气体，但溶剂不严格遵守拉乌尔定律， ΔG_m 又如何表示？
 $\Delta G_m = RT \ln a_1 = RT \ln(p_i/p_i^*)$

17 (10分)

以银为电极，当通电于 AgCN 和 KCN 的混合溶液时，银在阴极上沉积，而阳极发生金属银失去电子进入溶液。实验发现，每通过 1.00 mol 电子电量，阴极区失去 1.40 mol 的 Ag^+ 和 0.8 mol 的 CN^- ，增加了 0.6 mol 的 K^+ ，试求出银氰络离子的组成和正、负离子的迁移数。
 ① 相伴: $f = c - \sum \nu_i$, $f^* = c + 1 - \sum \nu_i$

18 (15分)

(1) 有一个含有 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的水溶液系统，试求该系统的组分数。在 T 、 p 一定时，此系统最多能有几相平衡共存？
 $G = 5, R = 0, P = 1, C = 4$
 $f = C - P = 4 - 1 = 3$

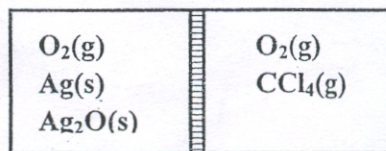


图 1

(2) 有一长方形样品池 (图 1)，中间用一块只允许 O_2 通过的半透膜将样品池隔开，半透膜的左边放置 $O_2(g)$ 、 $Ag(s)$ 、 $Ag_2O(s)$ ，而右边放置 $O_2(g)$ 、 $CCl_4(g)$ ，试求该系统的组分数、相数和自由度数。
 $G = 4, R = 1, P = 0, C = 3$
 $f = C - P = 3 - 0 = 3$

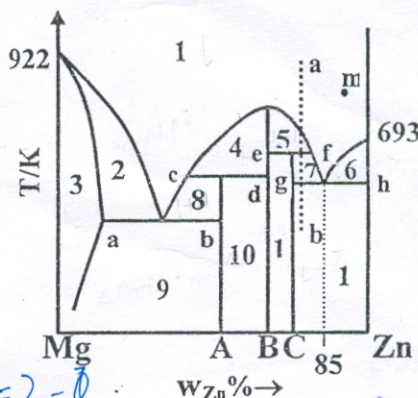


图 2

(3) 请在下列二组分金属等压固液 T-w 图

(图 2) 上完成下列几点：

(i) 写出各相区的相态和自由度；

(ii) 写出所有三相线上的相平衡关系式；

(iii) 绘制指定点 (a→b) 的步冷曲线，并指出步冷曲线上各段的自由度。

(iv) 今有 1 kg 含有 90% 的 Zn (均为质量百分数) 的液体混合物 (图中的 m 点)。

试问冷却时，最多可得多少克纯 Zn(s)。

(i) 1- 溶液 $f^* = 2$

2- 固溶体 + 溶液 $f^* = 1$

3- 固溶体 $f^* = 2$

4- $L + G(B)$ $f^* = 1$

5- $G(B) + L$ $f^* = 1$

6- $L + G(Zn)$ $f^* = 1$

7- $G(L) + L$ $f^* = 1$

8- $L + G(A)$ $f^* = 1$

9- $G_2 + G(A)$ $f^* = 1$

第 5 页 共 5 页

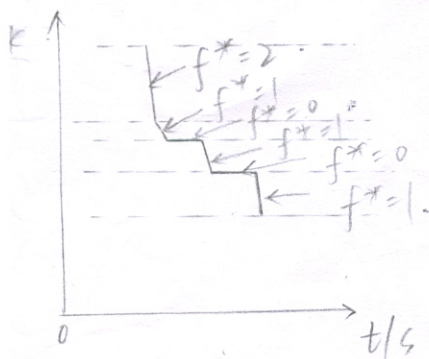
10- $G(A) + G(B)$ $f^* = 1$

$m \cdot (100 - 90) = (1000 - m) \cdot (190 - 85)$
 $m = 333.39g$

配离子组成为 $[Ag_n(CN)_m]^{x-}$ ，通电时，这配离子迁向阳极，通电 1 mol 时，
1 mol Ag^+ 在阴极还原，有 $(1.4 - 1.0)$ mol 的 Ag^+ 迁向阳极，所以 $m/n = 0.8/0.4 = 2$ 。

配离子组成为 $[Ag(CN)_2]^-$ 。

$$t_{(K^+)} = \frac{0.6 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0.6, \quad t_{[Ag(CN)_2]^-} = 1 - 0.6 = 0.4.$$



A)

~~$Ag^+ + Zn$~~

~~Zn~~ 溶解 (1)

~~$Ag^+ + Zn$~~ 溶解

~~$Ag^+ + Zn$~~

~~$Ag^+ + Zn$~~ $\rightleftharpoons Ag(l) + Ag(Zn)$