

兰州大学一九九九年招收攻读硕士学位研究生考试试题

无机及分析化学

一、填空(共 14 分)

1. 目前总共发现的非金属元素共_____个;至少写出其中 18 个元素的元素符号, 它们是_____。
2. 过渡金属中原子半径最小的是_____,熔点最高的是_____,硬度最大的是_____,导电能力最强的是_____,比重最大的是_____。
3. 原子序数为 25 的某元素在周期表中位于_____族,描述该元素最外层电子运动状态的 4 个量子数是_____次外层最大和最小角量子数取值轨道上电子感受到的有效核电荷分别是_____和_____。
4. 某反应正反应的活化能为 $180\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,逆反应的活化能为 $21\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应的反应热 ΔH 在同条件下其值为_____,当升高温度时化学反应速度与化学平衡的变化分别是_____和_____,某一催化剂使逆反应的活化能降低为 $15\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则正反应的速度常数是原速度常数的_____。
5. 已知水溶液中 H_2CO_3 的 $K_{a1}=4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}=4.7 \times 10^{-11}$,求反应 $3\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 的平衡常数为_____,近似计算 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaHCO}_3$ 溶液的 pH 值为_____。

二、按序成对比较下列物质指定性质的高低大小,强弱(用 $>$ 、 $<$ 号表示),(共 16 分)

1. 原子半径 T_m () Yb () Lu

2. 第一电离势 C () N () O

3. 第一电子亲和势 P () S () Ar

4. 电负性 Cl () Br () As

5. 键长 O_2^+ () O_2^- () O_2

6. 键能 CO () N_2 () O_2

7. 键角 $\left(\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{array} \right) \angle HCH$ () $\left(\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{array} \right) \angle HCO$ () $\left(\begin{array}{c} Cl \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ Cl \end{array} \right) \angle ClCCl$

8. 键级 P_4 () NO_3^- () CO_2

9. 键点 BF_3 () BCl_3 () BI_3

10. 熔点 SiO_2 () PCl_5 () PCl_3

11. 热稳定性 $ZnCO_3$ () $CaCO_3$ () $FeCO_3$

12. 酸性 H_3AlO_3 () H_3GaO_3 () $HBFe_4$

13. 水解程度 NaF () $NaCl$ () Na_2S

14. 风化性 H_2SO_4 () $HClO_2$ () $HClO_3$

15. 配合物的稳定性 HgI_4^{2-} () $Cu(NH_3)_4^{2+}$ () $Cu(en)_2^{2+}$

16. 分裂能 FeF_6^{3-} () $Fe(CN)_6^{3-}$ () $Fe(CN)_6^{4-}$

三、回答问题(共 20 分)

1. 第 2 周期同核双原子分子中哪些呈现顺磁性,为什么?

2. 试比较 NO_2 、 NO_2^+ 、 SO_2 、 NH_3 中键角大小,并用杂化轨道理论解释之。
3. 水氯硼钙石 $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是由聚硼阴离子为结构单元连结成三维骨架, Ca^{2+} 、 Cl^- 、 H_2O 等离子和分子占据骨架空穴,画出该结构单元的结构示意图,分析硼原子所形成的杂化轨道。
4. 设计一分离 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 La^{3+} 的方案,并简要说明之(或用方程式表示)。
5. 可能含有 SnCl_2 、 SnCl_4 、 PbCl_2 、 PbSO_4 等化合物的一瓶白色固体,试从下列实验现象判断哪些物质确实存在,并写出有关方程式。

(1) 白色固体加入水中得一悬浊液 A 和不溶性固体 B。

(2) A 加入少量盐酸则变清,滴加 I_2 — KI —淀粉溶液可褪色。

(3) B 可溶于盐酸,通入 H_2S 得黑色沉淀,此沉淀与 H_2O_2 反应后又生成白色沉淀。

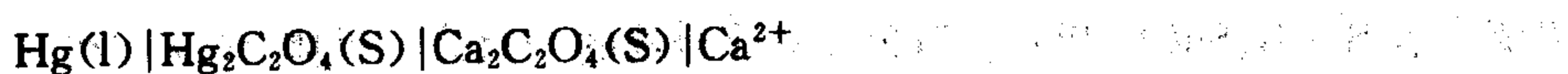
四、计算题(共 15 分)

1. 已知反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta G^\circ = -125\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 试求该反应在 298K 时的平衡常数 K° , K_p , K_c 。

2. 10ml $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液与 1ml $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液混和,问此混和溶液需含 NH_3 浓度多大,才能防止 AgCl 沉淀产生, $K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.6 \times 10^7$, $K_{\text{spAgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$ 。

3. 已知 $K_{sp} \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2.0 \times 10^{-13}$ $K_{sp} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 4.0 \times 10^{-9}$ $\varphi^\ominus \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg} = 0.851\text{V}$,

计算如下电极的 φ^\ominus



五、下列各题有一个或多个答案是正确的,请将正确答案字母填在括号内(共 12 分)。

1. 欲配制 pH9.0 的缓冲溶液,应选用的物质为()

A. 甲酸($K_a = 1.0 \times 10^{-4}$)及其盐 B. HAC—NaAc($K_{a\text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5}$)

C. $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ ($K_{b\text{NH}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$) D. 六次甲基四胺($K_b = 1.4 \times 10^{-9}$)

2. 在 EDTA 络合滴定中,金属离子指示剂(In)的应用条件是()

A. In 与 MIn 应有显著不同的颜色

B. In 与 MIn 应都能溶于水

C. MIn 应有足够的稳定性,且 $K'_{\text{MIn}} > K'_{\text{My}}$ (y 为 EDTA)

D. MIn 应有足够的稳定性,且 $K'_{\text{MIn}} < K'_{\text{My}}$

3. 根据电极电位数据,指出下列说法正确的是()

($\varphi^\ominus \text{I}_2/\text{I}^- = 0.54\text{V}$, $\varphi^\ominus \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1.07\text{V}$, $\varphi^\ominus \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1.36\text{V}$, $\varphi^\ominus \text{F}_2/\text{F}^- = 2.78\text{V}$, φ^\ominus

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0.77\text{V}$)

- A. 在卤素离子中,只有 I^- 能被 Fe^{3+} 氧化
- B. 在卤素离子中,除 F^- 外,都能被 Fe^{3+} 氧化
- C. 全部卤离子都能被 Fe^{3+} 氧化
- D. 在卤素中,除 I_2 外,都能被 Fe^{2+} 还原

4. 符合比尔定律的有色溶液稀释时,其最大吸收峰的波长位置()

- A. 向短波方向移动
- B. 向长波方向移动
- C. 不移动,但峰高降低
- D. 不移动,但峰高增大

5. 下面关于相关系数 γ 叙述正确的是()

- A. γ 越接近 1,两个变量间的线性关系越好
- B. 只有当 $\gamma \geq 0.999$ 时,两个变量间才存在线性关系
- C. 只有两个变量间存在线性关系时,才可能存在 γ 。

6. 在螯合物萃取体系中,当水相的 pH 越小时,其萃取效率()

- A. 越高
- B. 取决于萃取剂的浓度
- C. 越低
- D. 取决于萃取常数

六、计算题(共 23 分)

1. 称取混合碱样品(不含相互反应的组分)0.2420 克,溶解后稀释至 50.00ml,将此溶液平均分成两份。一份以甲基橙为指示剂,用 $0.1020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至指示剂变色时,用去 27.70ml,另一份以酚酞为指示剂,滴定至变色时,用去 $0.1020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液 26.95ml,求此混合碱的组成和各组分的百分含量。 $(M_{\text{NaOH}}=40.00, M_{\text{NaHCO}_3}=84.01, M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=106.0)$ 。

2. 在 pH5.5 的缓冲溶液中,以二甲酚橙为指示剂,用 $0.020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 滴定同浓度的 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 混合液中的 Zn^{2+} 。

(1) 不加入掩蔽剂时, Al^{3+} 是否干扰 Zn^{2+} 的测定?

(2) 以磺基水杨酸(H_2L)掩蔽 Al^{3+} , 终点时游离的磺基水杨酸浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能否准确测定 Zn^{2+} ?

(已知 $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$, $\lg K_{\text{AlY}} = 16.1$, $\alpha_{\text{Ac}(\text{L})} = 10^{6.7}$, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 5.5$)

3. 用 CHCl_3 萃取 50ml 水溶液中的 OsO_4 , 欲使其回收率达 99.8%, 试问(1)每次用 5ml CHCl_3 萃取, 需萃取几次?

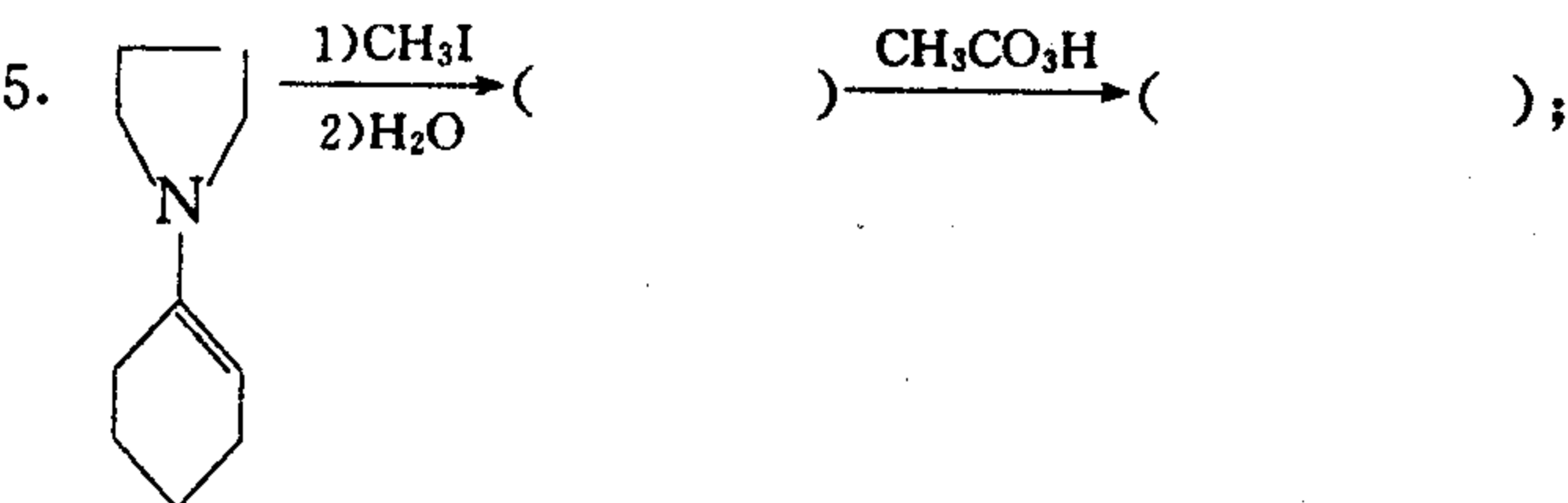
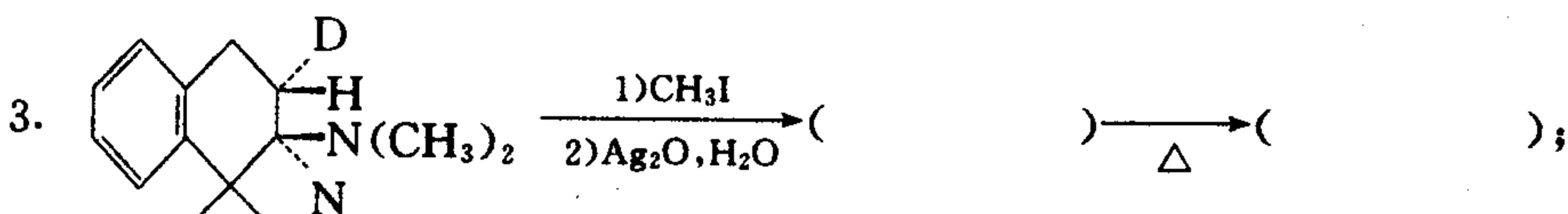
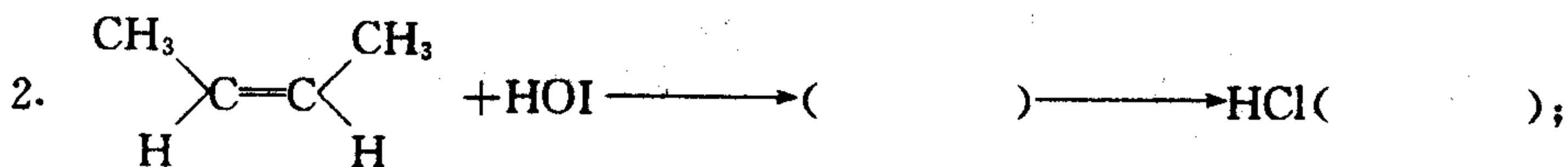
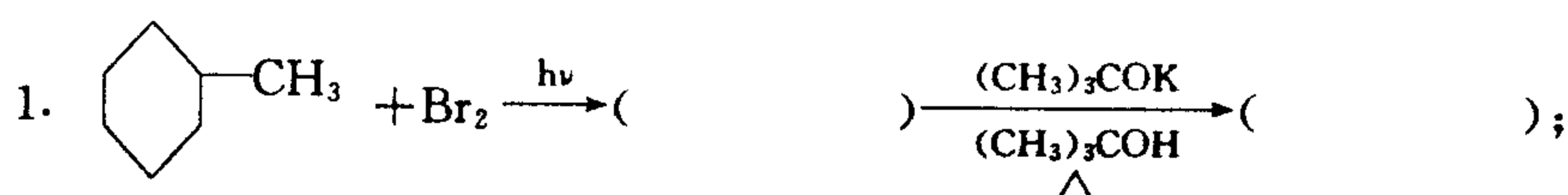
(2) 每次用 10ml CHCl_3 萃取, 需萃取几次?

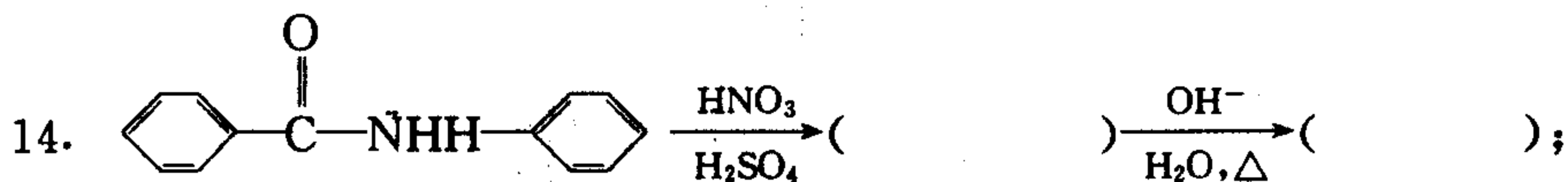
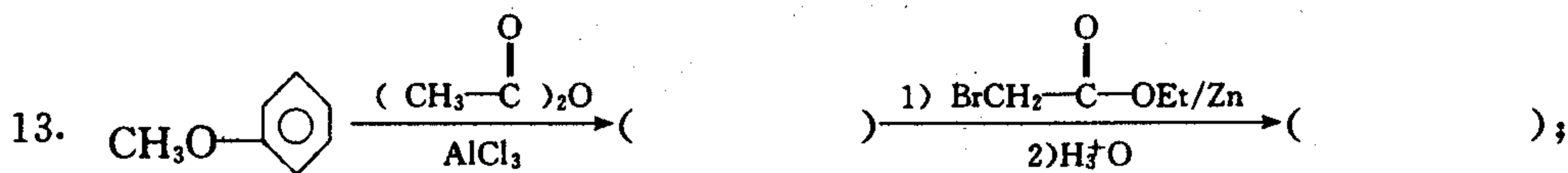
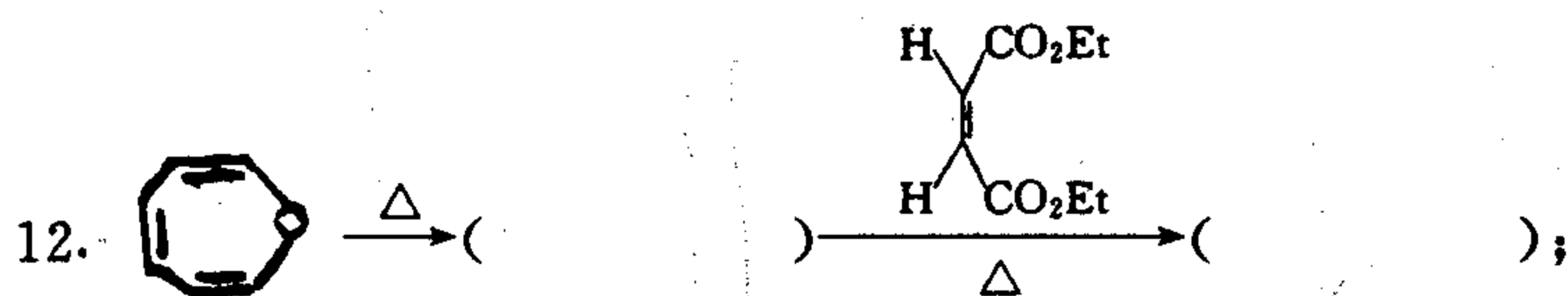
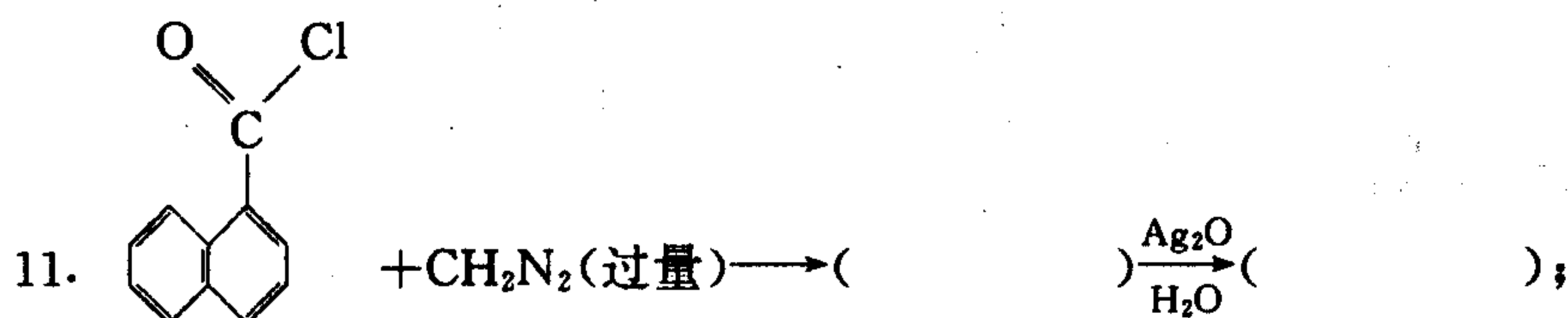
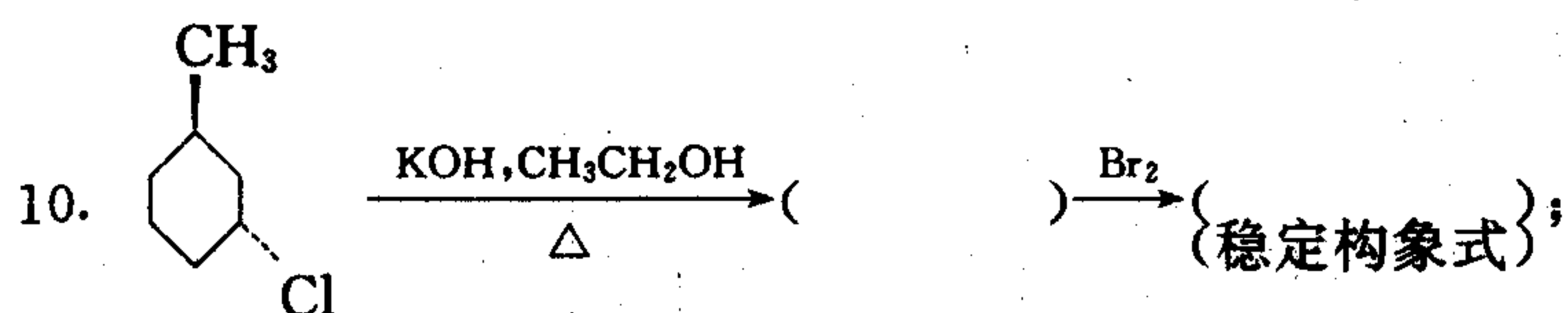
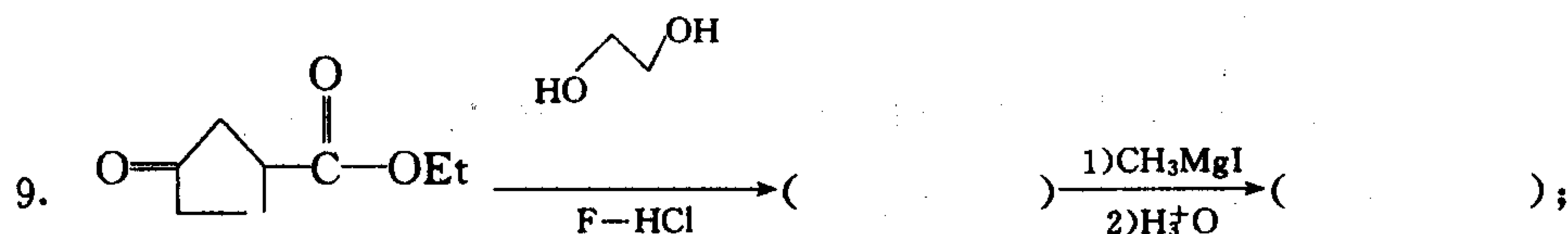
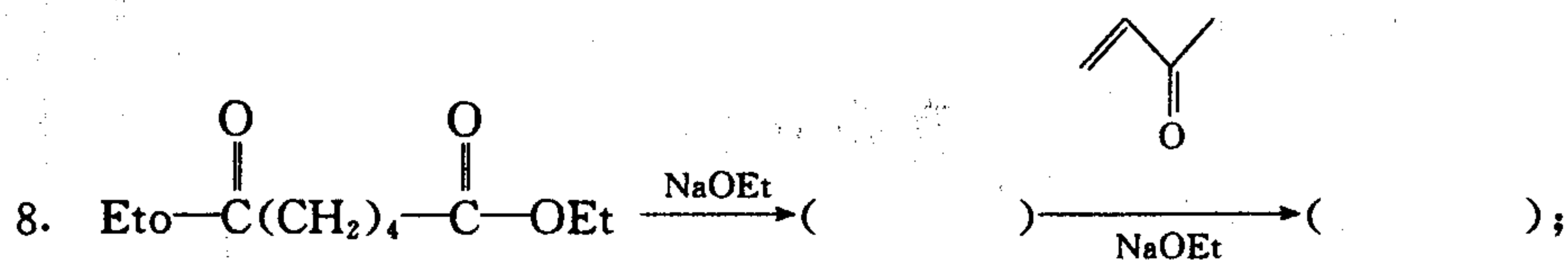
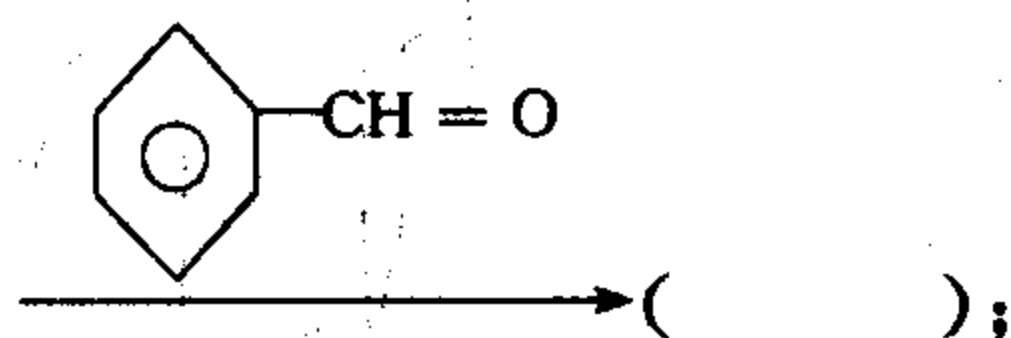
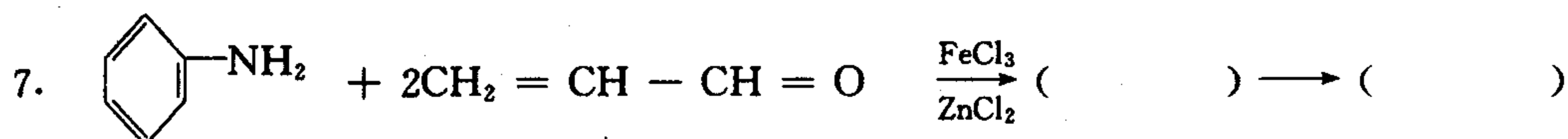
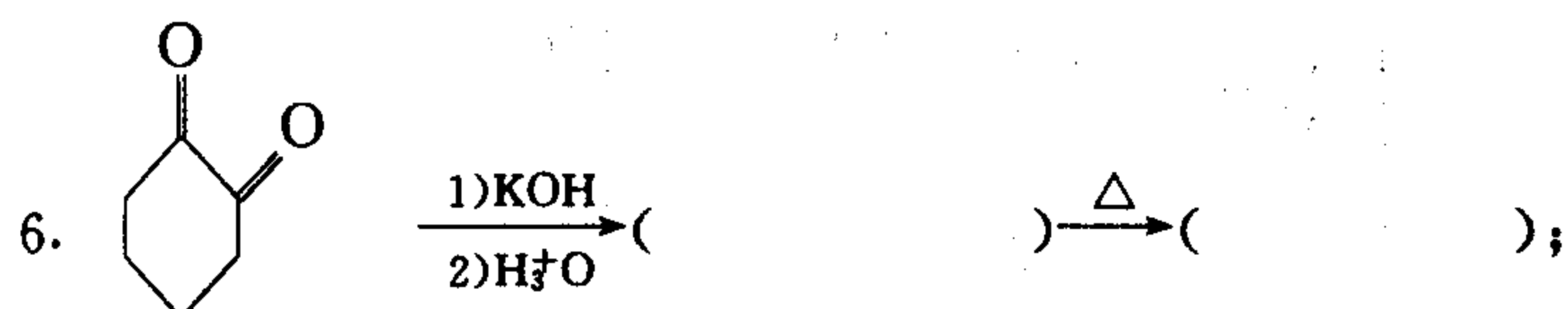
(已知分配比 $D = 19.1$)

4. 在一色谱柱上,已知某组份峰的峰底宽为 40S,保留时间为 400S,计算此色谱柱的理论塔板数。

有机化学

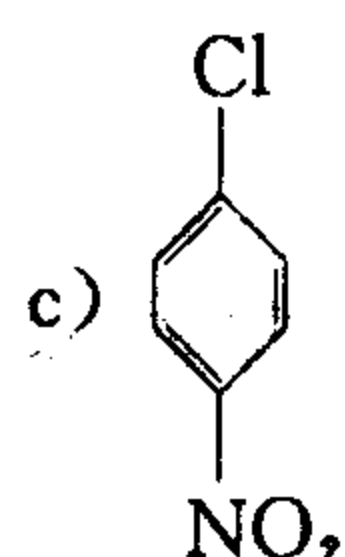
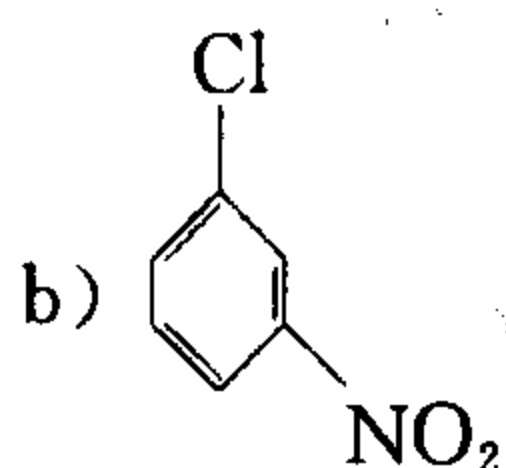
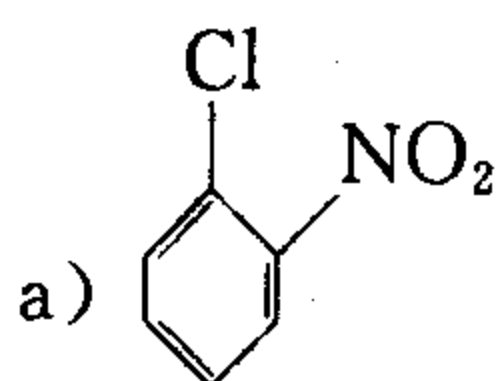
一、完成下列反应式,如有立体异构体,须表明产物的构型。(28%)



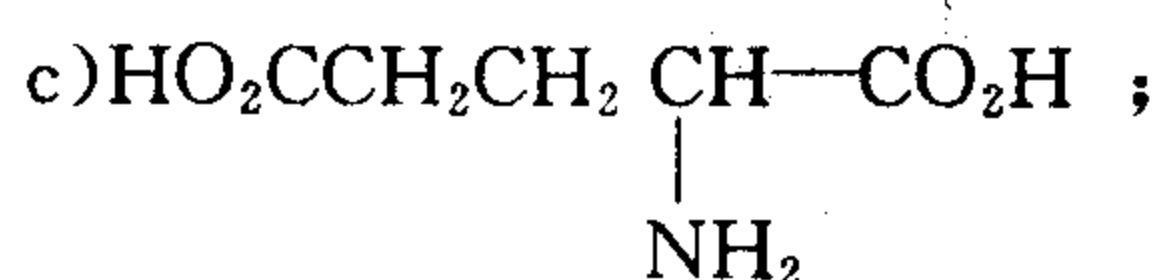
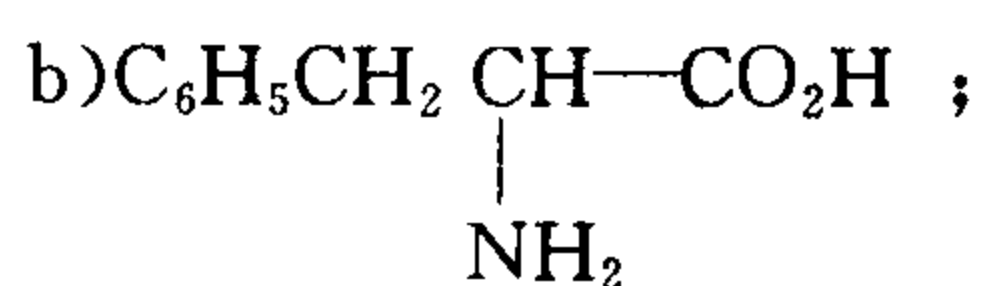
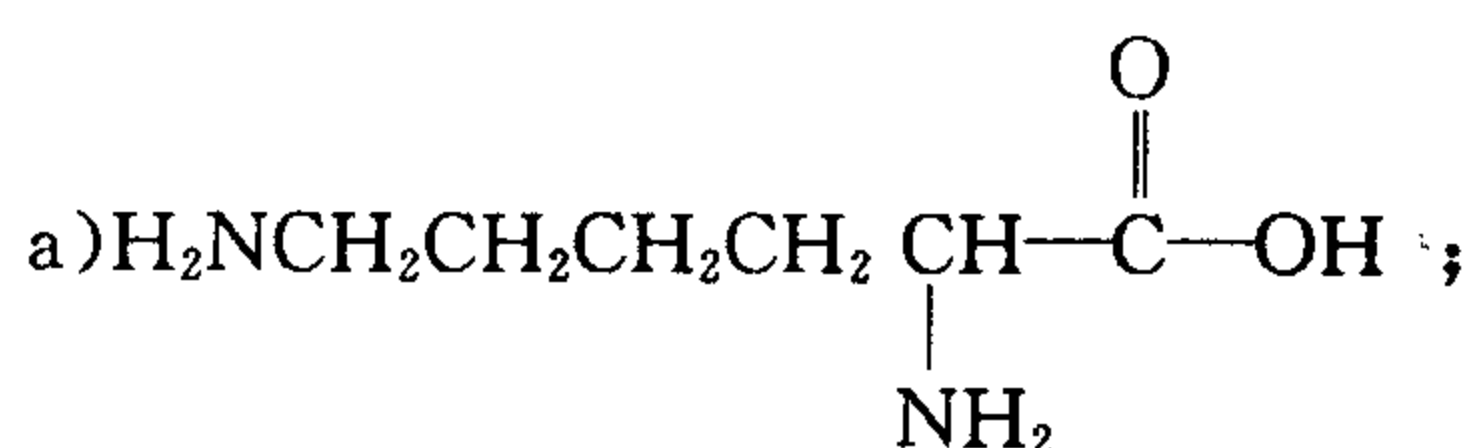


二、按指定要求回答问题,有的题目解答不止一种(12%)

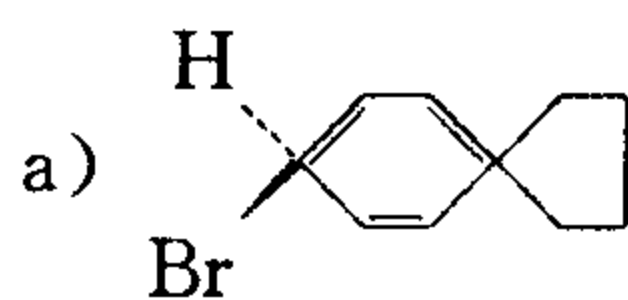
1. 下列化合物极性最大的是()



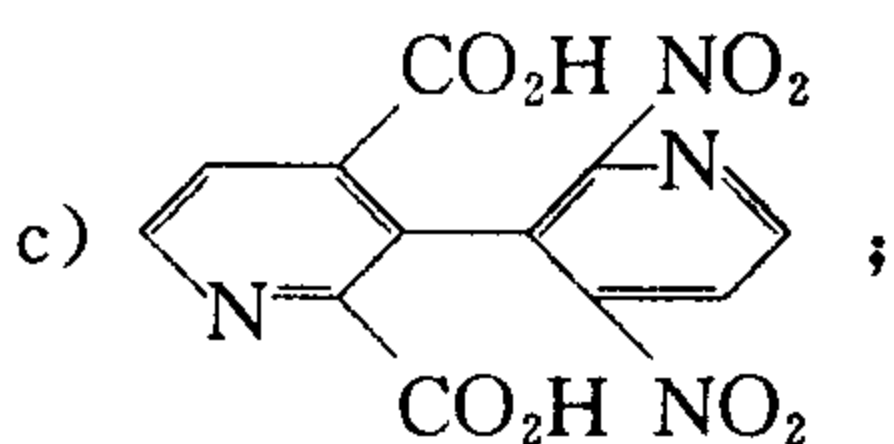
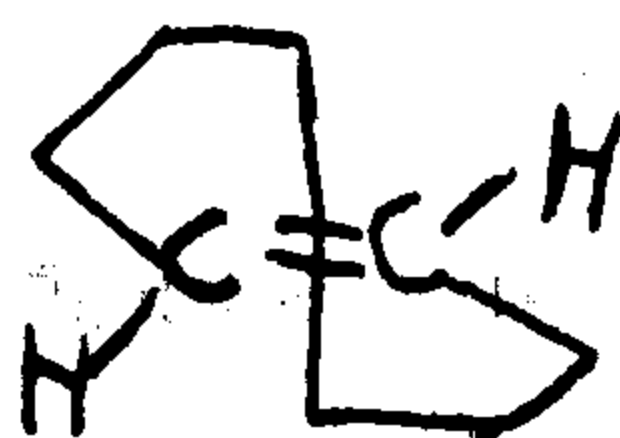
2. 下列氨基酸中等电点最大的是()



3. 下列化合物中,不可拆分为对映体的是()



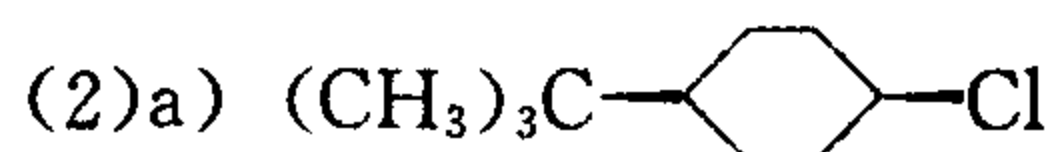
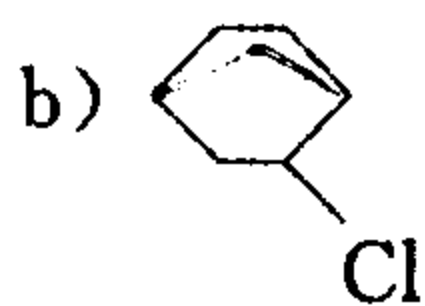
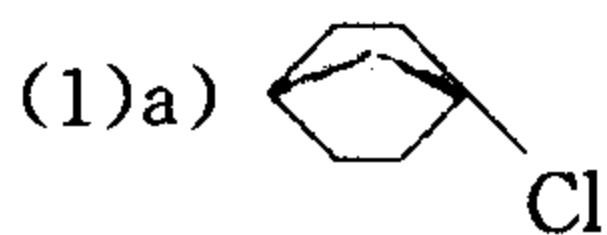
b) ;



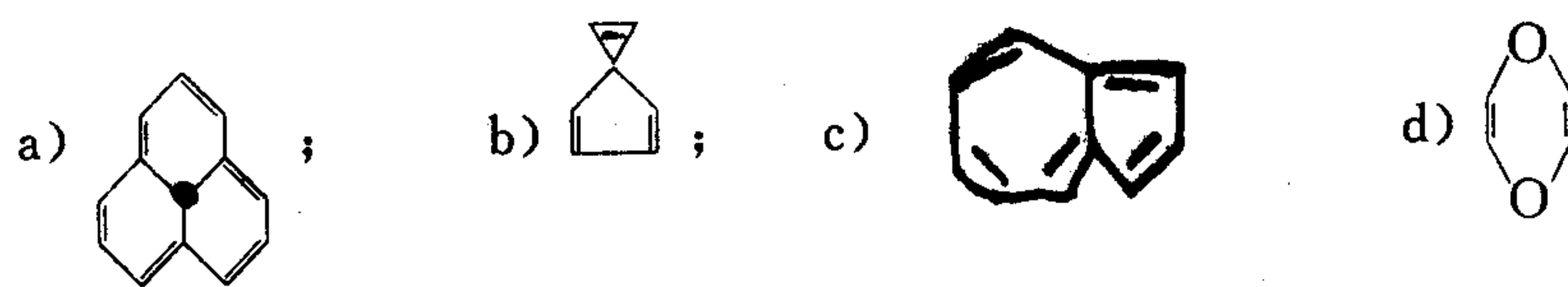
d) ;



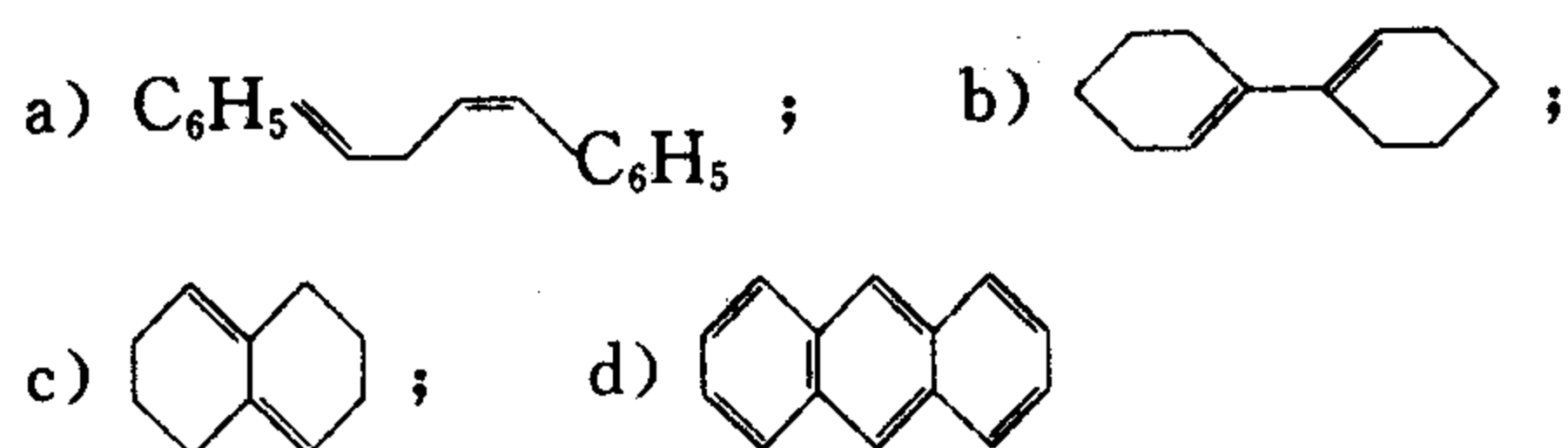
4. 下列两对化合物中,用乙醇钠/乙醇处理,那一个更容易发生 E_2 消除反应



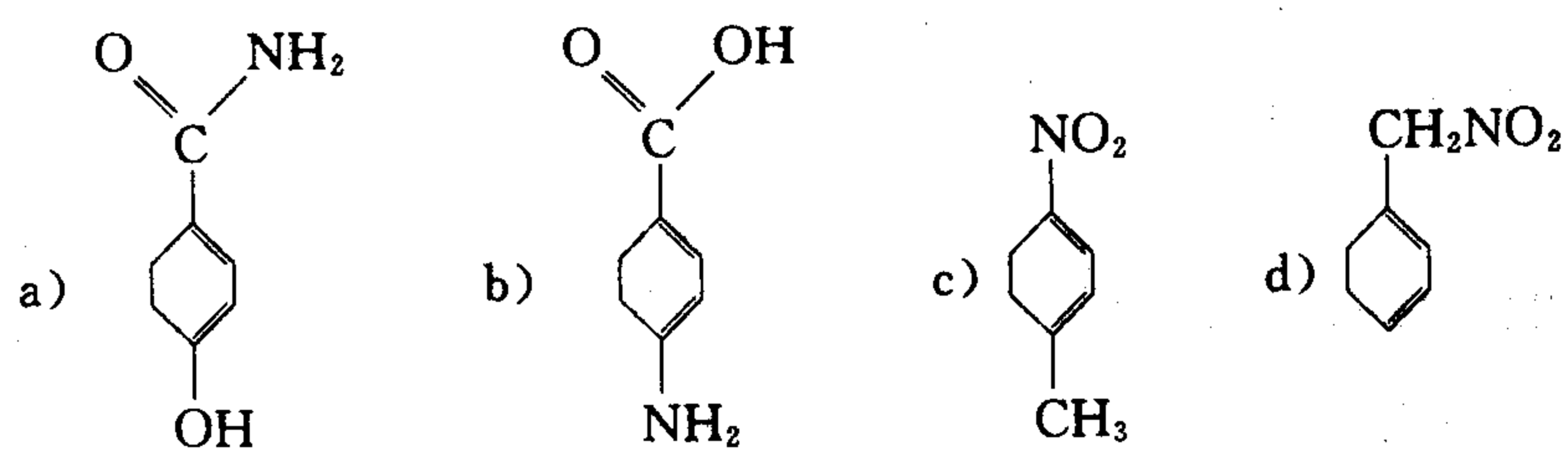
5. 下列化合物中,具有休克尔(Hückel)芳香性的是()



6. 下列化合物能发生 Diels-Alder 反应的是()



7. 下列化合物中,既溶于酸又溶于碱的是()



8. $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2$ 可能的异构体数同是()

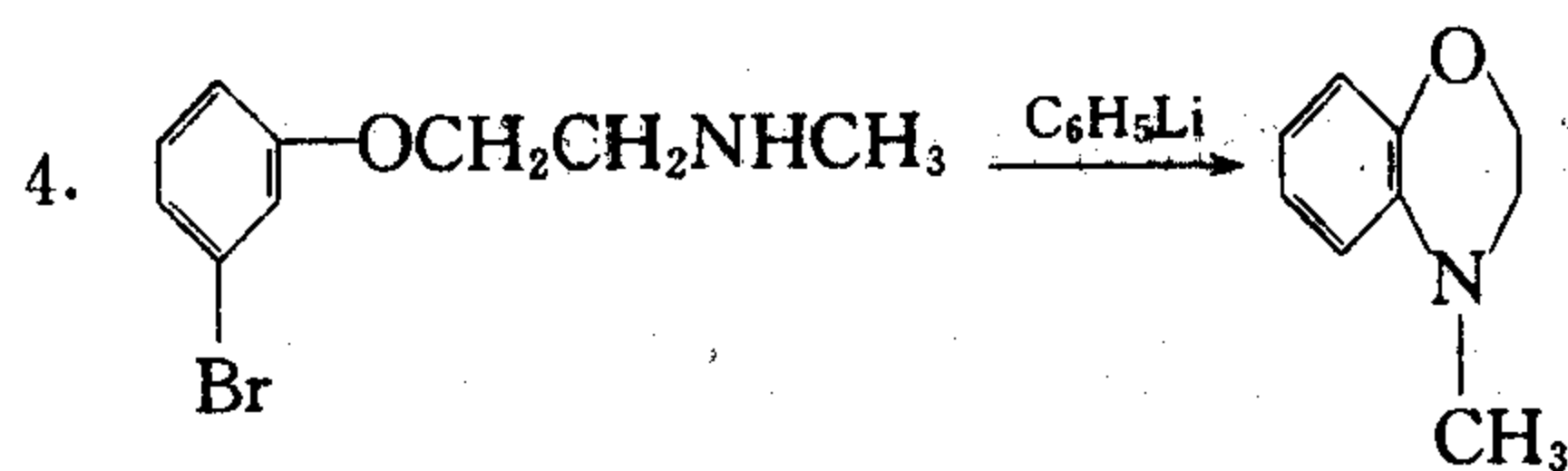
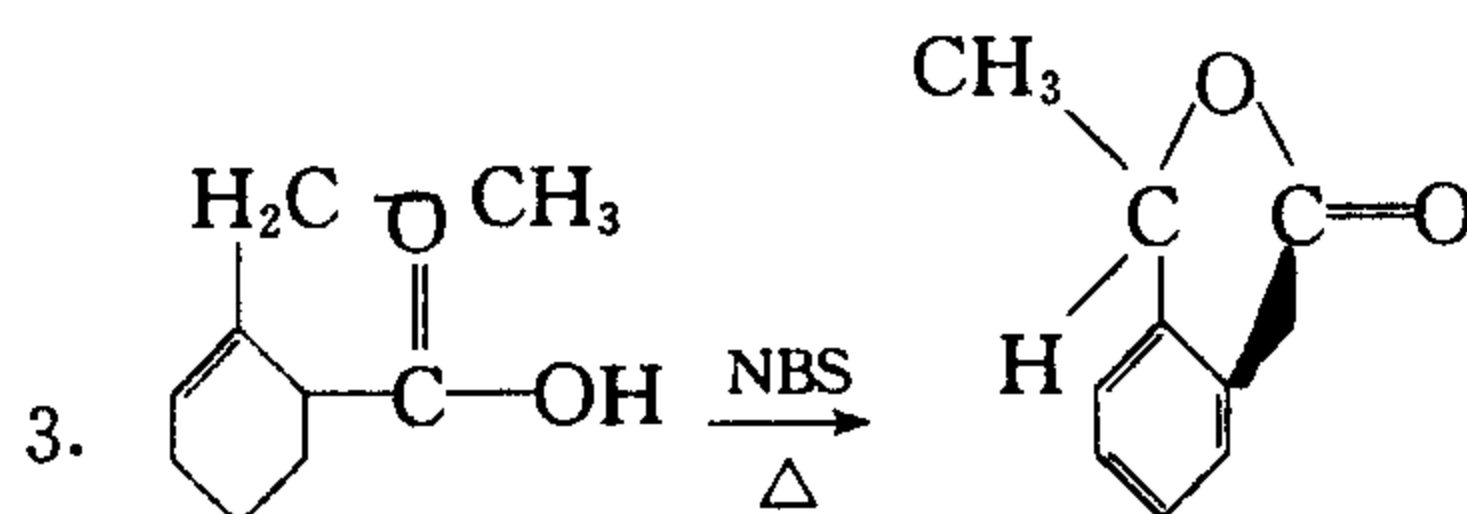
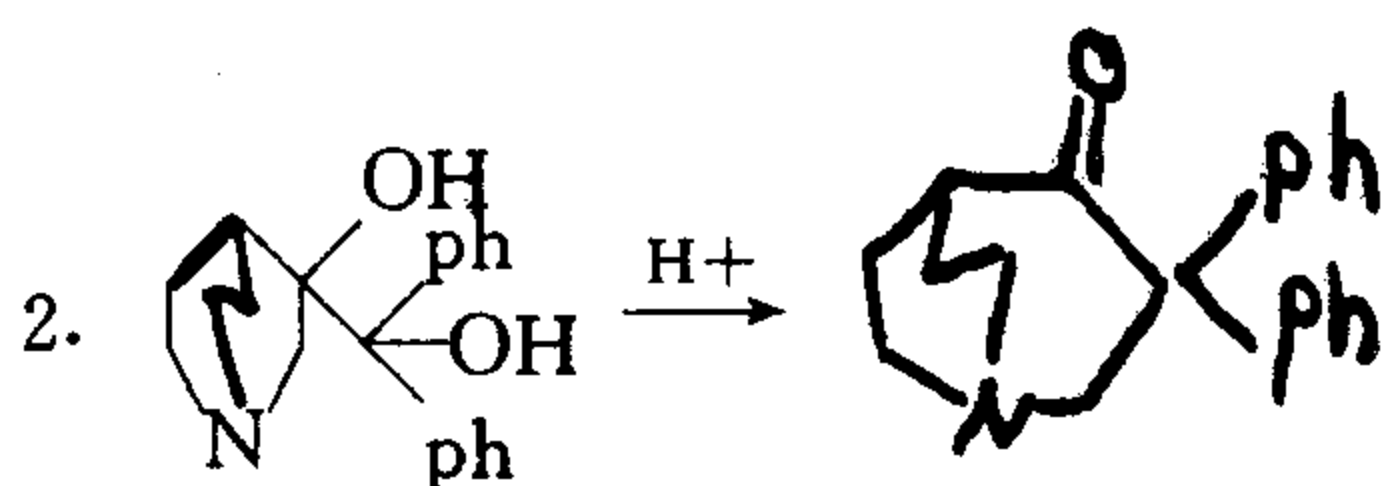
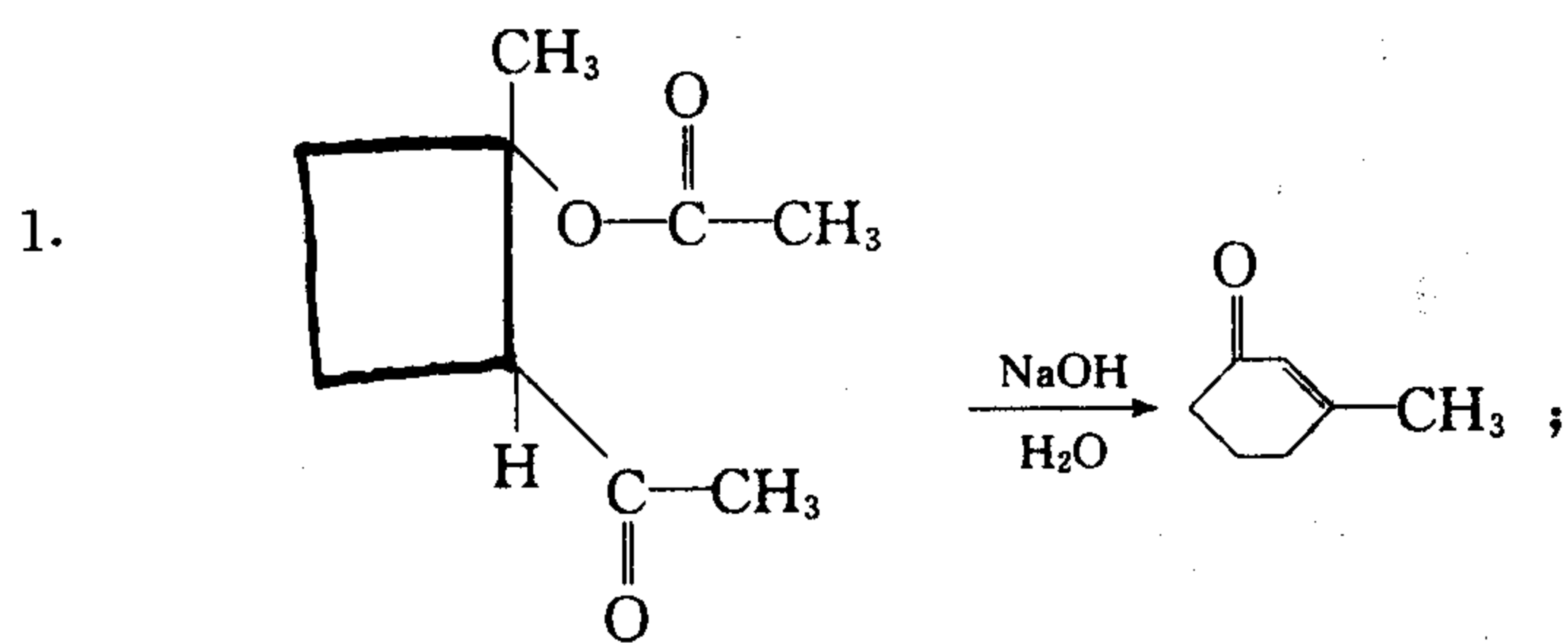
a)4 b)5 c)6 d)3;

9. 试画出 α -D-甲基葡萄糖苷的 Haworth 式和稳定的构象式

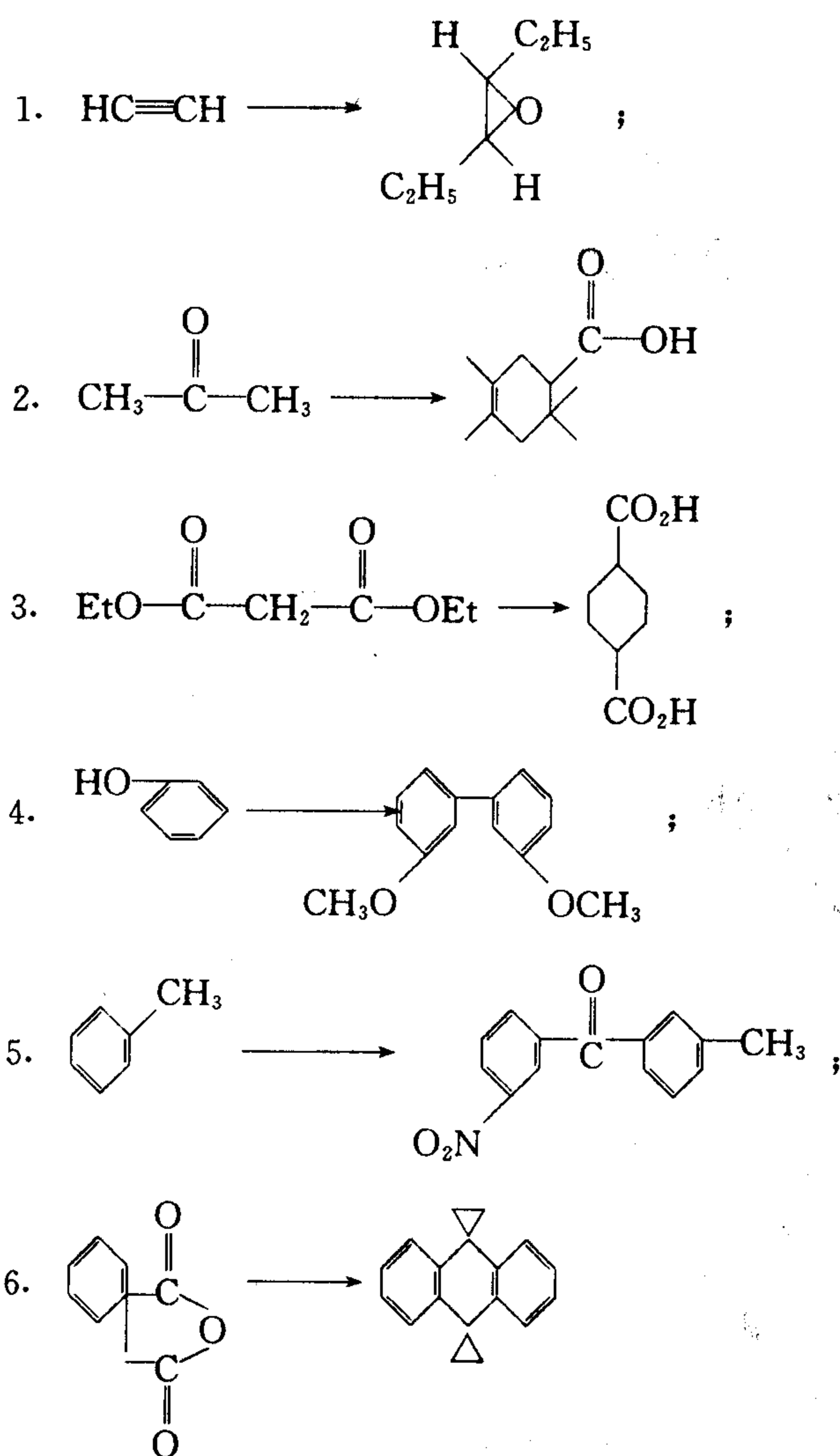
10. 试命名下列化合物



三、解释下列反应机理(16%)



四、用指定的原料和必要的有机无机试合成下列化合物(30%)



五、推测结构(14%)

1) 一酯类化合物(A) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, 用乙醇钠的乙醇溶液处理, 得到另一个酯(B) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, (B)能使溴水褪色。将(B)用乙醇钠的乙醇溶液处理后, 再与碘甲烷反应, 又得到另一个酯(C)、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 、(C)和溴水在室温下不发生反应。将(C)用稀碱水解后, 再酸化加热, 得到一个酮(D) $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, D 不发生碘仿反应, 用锌汞齐还原($\text{Zn} + \text{HCl}$)生成了一甲基唐烷, 写出(A)(B)(C)(D)的结构及各步反应方程式。

1) 有三个化合物(A)(B)(C)分子式均为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 三者的 IR 谱均显示有羰基吸收它

们的 NMR 谱分别为:

A: $\delta=1.05\text{ppm}$ (6H) 三重峰

$\delta=2.47\text{PPM}$ (4H) 四重峰;

B: $\delta=1.02\text{pp}$, (6H) 双重峰

$\delta=2.13\text{ppm}$ (3H) 单峰

$\delta=2.22\text{ppm}$ (1H) 七重峰;

C: $\delta=1.02\text{ppm}$ (9H) 单峰

$\delta=9.2\text{ppm}$ (1H) 单峰; $\delta\delta\delta$

写出 A、B、C 的结构式, 并对其 NMR 数据进行解释。

物理化学(含结构化学)

可能用到的物理常数、换算因子和数学公式:

$$F=96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$h=6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s} \quad 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$$

$$h=1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{中子质量 } m_n=1.675 \times 10^{-27} \text{kg}$$

$$1\text{\AA} = 10^8 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$\int \sin \mu \cos \mu du = \frac{\cos 2\mu}{4\mu}$$

一、选择填空题(本题 20 分)

1. 理想气体 A ($n_A = 298.15\text{K}, P_A, V$) 与 B ($n_B = 298.15\text{K}, P_B, V$) 混合 A ($n_A + n_B = 298.15\text{K}$, 则 $P_A + P_B, V$), 则()

(A) $\Delta_{\text{mix}} S > 0, \Delta_{\text{mix}} G < 0$ (B) $\Delta_{\text{mix}} S = 0, \Delta_{\text{mix}} G = 0$

(C) $\Delta_{\text{mix}} S > 0, \Delta_{\text{mix}} G > 0$ (D) $\Delta_{\text{mix}} S > 0, \Delta_{\text{mix}} G = 0$

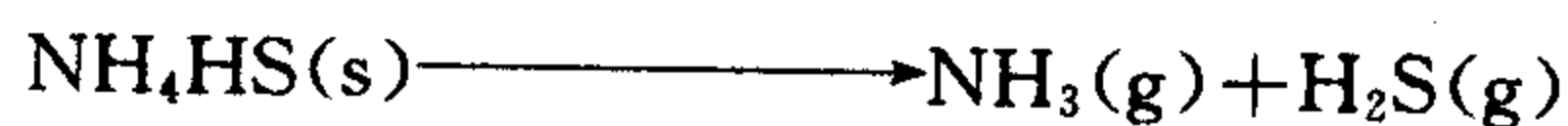
2. 两液体的饱和蒸压分别为 P_A^*, P_B^* , 它们混合后形成理想溶液, 液相组成为 X_A, X_B , 与之相平衡的气相组成为 y_A 和 y_B , 若 $P_A^* > P_B^*$, 则: ()

(A) $X_A < X_B$ (B) $Y_A > Y_B$

(C) $Y_A > X_A$ (D) $Y_A < Y_B$

3. 将 $3.0 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$ (摩尔质量为 60) 和 17.1 g 某物质分别溶解到 $1000 \text{ g H}_2\text{O}$ 中, 实验测得 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液的渗透压为该物质渗透压的两倍, 该物质的摩尔质量为 _____。

4. 298.15K 时, 将 $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ 放入一抽空的容器中, NH_4HS 依下反应分解:

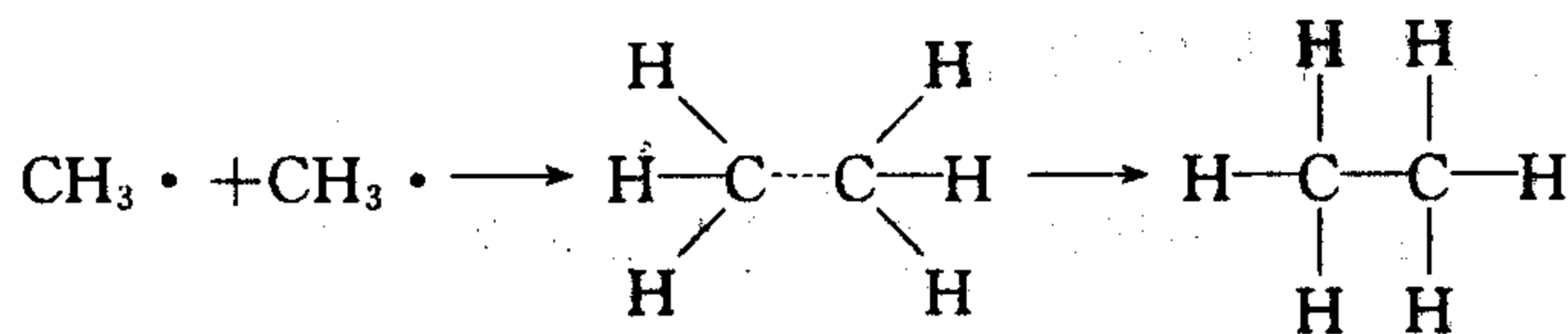


测得的其平衡分压分 66.66kPa , 则 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \text{_____ J}$ 。

5. 25°C 时 $\Lambda_m^\infty(\text{L} : \text{I}), \lambda_m^\infty(\text{H}^-), \Lambda_m^\infty(\text{LiCl})$ 的值分别为 $1.17 \times 10^{-2}, 3.50 \times 10^{-2}$ 和 $1.15 \times 10^{-2}, \text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, LiCl 中的 t_1 为 0.34, 当假设其中的电解质完全电离时, HI 中的 t_1 为: ()

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

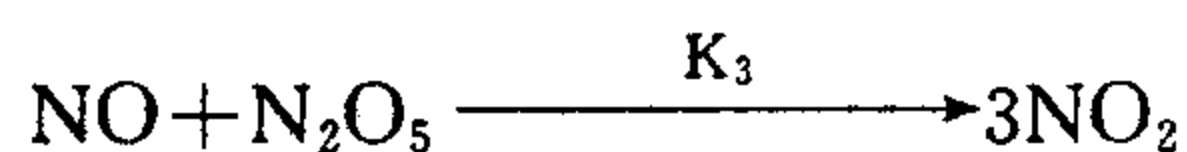
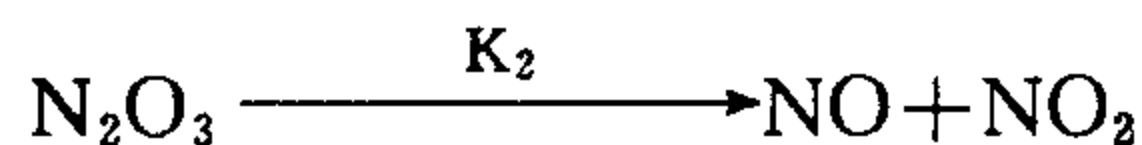
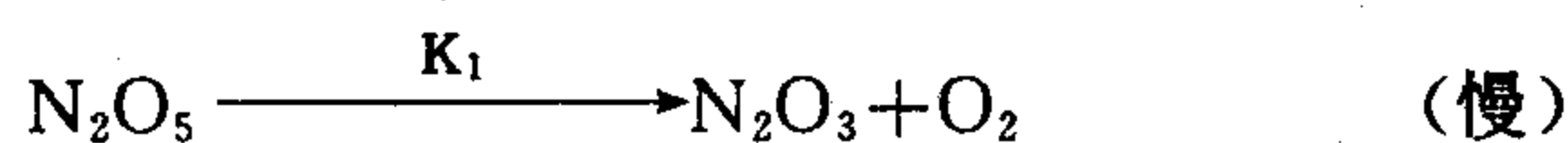
6. 双自由基反应:



活化络合物的振动自由度数目的为: ()

- (A) 18 (B) 17 (C) 16 (D) 15

7. 设气体反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的历程为:



则总反应为 _____ 级反应, 若以 $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$ 表示总反应的速率, 则反应的速率常数 $K =$ _____。

8. 通电于含有相同浓度 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 的电解质溶液中, 书知: $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.4402\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = 2.866\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.7628\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$, 当不考虑过电位时, 在惰性电极上, 金属析出的顺序是: ()

- (A) $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$ (B) $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$
(C) $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$ (D) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$

9. 已知 20°C 时, 水—空气界面的表面张力为 $7.275 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 当在 20°C , p^\ominus 下可逆地增大水的表面积 4cm^2 时, 体系的 ΔG 是: ()

- (A) $2.91 \times 10^{-5} \text{J}$ (B) $2.91 \times 10^{-1} \text{J}$
(C) $-2.91 \times 10^{-5} \text{J}$ (D) $-2.91 \times 10^{-1} \text{J}$

10. 下列是三个离子化过程： $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$ 、 $N_2 + e^- \rightarrow N_2^-$ 、 $NO \rightarrow NO^+ + e^-$ 。其键级变化分别是多少？分子的磁性如何变化？（ ）

(A) $+1/2, -1/2, +1/2$ ；顺磁性减小、变为顺磁性、变为反磁性

(B) $+1, -1, +1$ ；顺磁性增大、顺磁性减小、顺磁性增大

(C) $+1/2, +1/2, -1/2$ ；变为反磁性、变为顺磁性、变为反磁性

(D) $+1, 0, +1$ ；变为顺磁性、变为反磁性、变为顺磁性

11. 固体五氯化磷是 PCL_4^+ 的离子化合物，其蒸气是分子化合物。它们分别属于哪些群？（ ）

(A) D_{4h}, O_h, C_{5v} (B) C_{4v}, D_{4h}, C_{3v}

(C) T_d, O_h, D_{3h} (D) T_d, O_{6h}, D_{3h}

12. $BaTiO_3$ 在 $120^\circ C$ 以上为钙钛矿结构： $Ba^{2+}O^{2-}$ 、 Ti^{4+} 分别占据正方体的顶点、面心、体心。晶体属于哪种空间点阵型式？ Ba^{2+} 的 O^{2-} 配位数为多少？设晶胞边长为 a ， $Ba-O$ 距离为多长？（ ）

(A) 立方 P、8、 $\sqrt{3}a/2$ (B) 立方 P、12、 $\sqrt{2}a/2$

(C) 立方 F、6、 $a/2$ (D) 立方 I、8、 $\sqrt{3}a/2$

13. 由算符 \hat{F} 的一组非简并本征函数 $\{\Phi_i\}$ 构成线性组合 $\Psi = \sum_i \Phi_i$ （ ）

(A) 可由 $\hat{F}\Psi$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的本征值 F

(B) 可由 $\hat{F}\Psi$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的平均值 $\langle F \rangle$

(C) 可由 $\int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的本征值 F

(D) 可由 $\int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$ 求 \hat{F} 在 Ψ 上的平均值 $\langle F \rangle$

14. 从点阵中一个指定的原点到点阵点 mnp (平移群 $T_{mnp} = ma + nb + pc$) 之间的波程差和通过晶胞原点与晶胞中第 j 个原子 (坐标为 x_j, y_j, z_j) 的波程差分别为: ()

(A) $\Delta = (mh + nk + pl)\lambda$, $\Delta = (hx_j + ky_j + lz_j)\lambda$

(B) $\Delta = (m + n + p)\lambda$, $\Delta = (ax_j + by_j + cz_j)\lambda$

(C) $\Delta = (hx_i + ky_i + lz_i)\lambda$, $\Delta = (x_i + y_i + z_i)\lambda$

(D) $\Delta = (mx_i + ny_i + pz_i)\lambda$, $\Delta = (h + k + l)\lambda$

15. 二烷基砷 R_2AsH 中 $As-H$ 伸缩振动的红外谱带为 2080cm^{-1} , 其氘代产物的相应谱带大致在: ()

(A) 2085cm^{-1} (B) 1475cm^{-1}

(C) 728cm^{-1} (D) 2580cm^{-1}

16. 定域分子轨道适合于描述: ()

(A) 键长 (B) 电子光谱 (C) 电子能谱 (D) 分子磁性

17. 对于 d^2 组态, 下列哪一描述是正确的: ()

(A) 谱项为 $^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S, ^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S$

(B) 谱项为 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, 能量由高到低顺序为 $^3F > ^3P > ^1G > ^1D > ^1S$

(C) 谱项为 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, 基项为 3F

(D) 谱项为 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$, 基项为 1G

18. $\pi_1 + \pi_1$, $\sigma + \pi + \pi$ 和 $\sigma + \pi + \pi + \delta$ 的键型分别存在于: ()

(A) B_2, C_2, N_2 (B) N_2, C_2, B_2

(C) N_2, F_2, NO (D) $B_2, N_2, (Cl_4Re \equiv ReCl_4)^{2-}$

19. 在三氟代乙酸乙酯 $CF_3COOCH_2CH_3$ 的 X 光电子能谱 (C 谱) 上, 结合能最大的是

哪一种基团上的 C 的内层电子: ()

- (A) $-\text{COO}-$ (B) CF_3- (C) $-\text{CH}_2-$ (D) $-\text{CH}_3$

二、(本题 10 分)气体的绝热自由膨胀(即 Joule 实验)是一恒内能的过程,膨胀后温度要降低,而且随着气体的压力趋于 0,温度的降低值也趋于 0(Joule 定律)。气体绝热自由膨胀过程中温度随体积变化的效应称为 Joule 效应,可用 Joule 系数 λ 来描述。

1. 证明:

$$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = - \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V}$$

2. 对范德华气体求得 λ 的表达式。

3. 范德华气体的 C_V 只是温度的函数。对双原子分子取 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ 。试求出双原子分子气体由 V_i 绝热自由膨胀到 V_f 时温度的改变值 $T_f - T_i$ 。

三、(本题 12 分)设某气体服从 Berthelot 公式:

$$PV_m = RT \left\{ 1 + \frac{9}{128} \frac{P}{P_c} \frac{T_c}{T} \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right] \right\}$$

已知: N_2 的 $T_c = 126\text{K}$, $P_c = 33.5 \times P^\circ$, $S_m^\circ(77.32\text{K}) = 152.19\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1. 试求 $S_m(77.32\text{K}, P^\circ)$ 。

2. 试求 $\Delta_f H_m(77.32\text{K}, P^\circ)$

四、(本题 10 分)某体系由一摩尔理想气体分子组成,每个分子只有三个可及的能级,它们的能量及简并度分别为: $\epsilon_1=0, g_1=1; \frac{\epsilon_2}{K}=100K, g_2=3; \frac{\epsilon_3}{K}=300K, g_3=5$ 。

1. 计算 200K 时的 q ;
2. 分别计算 200K 和 $T \rightarrow \infty$ 时, ϵ_3 能级上的分子数;
3. 计算 200K 时的 F_m 。

五、(本题 13 分)有电池 $(Pt)Cl_2(P^\circ) | HCl(0.1m) | AgCl(s), Ag(Pt)$; 已知 $AgCl$ 在 $25^\circ C$ 时的标准生成焓为 $-127.03 kJ \cdot mol^{-1}$, $Ag, AgCl$ 和 $Cl_2(g)$ 在 $25^\circ C$ 时的标准熵依次为: $41.95, 96.10$ 和 $243.86 Jk \cdot mol^{-1}$ 。试计算 $25^\circ C$ 时:

1. 电池电动势;
2. 电池可逆操作时的热效应;
3. 电池的温度系数;
4. $AgCl$ 的分解压。

六、(本题 13 分)在医学上规定药物分解 10% 即认为失效,对应的时间称为有效期

$t_{0.9}$, 已知青霉素钠盐的有效期 $t_{0.9}$ 与药物的初始浓度无关; 在 24°C 下保存 7 天, 损失 78%; 在 4°C 下保存 7 天, 损失 8%。试求:

1. 青霉素钠盐分解反应的反应级数 n 及有效期 $t_{0.9}$;
2. 青霉素钠盐分解反应的活化能 E_a ;
3. 若要求保存 7 天不失效, 需在什么温度下储存?

七、(本题 10 分) 晶体对于中子德布罗意波的衍射类似于对 X 射线的衍射, 因此晶体可以用作单色器, 从一束能量各异的中子流中萃取出单一能量的中子。若有一块大晶体的某种晶面的面间距为 $d=1.8\text{\AA}$, 指定的布拉格角 $\theta=50^{\circ}$, 则萃取出的三级衍射的中子动能 T 为多少?

八、(本题 12 分) 微观体系力学量的不确定度: $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ 。对于一维无限深势阱中粒子的基态: $\varphi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{j\pi}{L} x$, ($j=1$), 已知: $\langle x^2 \rangle = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2}$, $\langle x \rangle = \frac{L}{2}$, $\langle P^2 \rangle = \left[h \frac{\pi}{L} \right]$ 。试计算 $\langle P \rangle$ 和 $\Delta x \cdot \Delta P$, 说明是否与测不准原理相符。