

考试科目：物理化学（不含结构化学）

专业：无机、分析、有机、物理化学和环境化学

研究方向：上述专业的各研究方向

专业：无机、分析、有机、物理化学和环境化学

已知经下列数据：波兹曼常数  $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 法拉第常数  $F=96485 \text{ C}$ , 标准压力  $p^0=101325 \text{ Pa}$

|

一、选择、填空与问答题（一）（共 34 分）

1. 某体系由状态 I 变到状态 II, 经历两条不同的途径, 其热、功、内能变化、焓变化分别为  $Q$ 、 $W$ 、 $U$ 、 $H$  和  $Q_1$ 、 $W_1$ 、 $U_1$ 、 $H_1$ . 试指出下列表达式中, \_\_\_\_\_ 是正确的, 因为 \_\_\_\_\_ ; \_\_\_\_\_ 是不正确的, 因为 \_\_\_\_\_.

A.  $Q=Q_1, W=W; (B) U=U_1, H=H_1;$

C.  $Q+W=Q_1+W_1; (D) U+H_1=U_1+H. (2 \text{ 分})$

2. 下列关系式中, 请指出哪几个是正确的, 哪几个是不正确的? (1.5 分)

A.  $cH_m^0(\text{石墨}, s)=fH_m^0(\text{CO}_2, g)$

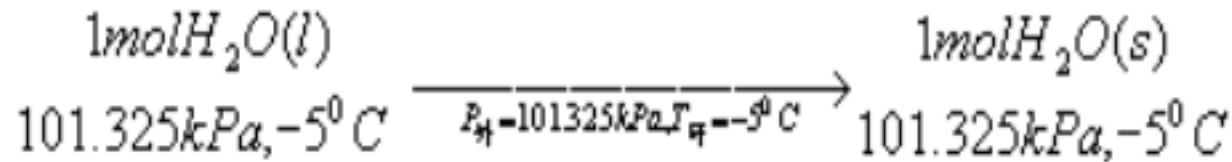
B.  $cH_m^0(\text{H}_2, g)=fH_m^0(\text{H}_2\text{O}, g)$

C.  $cH_m^0(\text{N}_2, g)=fH_m^0(2\text{NO}, g)$

D.  $cH_m^0(\text{SO}_2, g)=0$

E.  $fH_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g)=fH_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l)+vapH_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

3. 水的正常冰点为 0, 今有下列过程：



对于上述过程, 有:  $U \underline{\quad} Q, H \underline{\quad} Q, S \underline{\quad} H/T, F \underline{\quad} 0, G \underline{\quad} 0, S \underline{\quad} 0$ .

请填 >、=、<. (3 分)

4.  $\text{CHCl}_3$  溶于水、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液与其蒸气达到平衡. 该体系的组分数为 \_\_\_\_, 相数为 \_\_\_\_ , 自由度数为 \_\_\_\_ . (1.5 分)

5. 粒子的配分函数  $q$  是

- (A) 一个粒子的； (B) 对一个粒子的玻尔兹曼因子取和；  
 C. 粒子的简并度和玻尔兹曼因子取和；  
 D. 对一个粒子的所有可能状态的玻尔兹曼因子取和。 (1.5 分)

6. 某分子的两个能级是  $\epsilon_1=6.1 \times 10^{-21} \text{ J}$ ,  $\epsilon_2=8.4 \times 10^{-21} \text{ J}$ , 相应的简并度分别是  $g_1=3$ ,  $g_2=5$ . 由这些分子组成近独立粒子体系，在 300 K 时，这两个能级上的粒子数之比为 \_\_\_\_\_. (2 分)

7. 在温度 T 时，纯液体 A 的饱和蒸气压为  $p_A^*$ ，化学势为  $\mu_A^*$ ，且已知纯 A 的正常凝固点为  $T_f$ . 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质时形成了稀溶液，上述三物理量分别为  $p_A$ 、 $\mu_A$ 、 $T_f$ ，则

- A.  $p_A^* < p_A$ ,  $\mu_A^* < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$ ；  
 B.  $p_A^* > p_A$ ,  $\mu_A^* < \mu_A$ ,  $T_f^* < T_f$ ；  
 C.  $p_A^* < p_A$ ,  $\mu_A^* < \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$ ；  
 D.  $p_A^* > p_A$ ,  $\mu_A^* > \mu_A$ ,  $T_f^* > T_f$ . (2 分)

8. 已知  $\text{FeO}(s) + \text{C}(s) = \text{CO}(g) + \text{Fe}(s)$  反应的  $\Delta H_m^0$  为正， $\Delta S_m^0$  为正。  
 假定  $\Delta H_m^0$ ， $\Delta S_m^0$  不随温度而变化，则下列说法中哪一种是正确的？(1.5 分)

- A. 低温下是自发过程，高温下是非自发过程；  
 B. 高温下是自发过程，低温下是非自发过程；  
 C. 任何温度下均为非自发过程；  
 D. 任何温度下均为自发过程。

9. 能量零点选择不同，则配分函数的值 \_\_\_\_；内能的值 \_\_\_\_；熵的值 \_\_\_\_；恒容热容的值 \_\_\_\_。请填相同或不同。 (2 分)

10. 对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，以下何种性质将随之增加。  
 (A) 在稀溶液范围内的电导率； (B) 摩尔电导率；  
 C. 电解质的离子平均活度系数； (D) 离子淌度。(1.5 分)

11. 当一反应物的初始浓度为  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，反应的半衰期为 360 s，初始浓度为  $0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，半衰期为 600 s，则此反应为 (2 分)

- A. 0 级反应； (B) 1.5 级反应； (C) 2 级反应； (D) 1 级反应。

12. 一个化学体系吸收了光子之后，将引起下列哪种过程？  
 (A) 引起化学反应； (B) 产生荧光；  
 (C) 发生无辐射跃迁； (D) 过程不能确定。(1 分)

13. 液体在毛细管中上升的高度与下列哪一个因素无关。

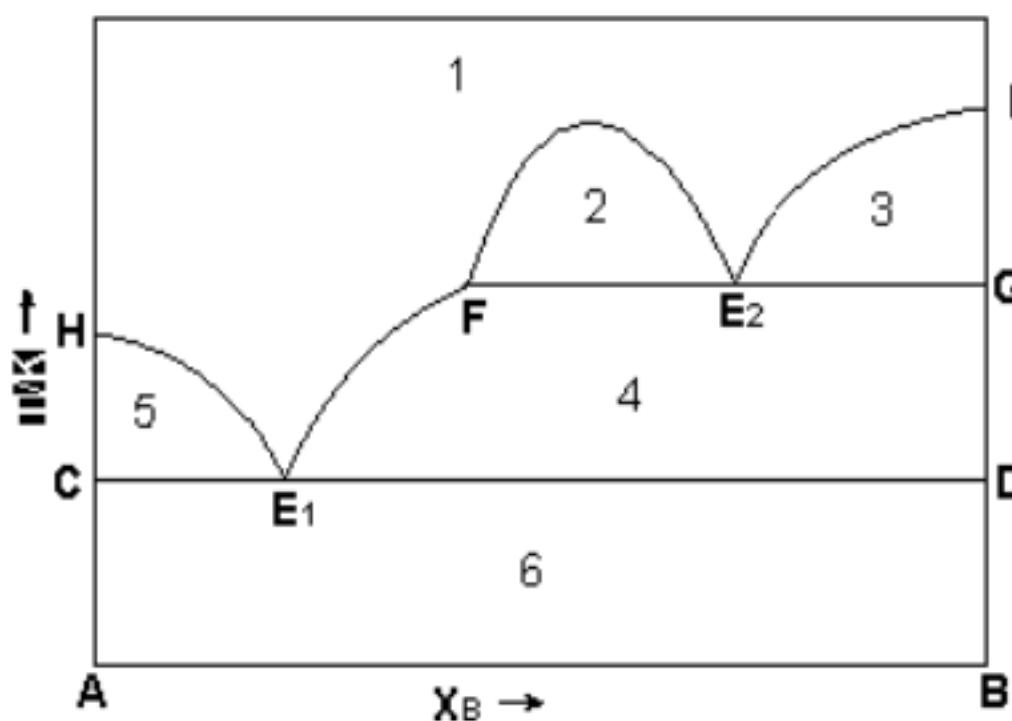
- (A) 大气压力； (B) 液体密度； (C) 重力加速度； (D) 温度。 (1.5 分)

14. 液滴越小，其饱和蒸气压越 \_\_\_\_\_；而液体中的气泡越小，则气泡内的饱和蒸气压越 \_\_\_\_\_。 (2 分)

15. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强者是

- (A) NaCl ； (B) FeCl<sub>3</sub> ；  
(C) K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ； (D) MgSO<sub>4</sub>。 (2 分)

16. A、B 二组分液态部分互溶体系的液 - 固平衡相图如下：



请指出各个相区的相平衡关系，H 点、I 点、E<sub>1</sub> 点、E<sub>2</sub> 点、CED 和 FE<sub>2</sub>G 线所代表的意义。 (7 分)

## 二、计算题（一）（共 38 分）

1. 将 1 mol He 在 400 K 和 0.5 MPa 下恒温压缩至 1 MPa. He 可视为理想气体，试求其 Q W ΔU、ΔH、ΔS、ΔF、ΔG

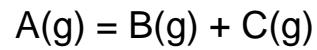
- 设为可逆过程；
- 设压缩时外压自始至终为 1 MPa. (10 分)

2. 苯(A) 和氯苯(B) 形成理想溶液。它们的饱和蒸气压 p<sub>A</sub><sup>\*</sup>、p<sub>B</sub><sup>\*</sup> 与温度的关系如下表：

T/K	p <sub>A</sub> <sup>*</sup> /kPa	p <sub>B</sub> <sup>*</sup> /kPa
363	135.06	27.73
373	178.65	39.06

设两者的摩尔蒸发焓均不随温度而变化。求苯和氯苯溶液在 101.325 kPa 、 368 K 沸腾时的液相组成。 (6 分)

3. 在一容积为  $2 \text{ dm}^3$  的密闭玻璃容器中，于  $298 \text{ K}$  时通入某气体 A，使 A 的压力达  $53.33 \text{ kPa}$ 。在此温度下 A 不发生反应，容器内无其它气体。将此体系加热至  $573 \text{ K}$ ，A 发生如下的分解反应：

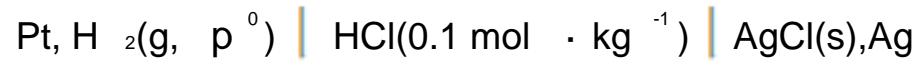


并达到平衡。

1. 测得平衡时体系的总压为  $186.7 \text{ kPa}$ ，求该反应的标准平衡常数  $K^\circ$  和标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_f G_m^\circ$ ；

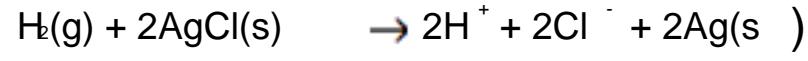
2. 在如上温度  $573 \text{ K}$  下，又向该容器中加入  $0.02 \text{ mol}$  的 B(g)，计算原来通入的 A(g) 的平衡转化率。(8 分)

4.  $298.15 \text{ K}$  时，电池



的电池反应的电动势为  $0.3522 \text{ V}$ 。

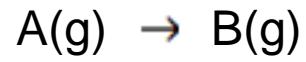
1. 求反应



在  $298.15 \text{ K}$  时的标准平衡常数。已知  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 溶液的离子平均活度系数为  $\gamma_{\pm} = 0.798$ 。

(2) 求金属银在  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 溶液中产生  $\text{H}_2$  的平衡压力。已知  $298.15 \text{ K}$  时  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 溶液的离子平均活度系数为  $\gamma_{\pm} = 0.809$ 。(6 分)

5. 气相反应



在恒容下进行，其速率常数  $k$  与温度  $T$  的关系由下式表示：

$$\ln(k/\text{s}) = 24.00 - 9622/(T/\text{K})$$

1. 确定此反应的级数；
2. 此反应的活化能为多少？
3. 欲使 A(g) 在  $10 \text{ min}$  内的转化率达到  $90\%$ ，则反应温度该如何控制？(6 分)

6. 将  $0.012 \text{ dm}^3$  浓度为  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液和  $0.100 \text{ dm}^3$  浓度为  $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 AgNO<sub>3</sub> 溶液混合以制备溶胶，试写出这个溶胶的胶团的结构式。(2 分)

### 三、选择、填空与问答题(二) (共 10 分)

1. 在温度 T 时，某纯液体的蒸气压为 11732.37 Pa. 当 0.2 mol 的一非挥发性溶质溶于 0.8 mol 的该液体中形成溶液时，溶液的蒸气压为 5332.89 Pa. 设蒸气是理想的，则在该溶液中，溶剂的活度系数为

- (A) 2.27 ; (B) 0.568 ; (C) 1.80 ; (D) 0.23. (2 分)

2. 在高温下， $\text{CaCO(s)}$  分解为  $\text{CaO(s)}$  和  $\text{CO(g)}$ .

3. 若在定压的  $\text{CO}$  气中将  $\text{CaCO}$  加热，实验结果证明，在加热过程中在一定的温度范围内  $\text{CaCO}$  不会分解；

若保持  $\text{CO}$  的压力恒定，实验证明，只有一个温度能使  $\text{CaCO}$  和  $\text{CaO}$  的混合物不发生变化。

试解释上述事实。 (4 分)

1. 在碰撞理论中，校正因子  $P$  小于 1 的主要因素是 (2 分)

- A. 反应体系是非理想的； (B) 空间的位阻效应；  
(C) 分子间碰撞的激烈程度不够； (D) 分子间存在相互作用力。

4. 对于同一种液体，其弯曲液面的蒸气压为  $p_{\text{弯曲液面}}$ ，水平液面的蒸气压为  $p_{\text{水平液面}}$ ，则在相同的温度和压力下，应有

- (A)  $p_{\text{弯曲液面}} > p_{\text{水平液面}};$   
(B)  $p_{\text{弯曲液面}} < p_{\text{水平液面}};$   
(C)  $p_{\text{弯曲液面}} = p_{\text{水平液面}};$   
(D)  $p_{\text{弯曲液面}} > p_{\text{水平液面}} \text{ 或 } p_{\text{弯曲液面}} < p_{\text{水平液面}}.$  (2 分)

### 四、计算题(二) (共 18 分)

1. 298.15 K 时，电池

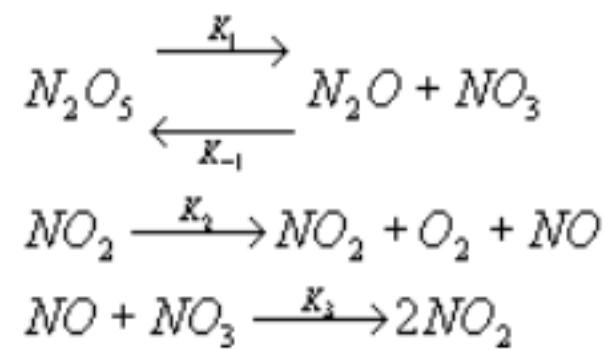


的电动势  $E = 1.362 \text{ V}.$

1. 求 298.15 K 时  $\text{Au}_2\text{O}$  的  $\Delta_f G_m^0$  值；  
2. 在该温度时  $\text{O}_2$  的逸度  $f(\text{O}_2)$  等于多少，才能使  $\text{Au}_2\text{O}$  与  $\text{Au}$  呈平衡。已知  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的  $\Delta_f G_m^0 = -237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ . (8 分)

2. 实验测得  $\text{NO}$  气相分解反应的速率方程为

其反应机理为



其中  $NO$  和  $NO_2$  是活泼中间物。

1. 试导出复合反应的速率方程；
2. 若  $k_{-1} \gg k_2$ , 试导出复合反应活化能  $E_a$  与基元反应活化能之间的关系式。 (7 分)
3. 298.15 K 时, 乙醇水溶液的表面张力符合下列公式:

$$\gamma/N \cdot m^{-1} = 0.072 - 5.00 \times 10^{-4} a + 4.00 \times 10^{-4} a^2$$

式中,  $a$  为活度。计算 298.15 K,  $a = 0.500$  时的表面超额。(3 分)

## 中山大学

2001年攻读硕士学位研究生入学考试试题 答案

考试科目：物理化学（含结构化学）

专业：无机、分析、有机、物理化学和环境化学

研究方向：上述专业的各研究方向

一、填空题 (8 分)

1.  $I/2$

2.  $C_s$

3.  $3c-2e$   $5c-6e$

4.  $(-x, -y, ?+z)$

5. 简单六方, 2, 1, 六重对称轴

6. 降低

7. 晶体学点群，空间群，晶系，布拉维格子

8. 共价键

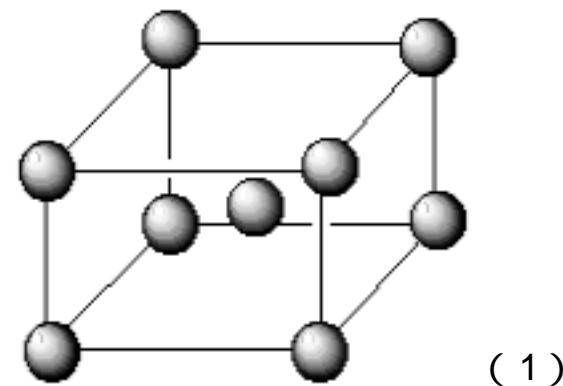
9. 对

二、选择题(8分)

1. a 2. b 3. b 4. c 5. a 6. A,b,c,d 7. A,b,c

8. c

三、计算题(12分)



(2)

$$2(r_{NH_4^+} + r_{Cl^-}) = \sqrt{3}a$$

$$r_{NH_4^+} = \frac{1}{2}\sqrt{3}a - r_{Cl^-} = \frac{1}{2}\sqrt{3} \times 387\text{pm} - 181\text{pm} = 154\text{pm}$$

(3)

$$\begin{aligned} D &= \frac{ZM}{a^3 N} = \frac{53.49\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(387 \times 10^{-10}\text{cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}} \\ &= 1.53\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{aligned} \quad (4)$$

$$d_{110} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}} = 387\text{pm} \times (1^2 + 1^2 + 0^2)^{-\frac{1}{2}} = 274\text{pm}$$

(5)

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

代入数据得  $\sin \theta = 0.8452$ ,  $\theta = 57.7^\circ$

(6) 若把  $\text{NH}_4^+$  看作球形，属  $O_h$  点群。若  $\text{NH}_4^+$  不因热运动而转动，则 4 个 H 原子按四面体分布在立方晶胞体对角线， $C_4$  轴消失，属  $T_d$  点群。