

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_1 、 W_1 、 ΔU_1 、 ΔH_1 和 Q_2 、 W_2 、 ΔU_2 、 ΔH_2 . 试指出下列表达式中, _____ 是正确的, 因为 _____; _____ 是不正确的, 因为 _____.

- (A) $Q_1=Q_2$, $W_1=W_2$; (B) $\Delta U_1=\Delta U_2$, $\Delta H_1=\Delta H_2$;
 (C) $Q_1+W_1=Q_2+W_2$; (D) $\Delta U_1+\Delta H_2=\Delta U_2+\Delta H_1$. (2 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) $\Delta_c H_{0m}(\text{石墨}, s) = \Delta_f H_{0m}(\text{CO}_2, g)$
 (B) $\Delta_c H_{0m}(\text{H}_2, g) = \Delta_f H_{0m}(\text{H}_2\text{O}, g)$
 (C) $\Delta_c H_{0m}(\text{N}_2, g) = \Delta_f H_{0m}(\text{2NO}_2, g)$
 (D) $\Delta_c H_{0m}(\text{SO}_2, g) = 0$
 (E) $\Delta_f H_{0m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = \Delta_f H_{0m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_{0m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

3. 水的正常冰点为 0°C , 今有下列过程:



对于上述过程, 有: ΔU ___ Q_p , ΔH ___ Q_p , ΔS ___ $\Delta H/T$, ΔF ___ 0, ΔG ___ 0, ΔS ___ 0. 请填 >、=、<. (3 分)

4. CHCl_3 溶于水、水溶于 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 $\varepsilon_1=6.1 \times 10^{-21}\text{J}$, $\varepsilon_2=8.4 \times 10^{-21}\text{J}$, 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 300K 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 μ^*_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 、 μ_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)

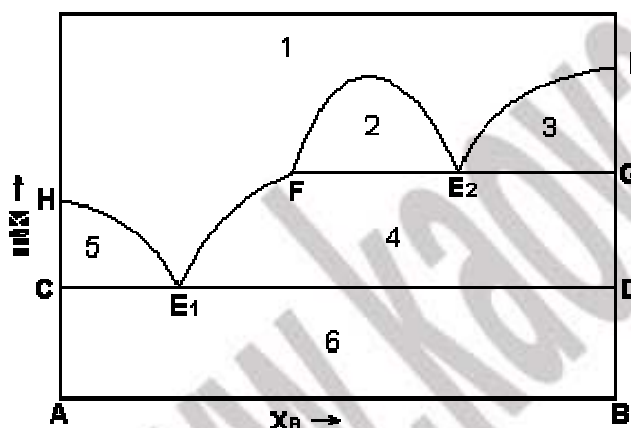
8. 已知 $\text{FeO}(s) + \text{C}(s) = \text{CO}(g) + \text{Fe}(s)$ 反应的 $\Delta_r H_{0m}$ 为正, $\Delta_r S_{0m}$ 为正.

假定 $\Delta_r H_{0m}$ 、 $\Delta_r S_{0m}$ 不随温度而变化, 则下列说法中哪一种是正确的? (1.5 分)

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

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 mol dm^{-3} 时, 反应的半衰期为 360 s, 初始浓度为 $0.024 \text{ mol dm}^{-3}$ 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) FeCl₃
(C) K₃[Fe(CN)₆]; (D) MgSO₄. (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、E1 点、E2 点、CE1D 和 FE2G 线所代表的意义. (7 分)

二、计算题 (一) (共 38 分)

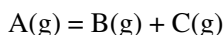
1. 将 1 mol He 在 400 K 和 0.5 MPa 下恒温压缩至 1 MPa. He 可视为理想气体, 试求其 Q、W、U、H、S、F、G. 设为可逆过程;
设压缩时外压自始至终为 1 MPa. (10 分)
2. 苯(A)和氯苯(B)形成理想溶液. 它们的饱和蒸气压 p^*_A 、 p^*_B 与温度的关系如下表:

T/K	p^*_A/kPa	p^*_B/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 dm^3 的密闭玻璃容器中, 于 298 K 时通入某气体 A, 使 A 的压力达 53.33 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 K, A 发生如下的

分解反应:

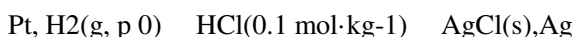


并达到平衡.

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

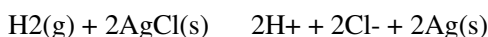
2. 在如上温度 573 K 下, 又向该容器中加入 0.02 mol 的 $B(g)$, 计算原来通入的 $A(g)$ 的平衡转化率. (8 分)

4. 298.15 K 时, 电池



的电池反应的电动势为 0.3522 V.

求反应



在 298.15 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 H_2 的平衡压力. 已知 298.15 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:

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

确定此反应的级数;

此反应的活化能为多少?

欲使 $A(g)$ 在 10 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 dm^3 浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 0.100 dm^3 浓度为 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 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)

II

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)

在高温下, $CaCO_3(s)$ 分解为 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$.

2. 若在定压的 CO_2 气中将 $CaCO_3$ 加热, 实验结果证明, 在加热过程中在一定的温度范围内 $CaCO_3$ 不会分解;

3. 若保持 CO_2 的压力恒定, 实验证明, 只有一个温度能使 $CaCO_3$ 和 CaO 的混合物不发生变化.

试解释上述事实. (4 分)

在碰撞理论中, 校正因子 P 小于 1 的主要因素是 (2 分)

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 弯曲液面, 水平液面的蒸气压为 p 水平液面, 则在相同的温度和压力下, 应有

(A) p 弯曲液面 $> p$ 水平液面;

(B) p 弯曲液面 $< p$ 水平液面;

(C) p 弯曲液面 = p 水平液面;

(D) p 弯曲液面 > p 水平液面或 p 弯曲液面 < p 水平液面. (2 分)

四、计算题 (二) (共 18 分)

1. 298.15 K 时, 电池

Pt, $H_2(p_0)$ 稀 H_2SO_4 $Au_2O_3(s) + Au(s)$

的电动势 $E = 1.362$ V.

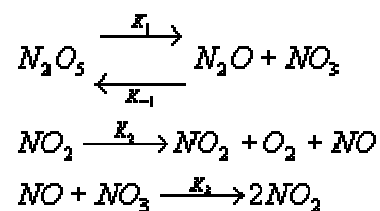
求 298.15 K 时 Au_2O_3 的 fG_0m 值;

在该温度时 O_2 的逸度 $f(O_2)$ 等于多少, 才能使 Au_2O_3 与 Au 呈平衡. 已知 $H_2O(l)$ 的 $fG_0m = -237.19$ kJ mol^{-1} . (8 分)

2. 实验测得 N_2O_5 气相分解反应的速率方程为

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

其反应机理为



其中 NO_3 和 NO 是活泼中间物.

试导出复合反应的速率方程;

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:

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

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

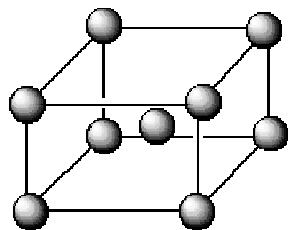
一、填空题 (8 分)

1. $1/2$
2. Cn
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)



(1)

(2)

$$2(r_{\text{NH}_4^+} + r_{\text{Cl}^-}) = \sqrt{3}a$$

$$r_{\text{NH}_4^+} = \frac{1}{2}\sqrt{3}a - r_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2}\sqrt{3} \times 387 \text{ pm} - 181 \text{ pm} = 154 \text{ pm}$$

(3)

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

(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)

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

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

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

57.7

(6) 若把 NH_4^+ 看作球形, 属 Oh 点群。若 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 Td 点群。