

2002 年中山大学无机化学考研试题

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  $Q_1$ 、 $W_1$ 、 $\Delta U_1$ 、 $\Delta H_1$  和  $Q_2$ 、 $W_2$ 、 $\Delta U_2$ 、 $\Delta H_2$ . 试指出下列表达式中, \_\_\_\_\_ 是正确的, 因为 \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_ 是不正确的, 因为 \_\_\_\_\_.

$Q_1 = Q_2$ ,  $W_1 = W_2$ ; (B)  $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ ;

$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$ ; (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)

$\Delta_c H_{0m}(\text{石墨}, s) = \Delta_f H_{0m}(\text{CO}_2, g)$

$\Delta_c H_{0m}(\text{H}_2, g) = \Delta_f H_{0m}(\text{H}_2\text{O}, g)$

$\Delta_c H_{0m}(\text{N}_2, g) = \Delta_f H_{0m}(\text{2NO}_2, g)$

$\Delta_c H_{0m}(\text{SO}_2, g) = 0$

$\Delta_f H_{0m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = \Delta_f H_{0m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_{0m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

3. 水的正常冰点为  $0^\circ\text{C}$ , 今有下列过程:



对于上述过程, 有:  $\Delta U$  \_\_\_\_\_  $Q_p$ ,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_  $Q_p$ ,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_  $\Delta H/T$ ,  $\Delta F$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta G$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 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;

粒子的简并度和玻尔兹曼因子取和;

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  $300\text{K}$  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  $pA$ 、 $\mu A$ 、 $Tf$ , 则

$p^*A < pA$ ,  $\mu^*A < \mu A$ ,  $T^*f < Tf$ ;

$p^*A > pA$ ,  $\mu^*A < \mu A$ ,  $T^*f < Tf$ ;

$p^*A < pA$ ,  $\mu^*A < \mu A$ ,  $T^*f > Tf$ ;

$p^*A > pA$ ,  $\mu^*A > \mu A$ ,  $T^*f > Tf$ . (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)

低温下是自发过程, 高温下是非自发过程;

高温下是自发过程, 低温下是非自发过程;

任何温度下均为非自发过程;

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;

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)

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)

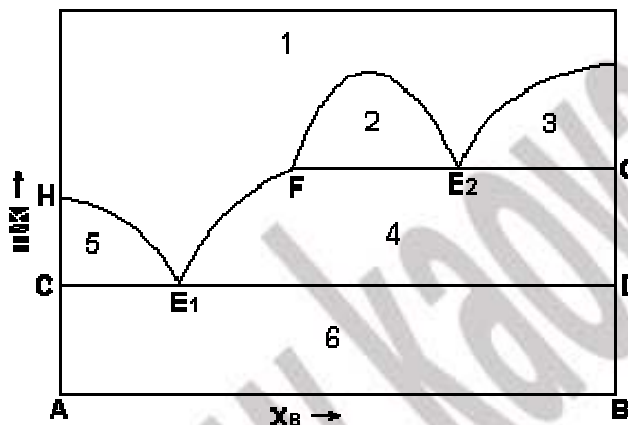
14. 液滴越小, 其饱和蒸气压越\_\_\_\_\_; 而液体中的气泡越小, 则气泡内的饱和蒸气压越\_\_\_\_\_. (2 分)

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、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 1MPa. He 可视为理想气体, 试求其 Q、W、DU、DH、DS、DF、DG.

设为可逆过程;

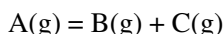
设压缩时外压自始至终为 1 MPa. (10 分)

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	$p^*_A/\text{kPa}$	$p^*_B/\text{kPa}$
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<sup>3</sup> 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

$\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p_0)^{1/2} \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2} \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$

的电池反应的电动势为 0.3522 V.

求反应

$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}(\text{s})$

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

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

5. 气相反应

$\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$

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

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

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  $0.012 \text{ dm}^3$  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  $\text{AgNO}_3$  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,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解为  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

2. 若在定压的  $\text{CO}_2$  气中将  $\text{CaCO}_3$  加热, 实验结果证明, 在加热过程中在一定的温度范围内  $\text{CaCO}_3$  不会分解;

3. 若保持  $\text{CO}_2$  的压力恒定, 实验证明, 只有一个温度能使  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaO}$  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



的电动势  $E = 1.362 \text{ V}$ .

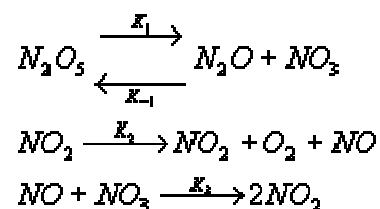
求 298.15 K 时  $\text{Au}_2\text{O}_3$  的  $\Delta_f G_m^\circ$  值;

在该温度时  $\text{O}_2$  的逸度  $f(\text{O}_2)$  等于多少, 才能使  $\text{Au}_2\text{O}_3$  与  $\text{Au}$  呈平衡. 已知  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_f G_m^\circ = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (8 分)

2. 实验测得  $\text{N}_2\text{O}_5$  气相分解反应的速率方程为

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

其反应机理为



其中  $\text{NO}_3$  和  $\text{NO}$  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:

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

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