

中山大学

二〇〇三年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 475

科目名称: 物理化学

考试时间: 1月19日下午

考生须知

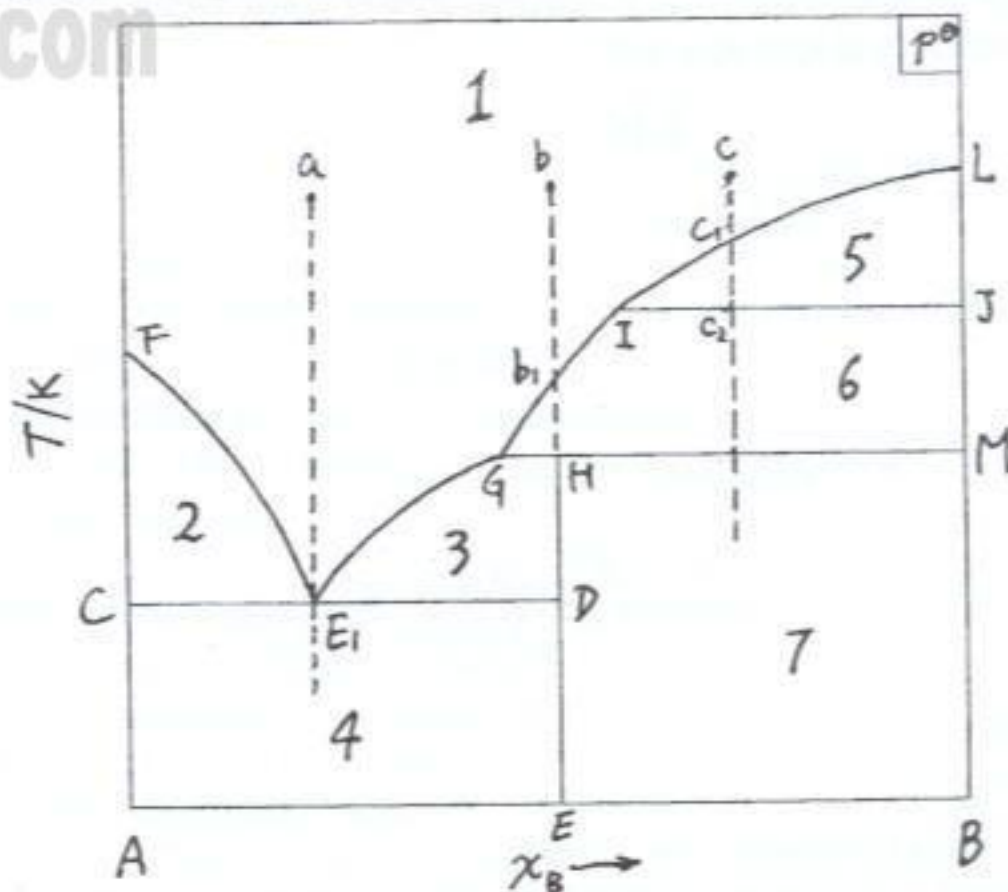
全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分!
答题要写清题号, 不必抄题。

已知下列数据: 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 $p^\ominus=101325 \text{ Pa}$, 普朗克常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

I

一、填空、选择、问答题 (共 42 分)

- 1、在一个体积恒定为 0.50 m^3 的绝热容器中发生某化学反应, 使容器内气体的温度升高 750°C , 压力增加 60 kPa 。此反应过程的 $Q=$ _____、 $W=$ _____、 $\Delta_r U=$ _____、 $\Delta_r H=$ _____。 (4分)
- 2、在一定温度下, 应有 $\Delta_c H^\ominus_m(\text{H}_2, \text{g})$ _____ $\Delta_f H^\ominus_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$; $\Delta_f H^\ominus_m(\text{C}, \text{石墨})$ _____ $\Delta_f H^\ominus_m(\text{CO}_2, \text{g})$; $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus_m(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$ _____ $\Delta_{\text{sub}} H^\ominus_m(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s})$ 。 请填符号 $>$ 、 $<$ 或 $=$ 。 (3分)
- 3、在一定温度、 101.325 kPa 下, 反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 的熵变 $\Delta_r S^\ominus_m / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ _____ 0 。 (2分)
- 4、对于任意纯物质, 其 $(\partial S_m / \partial T)_p / (\partial S_m / \partial T)_v$ _____ 1 。 (2分)
- 5、某二元凝聚体系的相图如下图所示。 (14分)



- (1) 试标出各区域的相态;
- (2) 试分别绘出体系从 a 、 b 、 c 各点开始冷却的步冷曲线, 并说明冷却过程中发生的相变化。

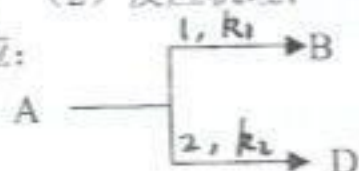
6、液体的表面张力随着温度的降低而_____；在临界温度和临界压力下，液体的表面张力_____。(3分)

7、恒温、恒压下，理想液体混合过程的 $\Delta_{\text{mix}}G$ _____，说明该混合过程是_____过程。(3分)

8、温度对反应速率的影响很大，温度变化主要是改变下列哪一项？(2分)

- (1) 活化能； (2) 反应机理； (3) 物质浓度或分压； (4) 速率常数； (5) 指前因子。

9、对于平行反应：



已知反应的活化能 $E_{a1} > E_{a2}$ 。问：采取哪些措施能够改变产物 B 与 D 的比例，解释原因？(5分)

- (1) 提高反应温度； (2) 延长反应时间； (3) 加入适当的催化剂； (4) 降低反应温度。

10、在光的作用下， O_2 可转变成 O_3 。当 1mol O_3 生成时，吸收 3.01×10^{23} 个光子，此光化反应的量子效率是下列哪一种？(2分)

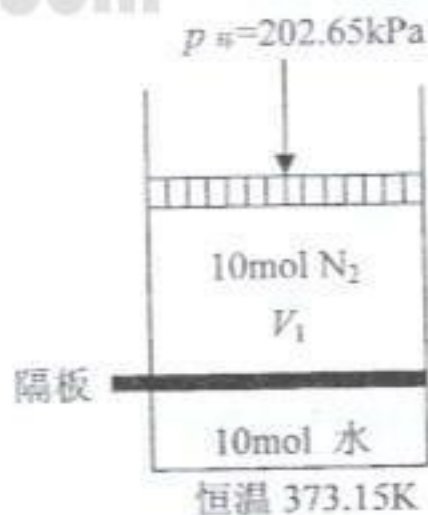
- (1) $\phi=1$ ； (2) $\phi=1.5$ ； (3) $\phi=2$ ； (4) $\phi=2.5$ ； (5) $\phi=3$ 。

11、对多原子分子理想气体在常温下的一般物理化学过程，若想通过配分函数来计算过程的热力学函数变化，则(2分)

- (1) 只须计算配分函数 q_i ；
 (2) 只须计算配分函数 q_t 、 q_v 、 q_e ；
 (3) 只须计算配分函数 q_t 、 q_r 、 q_v ；
 (4) 必须计算所有运动的配分函数 q_t 、 q_r 、 q_v 、 q_e 、 q_n 。

二、计算题 (共 48 分)

1. 有体系如图所示。



活塞为理想活塞，它可随时保持体系内外的压力相等。已知，373.15K、101.325kPa 下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 与 N_2 均看作理想气体。今将隔板抽出，于是水在 373.15K 下恒温蒸发至平衡态，求该过程的 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 为若干？(16分)

2. 已知 298.15K 时，水的饱和蒸气压 $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 3.16774 \text{ kPa}$ ，水的摩尔体积 $V_m(\text{水}) = 18.053 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 298.15K 时，下列电池的电动势为若干？



3、若将双原子分子看作一维谐振子,则气体 HCl 与 I₂ 分子的振动能级间隔分别是 $5.94 \times 10^{-20} \text{J}$ 和 $0.426 \times 10^{-20} \text{J}$ 。在 298.15K 时,试分别计算上述两种分子在相邻两振动能级上的分子数的比值,并解释计算结果。(7分)

4、已知气相反应



的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物的初始压力 $p_{\text{A},0}$ 成反比,且有下列数据

T/K	$p_{\text{A},0}/\text{kPa}$	$t_{1/2}/\text{s}$
900	39.2	1520
1000	48.0	212

- (1) 计算 $k_p(900\text{K})$ 和 $k_p(1000\text{K})$;
- (2) 计算活化能 E_a ;
- (3) 1000K 时将 A 放入抽空的容器中,达到 $p_{\text{A},0}=53.3\text{kPa}$ 。计算到达体系总压 $p_{\text{总}}=64.0\text{kPa}$ 所需要的时间。(13分)

三、实验设计题 (18分)

试提出两种实验方法来测量下述反应



的反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。要求:

- (1) 说明测量原理;
- (2) 写出求算步骤;
- (3) 对其中的一种方法,试列出需要哪些主要的仪器。

II

一、选择题 (每小题 2 分,共 20 分)

- 下列条件哪些是品优函数的必备条件: ()
A. 连续 B 单值 C 归一 D 有限或平方可积
- 求解氢原子薛定谔方程,下列哪些近似没采用到: ()
A 核固定 B 变数分离 C 球极坐标 D 以电子质量代替折合质量
- 下列分子中磁矩最大的是 ()
A N₂ B C₂ C C₂⁺ D B₂
- 如果图形中有对称元素 S₆,那么该图形中必然包含 ()
A C₆, σ_v B C₃, σ_h C C₃, i D C₆, i
- Ni(II) 与 CN⁻ 形成络离子 [Ni(CN)₄]²⁻,其分子点群为 ()
A D_{4h} B T_d C O_h D D_{6h}
- 下列氯化物中,氯的活泼性最差的是 ()
A C₂H₅Cl B C₆H₅Cl C CH₂=CHCl D C₆H₅CH₂Cl
- CN⁻ 是强场配体, Δ 值特别大,按分子轨道理论,其原因是它具有什么轨道可形成反馈 π 键? ()
A 低能量空轨道 B 高能级的空的 π* 轨道
C 高能级的占有 π 轨道 D 低能量的占有轨道

8. 下列哪些分子具有芳香稳定结构 ()
A C_4H_4 B C_5H_5N C C_4H_4NH D $C_{10}H_8$

9. 立方势箱中在 $E \leq \frac{6h^2}{4ml^2}$ 的能量范围内,能级数和状态数为 ()

A 5, 20 B 6, 6 C 5, 11 D 6, 12

10. 下列分子或离子中不是 sp^3 杂化的是 ()

A H_2S B N_3^- C BCl_3 D H_2O

二、填空题 (每空 1 分, 共 10 分)

1. 石墨的空间结构中每单位有_____个碳原子, _____个结构基元

2. 分子 H_2, N_2, CH_4, NH_3 中不显示纯转动光谱的有_____不显示红外吸收光谱的有_____

3. 环丙烯基($C_3H_3^+$)中的离域 π 键为_____ 其久期行列式为_____

4. 多电子原子的一个光谱项为 3D_2 , 在此光谱项所表征的状态中,原子的总轨道角动量等于_____, 原子的总自旋角动量等于_____, 原子总角动量等于_____, 在磁场中此光谱项分裂出_____个塞曼能级.

三、计算题 (12 分)

NiO 晶体为 $NaCl$ 型结构, 将它在氧气中加热, 部分 Ni^{2+} 将被氧化成 Ni^{3+} , 成为 Ni_xO ($x < 1$). 今由一批 Ni_xO 测得密度为 $6.47g \cdot cm^{-3}$, 另由 X 射线衍射法测得 d_{111} 为 $240pm$. 假定在氧化过程中 O 的骨架形状不改变. (Ni 的原子量为 58.7), 请计算

(1) Ni_xO 的立方晶胞参数 d_{100} 和 d_{110} ;

(2) 计算 x 值, 写出标明 Ni 的价态的化学式(如 $Ni_2^3+ Ni_2^2+ O$)

(3) 在 Ni_xO 晶体中, O^{2-} 的堆积方式? Ni 在此堆积中占据哪种空隙? 占有率(占有分数)是多少?

(4) 在 Ni_xO 晶体中 Ni-Ni 的最短距离是多少?