

中山大学

二〇〇五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(含结构化学)

考试时间: 1月23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! 请用
蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。
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 $p^\ominus=101325 \text{ Pa}$, 普朗可常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

第一部分

一、选择题(共34分)

1、物质临界点的性质与什么有关?

- A. 与外界温度有关 B. 与外界压力有关
C. 与外界物质有关 D. 是物质本身的特性

2、 CO_2 空钢瓶在工厂车间充气时(车间温度为 15°C) 会发现, 当充气压力表到达一定数值后, 就不再升高, 而钢瓶的总重量却还在增加, 其原因是什么?

- A. 钢瓶容积增加 B. 钢瓶中出现干冰
C. 钢瓶中出现液态 CO_2 D. B + C

上述现象在炎热的夏季(平均室温为 33°C)

- A. 也会出现 B. 不会出现 C. 不一定出现 D. 视车间内大气压而定

3、一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行。问下列各组答案, 哪一个正确?

- A. $\Delta S_{\text{气}} > 0, \Delta S_{\text{总}} < 0$ B. $\Delta S_{\text{气}} < 0, \Delta S_{\text{总}} > 0$ C. $\Delta S_{\text{气}} < 0, \Delta S_{\text{总}} = 0$
D. $\Delta S_{\text{气}} > 0, \Delta S_{\text{总}} = 0$ E. $\Delta S_{\text{气}} > 0, \Delta S_{\text{总}} > 0$ F. $\Delta S_{\text{气}} < 0, \Delta S_{\text{总}} < 0$

4、当某溶质溶于某溶剂中形成浓度一定的溶液时, 若采用不同的浓标, 则下列各说法中哪一个正确?

- A. 溶质的浓度数据相同 B. 溶质的活度数据相同 C. 溶质的活度系数相同
D. 溶质的化学势数据相同

5、 NaCl 水溶液与定压纯水经半透膜达成渗透平衡, 该体系的自由度是多少?

- A. $f=1$ B. $f=2$ C. $f=3$ D. $f=4$

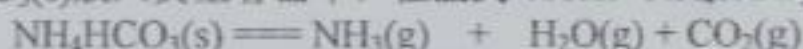
6、 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 反应的活化能为 $75.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 用酶作催化剂则活化能降为 $25.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此 298.15 K 时由于酶的催化作用使反应速率大致改变了

- A. 5×10^4 倍 B. 5×10^{10} 倍 C. 6×10^{10} 倍 D. 6×10^8 倍

7、BET 公式只能用于

- A. 只能用于多层的物理吸附 B. 只能用于单层的化学吸附
C. 能用于单层的化学和物理吸附 D. 能用于多层的化学和物理吸附

8、将 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中, 恒温到 400 K , NH_4HCO_3 按下式分解:



问: 系统的组分数 K 及自由度 f 为

- A. $K=2, f=1$ B. $K=2, f=2$ C. $K=1, f^*=0$ D. $K=3, f=2$

9、波兹曼分布

- A. 是最概然分布，但不是平衡分布
 B. 是平衡分布，但不是最概然分布
 C. 既是最概然分布，又是平衡分布
 D. 不是最概然分布，也不是平衡分布
- 10、假定某原子的电子态有两个主要能级，即基态和第一激发态，能级差为 $1.38 \times 10^{-21} \text{J}$ ，其余能级可以忽略，基态是二重简并的。则在 100K 时，第一激发态与原子基态上的原子数之比为
 A. 3 B. 0.184 C. 1 D. 0.01
- 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 360s，初始浓度为 $0.024 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，半衰期为 600s，此反应为
 A. 0 级反应 B. 1.5 级反应 C. 2 级反应 D. 1 级反应
- 12、在光作用下， O_2 可转变为 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
 A. $\phi = 1.5$ B. $\phi = 2$ C. $\phi = 3$ D. $\phi = 1$
- 13、二组分溶液及其溶剂的表面张力分别为 γ 和 γ_0 ，已知溶液中组分 2 的表面吸附量 $\Gamma_2 < 0$ ，则 γ 和 γ_0 之间的关系符合以下哪种？
 A. $\gamma > \gamma_0$ B. $\gamma = \gamma_0$ C. $\gamma < \gamma_0$ D. 不能确定
- 14、电池中使用盐桥的作用是
 A. 使电池变成无液体接界的可逆电池
 B. 基本消除电池中的液体接界电势
 C. 消除电池中存在的扩散现象
 D. 使液体接界电势为零
- 15、欲测定邮寄物燃烧热 Q_p ，一般使反应在氧弹中进行，实测的热效应为 Q_v 。由公式： $Q_p = Q_v + \Delta nRT = Q_v + p\Delta V$ ，式中 p 应为何值？
 A. 氧弹中氧气压力 B. 钢瓶中氧气压力 C. p^\ominus D. 实验室大气压力
16. 今有一反应需在 1273K 的温度下进行，问应选用以下温度计中的哪一种来测量反应体系的温度？
 A. 水银温度计 B. 热电偶 C. 贝克曼温度计 D. 酒精温度计

二、将 FeCl_3 水溶液加热水解得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，试写出此胶团结构。若将此溶胶注入电泳仪的池中，通电后将会观察到什么现象？今有 NaCl 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 四种盐，哪一种对聚沉上述溶胶最有效？ (8分)

三、简答题：

- (1) 简述对消法测定原电池电动势的原理。 (5分)
- (2) 根据 BET 理论设计了测定固体比表面积的流动法。在该方法中，为什么要控制相对压力 p/p_0 的数值在 0.05~0.35 之间？ (4分)

四、某同学测定纯液体物质的蒸气压 p 随温度 T 的变化关系， p 和 T 的单位分别是 Pa 和 K。他在报告中给出下图 1：

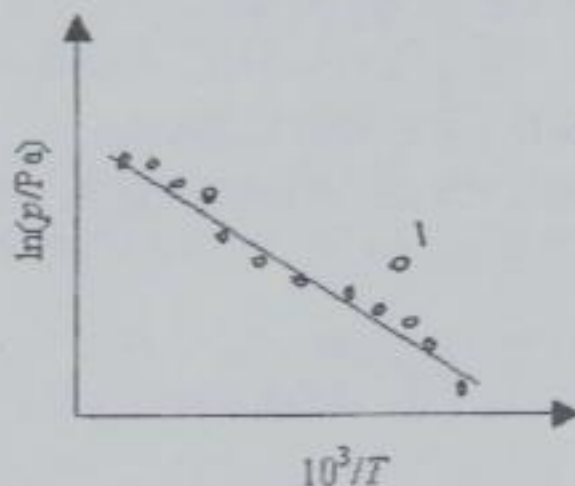


图 1 某物质的 $\ln(p/\text{Pa}) \sim 1/T$ 关系曲线

(1) 指出图中所蕴含的错误:

(2) 从实验点看, 标号为“1”的点偏离拟合直线较远, 该点实验值是否异常呢? 此时该如何处理“1”号点, 以便得出可信的结论。 (5分)

五、影响恒温槽灵敏度的主要因素有哪些? 灵敏度用什么参数来表示? (8分)

六、以下图 2 是二组分 A 和 B 在一定温度范围内形成的部分互溶液体的温度-组成图。 (12分)

(1) 写出图中各相区中存在的相、相的数目和自由度;

(2) 指出体系中有几个三相点, 各有哪三个相共存。

(3) 指出具有 a 点组成和温度的溶液被缓慢冷却至 e 点的过程中体系相的变化及相的组成, 并画出步冷曲线。

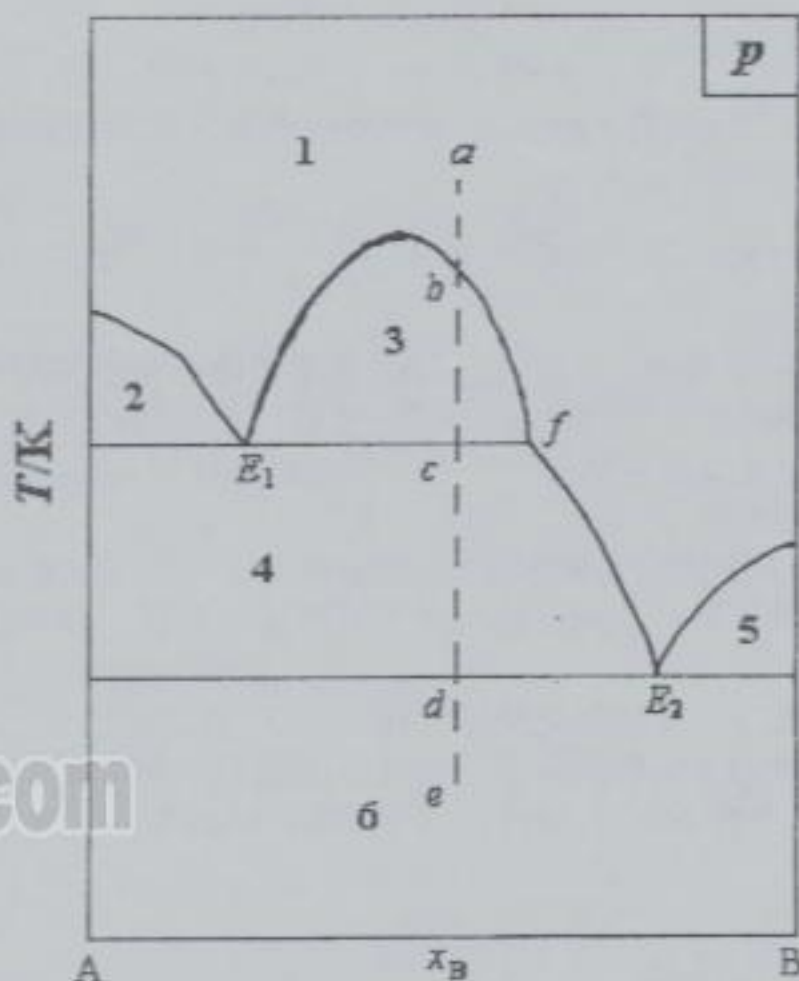


图 2 A 和 B 的二组分固-液平衡相图

七、甲苯在正常沸点 383K 的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 13.343 \text{ kJ}$, 此温度时液体甲苯的摩尔体积为 $V_m(l) = 106 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 设甲苯蒸气为理想气体。

(1) 求正常沸点下, 1mol 液体甲苯可逆气化时吸收的热量 Q 及对外做的功 W ;

(2) 求正常沸点下, 甲苯的 $\Delta_{\text{vap}} U_m$ 、 $\Delta_{\text{vap}} S_m$ 、 $\Delta_{\text{vap}} F_m$ 、 $\Delta_{\text{vap}} G_m$;

(3) 设甲苯的 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为常数, 请估算甲苯在 300K 时的蒸气压;

(4) 383K、101.325kPa 下将 1mol 液体甲苯在等温下向真空蒸发, 完全变为同温同压下的气体, 求甲苯的熵变、环境的熵变, 并判断该过程是否可逆, 用 Gibbs 自由能减少原理能否判断该过程的方向性? 请说明理由。 (16分)

八、在 373K, 气相反应 $A \rightarrow 2B + C$ 是一级反应。从纯 A 开始做实验, 10min 时测得体系的总压力为 23.47kPa, 将反应器放置长时间后, 体系的总压力为 36.00kPa, 试由这些数据

(1) 计算 A 的初始压力;

(2) 计算 100min 时 A 的压力;

(3) 求此反应的速率常数 k ;

(4) 求此反应的半衰期。 (16分)

第二部分

一、填空题 (10分)

1、对氢原子 1s 态:

- (1) ψ^2 在 r 为_____处有最高值;
- (2) 径向分布函数 $4\pi r^2\psi^2$ 在 r 为_____处有极大值;
- (3) 电子由 1s 态跃迁至 3d 态所需能量为_____。

2、 Li^{2+} 离子的 Schrödinger 方程为_____

3、在 z 方向上能与 d_{xy} 轨道成键的角量子数 $l \leq 2$ 的原子轨道是_____，
的分子轨道是_____轨道。

4、若某分子具有 C_2 轴和与它垂直的 σ_h 镜面，则此分子必有_____

5、 HgCl_2 中 Hg 的原子轨道采取_____杂化，生成_____个_____离域 π 键。

二、选择题 (10分)

1、下面四种分子或离子中为顺磁性的是_____

- (A) Cl_2 (B) O_2^+ (C) CN^- (D) HCl

2、X-射线的产生是由于:

- (A) 原子内层电子能级间的跃迁 (B) 原子的价电子能级间的跃迁
(C) 分子轨道能级间的跃迁 (D) 分子转动能级间的跃迁

3、金属铜为 A_1 结构，其晶胞形式和结构基元分别是:

- (A) 立方面心，4 个 Cu 原子; (B) 立方体心，2 个 Cu 原子;
(C) 立方体心，1 属于 Cu 原子; (D) 立方面心，1 个 Cu 原子

4、下列哪个络合物的磁矩最大? _____ ()

- (A) 六氰合钴(III)离子 (B) 六氰合铁(III)离子
(C) 六氨合钴(III)离子 (D) 六水合锰(II)离子

5、同核双原子分子 O_2 , O_2^+ , O_2^- 和 N_2 , N_2^+ , N_2^- 的键长大小次序应为:

- (A) $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$ 和 $\text{N}_2^- > \text{N}_2^+ > \text{N}_2$; (B) $\text{O}_2^- > \text{O}_2 > \text{O}_2^+$ 和 $\text{N}_2 > \text{N}_2^+ > \text{N}_2^-$
(C) $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$ 和 $\text{N}_2 > \text{N}_2^+ > \text{N}_2^-$; (D) $\text{O}_2^- > \text{O}_2 > \text{O}_2^+$ 和 $\text{N}_2^- > \text{N}_2^+ > \text{N}_2$

三、简答题 (12分)

- 1、写出 N_2 基态时的价层电子组态, 并解 N_2 的键长(109.8 pm)特别短、键能($942 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)特别大的原因。
- 2、试用前线轨道理论解释: 为什么乙烯加氢反应必须在催化剂存在情况下才能进行?
$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_6$$
- 3、试比较 $A1$ 和 $A3$ 这两种结构的异同(试从密置层的结构、堆积型式、晶胞、密置层方配位数、堆积系数、空隙形式和数目等加以比较)。
- 4、举例说明氢键有哪些类型(常规和非常规)。

四、计算题 (10分)

由 Ca , Ti 和 O 组成的三元离子晶体的结构可以看作是 Ca^{2+} 和 O^{2-} 一起有序地进行立方最密堆积。该晶体晶胞的顶点位置被 Ca^{2+} 占据, 体心位置被 Ti^{4+} 占据, 面心位置被 O^{2-} 占据。

- (1) 画出晶胞, 写出各离子的坐标参数;
- (2) 写出该晶体的化学式;
- (3) 说明该晶体的空间点阵形式;
- (4) 以 Ti^{4+} 的位置为晶胞顶点, 写出各离子的分数坐标;
- (5) 判断该晶体中是否存在分离的络离子, 简述理由。