

中山大学

二 00 六 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 478

科目名称: 物理化学 (含结构化学)

考试时间: 1 月 15 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。

基本常数: 摩尔气体常数: $R=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 法拉第常数: $F=96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$, 标准压力: $p^{\circ}=101325\text{Pa}$

第一部分

一、选择题 (每题 2 分, 共 34 分) 选择一个正确答案。

1、可逆过程是

- (A) 变化速率无限小的过程 (B) 作最大功的过程
(C) 循环过程 (D) 能使系统和环境完全复原的过程

2、电池电动势与氯离子活度无关的电池是

- (A) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(a_1) || \text{KCl}(a_2) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}$ (B) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(a_1) || \text{CuCl}_2(a_2) | \text{Cu}$
(C) $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{KCl}(a_2) || \text{AgNO}_3(a_1) | \text{Ag}$ (D) $\text{Ag} | \text{AgCl}(s) | \text{KCl}(a) | \text{Cl}_2(g) | \text{Pt}$

3、若系统经历一任意不可逆过程后, 则该系统的 ΔS

- (A) 一定大于零 (B) 一定小于零 (C) 一定等于零 (D) 无法确定

4、由 $\text{MgCO}_3(s)$ 、 $\text{BaCO}_3(s)$ 、 $\text{BaO}(s)$ 、 $\text{MgO}(s)$ 及 $\text{CO}_2(g)$ 构成的一个平衡系统, 其独立组分数和自由度分别为

- (A) 5, 3 (B) 4, 2 (C) 3, 1 (D) 3, 0

5、对于实际气体, 处于下列哪种情况时, 其行为与理想气体相近?

- (A) 高温高压 (B) 高温低压 (C) 低温高压 (D) 低温低压

6、根据气体反应的碰撞理论, 反应的速率与那些因素有关

- (A) 碰撞频率; (B) 碰撞能;
(C) 碰撞频率和碰撞能; (D) 反应焓。

7、在 373K 和 101.325 kPa 下, 水的化学势 $\mu[\text{H}_2\text{O}(l)]$ 和水汽的化学势 $\mu[\text{H}_2\text{O}(g)]$ 的关系是

- (A) $\mu[\text{H}_2\text{O}(g)] = \mu[\text{H}_2\text{O}(l)]$ (B) $\mu[\text{H}_2\text{O}(g)] > \mu[\text{H}_2\text{O}(l)]$
(C) $\mu[\text{H}_2\text{O}(g)] < \mu[\text{H}_2\text{O}(l)]$ (D) 无法知道

8、理想液态混合物的通性是

- (A) $\Delta V_{\text{混合}} = 0$, $\Delta S_{\text{混合}} = 0$, $\Delta H_{\text{混合}} = 0$, $\Delta G_{\text{混合}} = 0$
(B) $\Delta V_{\text{混合}} = 0$, $\Delta S_{\text{混合}} > 0$, $\Delta H_{\text{混合}} = 0$, $\Delta G_{\text{混合}} < 0$
(C) $\Delta V_{\text{混合}} = 0$, $\Delta S_{\text{混合}} > 0$, $\Delta H_{\text{混合}} = 0$, $\Delta G_{\text{混合}} = 0$
(D) $\Delta V_{\text{混合}} > 0$, $\Delta S_{\text{混合}} > 0$, $\Delta H_{\text{混合}} > 0$, $\Delta G_{\text{混合}} < 0$

9、工作在 100°C 和 25°C 的两个大热源间的卡诺热机的效率是

- (A) 20%, (B) 25%, (C) 75%, (D) 100%

10、给出方程式 $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{P}$, 则正确的叙述是

- (A) 此反应为二级反应; (B) 此反应为双分子反应;
(C) 此反应为基元反应; (D) 此反应各物质间的计量关系已定。

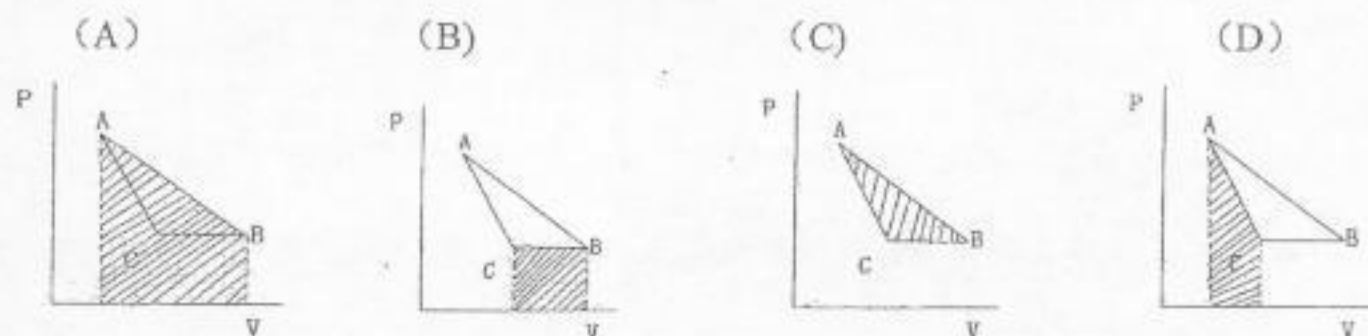
11、一个光化反应的量子效率是

- (A) 大于 1; (B) 等于 1; (C) 小于 1; (D) 前面三种都有可能

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第 1 页 共 5 页

- 12、讨论固体对气体的等温吸附的兰格缪尔(Langmuir)理论其最重要的基本假设为
 (A) 气体是处在低压下; (B) 固体表面的不均匀性;
 (C) 附是单分子层的; (D) 吸附是多分子层的。
- 13、理想气体经历如图所示的 $A \rightarrow B$ (等温), $B \rightarrow C$ (等压), $C \rightarrow A$ (绝热) 循环过程。对于其中 $B \rightarrow C$ 过程的热力学变化 ΔU_{BC} 的值用图中阴影面积来表示时对应的图为



- 14、同时具有亲水和亲油基团的分子作为表面活性剂是因为:
 (A) 在界面上产生负吸附; (B) 能形成胶囊;
 (C) 在界面上定向排列降低了表面能; (D) 使溶液的表面张力增大。
- 15、在甲醇分解的催化反应中, 反应温度为 600°C , 可选如下何种温度计来测量反应体系的温度。
 (A) 热电偶温度计, (B) 酒精玻璃温度计, (C) 精密电子温差测量仪, (D) 水银玻璃温度计。
- 16、在燃烧热实验中, 需用作图法求取反应前后真实的温度改变值 ΔT , 主要是因为:
 (A) 温度变化太快, 无法准确读取; (B) 校正体系和环境热交换的影响;
 (C) 消除由于略去有酸形成放出的热而引入的误差;
 (D) 氧弹计绝热, 必须校正所测温度值。
- 17、某反应无论反应物的起始浓度如何, 完成 65% 反应的时间都相同, 则反应的级数为:
 (A) 0 级反应, (B) 1 级反应, (C) 2 级反应, (D) 3 级反应

二、判断题 (每题 1 分, 共 16 分)

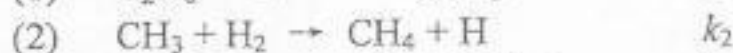
在正确的题号后加+, 在错误的题号后加-

- (1) 焓是系统的内能与膨胀功之和。
- (2) 一个过程若是可逆的, 则它的每一中间步骤也都是可逆的。
- (3) 在循环过程中没有功和热的变化, 因为系统又回到了始态。
- (4) 在绝热过程中焓总是不变的。
- (5) 分体积和偏摩尔体积都是强度量。
- (6) 孤立体系中自动过程的熵变都大于零。
- (7) 不可逆过程的自由能改变量都小于零。
- (8) 不可能出从单一热源取热使之完全转变成功, 而不引起其它变化。
- (9) 在二元合金的步冷曲线上, 转折点对应的温度即为该合金的最低共熔点。
- (10) 阿累尼乌斯活化能是指活化分子的最低能量与反应物分子的平均能量之差。
- (11) 一个反应的反应趋势大, 其速率却不一定快。
- (12) 一个实际进行的反应, 它一定同时满足热力学条件和动力学条件。
- (13) 零级反应肯定不是基元反应。
- (14) 在 $10\text{ cm}^3 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液中加入 50 cm^3 水, 其电导率将减少, 摩尔电导率也减少。
- (15) 热循环过程一定是一个可逆循环过程。
- (16) 一般说来, 化学吸附热大于物理吸附热。

三、简答计算题

1、(7分) 1mol 理想气体在温度为 T K 时, 绝热向真空膨胀体积增加一倍, 求此过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG 。

2、(6分) 对于反应 $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$, 其可能的机理为:



设反应 (1) 为快速对行反应, 对 H 可作稳态近似处理, 试写出 $d[CH_4]/dt$ 的表达式。

3、(5分) 欲用溶液法测定溴苯的偶极矩, 现查得溴苯、苯、乙醇、环己烷、四氯化碳的一些物理常数如下:

	溴苯	苯	乙醇	环己烷	四氯化碳
密度 $\rho^{20}/g \cdot cm^{-3}$	1.4950	0.879	0.789	0.7786	1.600
折光率 n^{20}	1.5594	1.5011	1.3614	1.4266	1.4603
沸点 $T_b/^\circ C$	156.43	80.3	78	80	75.5

上述物质中, 哪些可选作溶剂? 何种溶剂为最佳? 选择溶剂应考虑哪些因素?

4、(10分) 已知常压下, $Hg-Tl$ 二组分体系的数据如下 (分子量 $Hg=200.6$, $Tl=204.4$)

物质	Hg	Tl_2Hg_6	Tl	最低共熔点 E1 $w(Tl)=8\%$	最低共熔点 E2 $w(Tl)=41\%$
熔点/ $^\circ C$	-39	15	303	-60	0.4

(1) 绘制其温度-组成图 (示意图);

(2) 指出各相区、水平线段、交点的相数;

(3) 为扩大原水银温度计的低温测量范围, 应选什么组成的 $Hg-Tl$ 混合物做温度计较合适?

5、(10分) 电池 $Pt | H_2(101.325kPa) | HCl(0.1mol \cdot kg^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(s)$ 电动势 E 与温度 T 的关系为:
 $E/V = 0.0694 + 1.881 \cdot 10^{-3} T/K - 2.9 \cdot 10^{-6} (T/K)^2$

(1) 写出正极、负极和电池的反应式;

(2) 计算 298K 时该反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 、熵变 $\Delta_r S_m$ 以及电池恒温可逆放电时该反应的过程热效应 Q_r, m 。

6、(10分) 有一物理量的测定, 需将温度控制在 $308 \pm 0.02K$, 请设计一恒温装置, 以满足其控温要求。

A. 简要说明控温原理;

B. 画出实验装置示意图并指出相应部件的名称;

C. 指出引起温度波动的主要因素。

7、(10分) 已知苯甲酸的相对分子质量为 122, 它能溶于苯中, 有学者推测它在苯中是以二聚体的形态存在, 请提出一种物理化学实验方法, 对该物质在苯中是单体还是二聚体, 或两者的平衡状态存在作出判断。请说明实验原理、方法, 需要查阅和测定的数据, 以及对实验可能出现的各种结果的判断。

第二部分

一、填空题 (10 分)

1. 肽键中存在_____离域 π 键。
2. $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 分子中存在_____金属键, 其电子组态为_____。
3. 具有四面体外形的晶体的四个晶面的指标分别可表示为_____。
4. 将晶体中可能存在的各种宏观对称元素通过一个点尽可能组合可得到 3 2 个_____; 晶体的微观对称元素组合可得到 2 3 0 个_____; 他们分属 7 大_____; 有 1 4 种_____。
5. A_3 型密堆积可抽象出_____晶胞, 含_____个球, _____个结构基元, 该晶胞的特征对称元素为_____。
6. 环丁二烯的休克尔久期行列式为_____。
7. 联系晶体衍射方向和晶胞大小、形状的方程有_____和_____, 它们分别可由_____和_____为出发点推出。
8. 配位场理论的实质是配位化合物的_____理论, 同时吸收了_____理论的贡献。
9. 一个配位多面体结构中, 共边连接和共面连接会使结构的稳定性_____。

二、选择题 (10 分)

1. 按价电子对互斥理论, 下列哪个分子呈四面体形状
A. XeF_4 B. XeO_4 C. ICl_4^- D. BrF_4^-
2. 下列哪个分子不满足 18 电子规则
A. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ B. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ C. Cp_2Co D. $\text{Co}(\text{NO})_3$
3. 下列除哪个分子外通常容易形成 $\sigma-\pi$ 配键
A. CO B. H_2 C. H_2O D. C_2H_4
4. 下列哪个分子磁性最大?
A. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ B. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ C. $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ D. $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$
5. 在 001 型衍射中, $l = \text{奇数}$ 的衍射系统消光, 说明在 c 方向存在
A. 2_1 螺旋轴 B. 滑移面 C. 反轴 D. 镜面

三、判断题 (10 分)

1. 原子轨道经过杂化, 可使成键的相对强度增大。
2. 二聚 AlCl_3 分子中存在三中心二电子氯桥键。
3. 从 CsCl 晶体中可抽出立方体心晶胞。
4. 晶系的划分取决于晶胞参数的数值。

5. 晶体中每一组平行的晶面都可产生方向唯一的衍射。
6. NaCl 晶体是由一套 Na^+ 的面心立方点阵和一套 Cl^- 的面心立方点阵穿插而成。
7. 每种晶体的宏观对称元素系所对应的对称操作都符合群的定义。
8. 己三烯加热时发生对旋闭环。
9. 任何离子半径在各种情况下都应为一个固定的数值。
10. 离子极化现象将使离子键向共价键过渡。

四、计算题 (12 分)

已知某铜氧化物的立方晶胞中, 其中一类原子处于体心立方格, 另一类原子处于其它相错小立方体的中心, 其位置为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 。晶胞参数 $a=4.26\text{\AA}$, Cu 原子量为 63.5, O 原子量为 16, Cu K_α 射线波长 $\lambda=1.5\text{\AA}$ 。

- (1)、写出分子表达式。
- (2)、说明那一类原子表示铜原子, 那一类原子表示氧原子. 指出 Cu 原子和 O 原子配位
- (3)、试计算晶体密度 D
- (4)、用 Cu K_α 衍射计算 (220) 衍射的 $\sin\theta$ 值。