

# 华中科技大学

## 二〇〇六年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子物理、应用化学

(除画图题外, 所有答案都必须写在答题纸上, 写在试题上及草稿纸上无效, 考完后试题随答题纸交回)

### 一、填空题 (20分)

1、 $1 \times 10^3 \text{ kg H}_2\text{O}$  在  $373\text{K}$ ,  $101325\text{Pa}$  的条件下蒸发为同温同压的水蒸气, 热力学函数变量为  $\Delta U_1$ 、 $\Delta H_1$  和  $\Delta G_1$ , 现把  $1 \times 10^3 \text{ kg H}_2\text{O}$  (温度、压力同上) 放在恒  $373\text{K}$  的真空箱中, 控制体积, 体系终态的蒸气压也为  $101325\text{Pa}$ , 这时热力学函数的变量为  $\Delta U_2$ 、 $\Delta H_2$  和  $\Delta G_2$ , 则  $\Delta U_1$          $\Delta U_2$ 、 $\Delta H_1$          $\Delta H_2$ 、 $\Delta G_1$          $\Delta G_2$  (填 >、= 或 < )

2、有理想气体反应达化学平衡:  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 3\text{C}(\text{g})$ , 该反应为一吸热反应, 在等温下维持体系总压不变, 向体系加入惰性气体, 平衡向        移动, 若升高温度, 平衡向        移动。

3、 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  在真空容器中分解为  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 处于如下的化学平衡时:  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 该系统的自由度、独立组分数和相数分别为       、       和       。

4、已知  $298.15\text{K}$  时  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  及  $\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$  分别为  $-1411$ 、 $-1560$  及  $-286\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则反应  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$  是       。

5、AO 组成 MO 的成键三原则分别是       、       和       。

6、重量摩尔浓度为  $m$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液, 其  $m_{\pm} =$        ,  $a_{\pm} =$        。

7、电池  $\text{H}_2 | \text{H}^+(0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{H}^+(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{H}_2$  的  $E^0 =$        。

相同温度下, 对于下列两种浓度的醋酸溶液: (a)  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、(b)  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 有  $\Lambda_m(\text{a})$          $\Lambda_m(\text{b})$  (填 >、= 或 < )

8、温度为  $T$  时, 某一气体反应物中的总分子数为  $N$ , 能量为  $E$  的分子数为  $N_E$ , 则  $N_E$  与  $N$  的比值为       。

9、在  $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $MgSO_4$  和  $NaCl$  三种电解质中，对胶团结构为  $\{ (As_2S_3)_m \cdot nHS^- \cdot (n-x)H^+ \}^{x-} \cdot xH^+$  的  $As_2S_3$  溶胶的聚沉能力最强的是\_\_\_\_\_。

10、朗格谬 (Langmuir) 等温吸附方程所假设的前提是：\_\_\_\_\_。

## 二、问答题 (50 分)

1、(1) 请描述热力学三个定律的要点。

(2) 你如何运用物理化学的知识，对合成一新的化学产品进行可行性分析？要得到尽可能多的产品，可采取哪些措施？(10 分)

2、给出下列问题的正确答案：

1)  $l=3$  的一个原子轨道中能容纳的电子数。

2) 根据 VSEPR 理论，给出  $XeF_4$  和  $XeO_4$  分子的几何构型。

3) 某 AB 型晶体，属立方晶系，面心格子。已知晶胞中一个 A 原子的坐标为  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ，试确定该晶胞中其它 A 原子的坐标 (13 分)

3、补偿法 (或称对消法) 测原电池电动势的原理是什么？画简图给予说明。举例说明原电池电动势测定有何实际用途。(9 分)

4、如何利用 BET 吸附方程测定固体的比表面，写出主要步骤和有关计算公式。(9 分)

5、将  $FeCl_3$  溶液滴入沸水中可制得  $Fe(OH)_3$  溶胶，写出反应方程式，指出所得溶胶系统中的稳定剂，写出胶团结构式，溶胶显什么电性？(9 分)

## 三、计算题、分析题和推导题 (80 分)

1、1mol 某理想气体由始态 (400K, 0.20MPa) 分别经下列三个不同过程变到该过程所指定的终态，分别计算各过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。

(1) 恒温可逆膨胀到 0.10 MPa;

(2) 自由膨胀到 0.10 MPa;

(3) 恒温下对抗恒外压 0.10 MPa 膨胀到 0.10 MPa。(14 分)

2、在  $100^\circ C$  时，下列反应的  $K^0 = 8.0 \times 10^{-9}$ ， $\Delta S^0 = 125.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ，



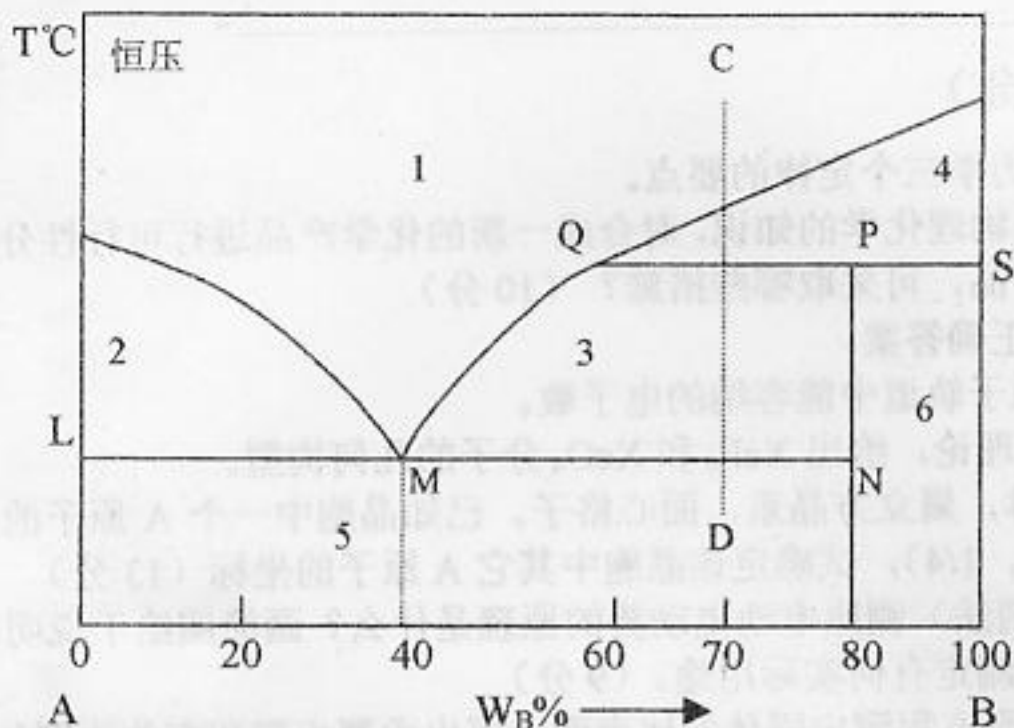
试计算，当反应开始时  $COCl_2(g)$  的量为 1 mol 时，

(1)  $100^\circ C$ ，总压 200.0kPa 时， $COCl_2$  的平衡转化率；

(2) 在  $100^\circ C$  时上述反应的  $\Delta H^0$ ；

(3) 假设反应的  $\Delta H^0$  不变，总压为 200.0kPa， $COCl_2$  的平衡转化率为 0.1% 时反应的温度。(14 分)

3、某两组分 (A 和 B) 的固液相图如下:



- (1) 说明各相区及 LMN、QPS 两条线上体系的相数及自由度数;
- (2) 描述含 B70% 的系统从 C 点冷却至 D 点过程中相的变化;
- (3) 当含 B20% 的熔体混合物 100g 冷却时, 最多可得到多少克纯 A (s)。 (12 分)

4、已知 298K 时, 电极  $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$  的  $\varphi^0 = 0.7991\text{V}$ ,  $\text{Cl}^- | \text{AgCl (s)} | \text{Ag}$  的  $\varphi^0 = 0.2224\text{V}$ ,

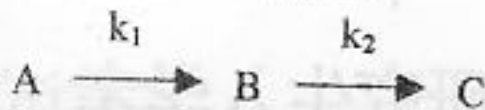
- (1) 依本题 (2) 中计算需要设计电池, 写出电极及电池反应, 计算标准电动势  $E^0$
- (2) 计算  $\text{AgCl}$  在  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$  溶液中的溶解度  $m$  (设此溶液的  $\gamma_{\pm} = 0.889$ )
- (3) 计算反应  $\text{AgCl (s)} = \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$  的  $\Delta_r G_m^0$ 。
- (4) 计算结果说明上述反应自动向何方向进行? 写出两电极组成电池的电池符号的正确表达式。 (14 分)

5、将定量  $\text{PH}_3 (\text{g})$  引入含有不参加反应的惰性气体的反应器中, 保持反应系统的温度为 873K,  $\text{PH}_3 (\text{g})$  可完全分解为  $\text{P}_4 (\text{g})$  和  $\text{H}_2 (\text{g})$ , 测得总压随时间的变化如下:

t/s	0	60	120	$\infty$
P/kPa	262.40	272.90	275.53	276.40

求上述反应的级数和速率常数。 (18 分)

6、两个简单反应组成下述反应:



反应开始时 A 的浓度为 a, 反应进行到某一时刻 t 时, A 的浓度为 x, B 的浓度为 y, 已经推导出  $x = ae^{-k_1 t}$ 。(1) 建立 B 的速度方程, (2) 依 B 的速度方程, 推导出相应的动力学方程为 (要求有详细的推导过程):

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (18 \text{ 分})$$