

二〇〇七年招收硕士研究生 入学考试自命题试题

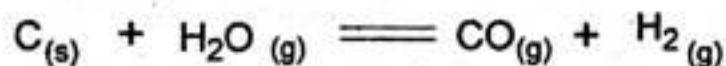
考试科目：物理化学

适用专业：无机化学、有机化学、物理化学、应用化学、高分子化学与物理

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

一、填空题 (40 分)

- 1、对三组分体系来说，体系最多可能有_____个自由度，它们分别是_____，_____和_____。
- 2、物理量 U 、 S 、 H 、 G 、 Q 、 W 、 T 和 P 中，_____是体系的强度性质；_____是体系的广度性质；_____是状态函数；_____与途径有关。
- 3、工业上制取水煤气的反应为：



在 673K 时，该反应的 $\Delta_r H_m^\circ = 133.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则增加碳的数量，平衡将_____移动；提高温度，平衡将_____移动；增加体系的总压，平衡将_____移动；反应体系中加入 N_2 ，平衡将_____移动。

4、1mol 理想气体在 300 K 下，从始态 100kPa 下向真空自由膨胀至原体积的 2 倍，则系统的 $\Delta U =$ _____、 $\Delta H =$ _____、 $\Delta S =$ _____、 $\Delta G =$ _____。

5、反应 $\text{A} \longrightarrow \text{P}$ 的速率常数 k_A 与温度 T 的关系为：

$$\lg \frac{k_A}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}} = -\frac{4482}{T/\text{K}} + 7.20$$

试卷编号：603

华中科技大学试题纸

共 4 页
第 1 页

准考证号：

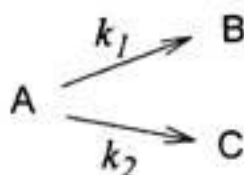
报考学科、专业：

姓名：

题
答
要
不
线
封
密

则该反应的活化能 $E_a =$ _____; 反应级数 $n =$ _____; 指数前因子 $A =$ _____。

6、对于一级平行反应:



则总反应速率常数 k , 产物 C_B 、 C_C 和反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与 k_1 、 k_2 的关系分别为 _____; _____; _____。

7、某一级反应 $A \longrightarrow$ 产物, 初始速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 1 小时后速率为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。则该反应的速率常数 $k =$ _____; 半衰期 $t_{1/2} =$ _____ 反应物初始浓度

$C_{A,0} =$ _____。

8、在希托夫 (Hittorf) 法测迁移数的实验中, 用 Ag 电极电解 AgNO_3 溶液, 测出在阳极区 AgNO_3 的浓度增加了 $x \text{ mol}$, 而串联在电路中的 Ag 库仑计上有 $y \text{ mol}$ 的 Ag 析出, 则 Ag^+ 离子迁移数为 _____。

9、超电势测量采用的是三电极体系, 即研究电极、辅助电极和参比电极, 其中辅助电极的作用是 _____; 参比电极的作用是 _____。

10、298 K 时, 已知 $E^\theta(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $E^\theta(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$, 则电池 $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(a_1=1)||\text{Cu}^{2+}(a_2=1)|\text{Cu(s)}$ 的电动势 $E^\theta =$ _____, 电池反应的平衡常数 $K^\theta =$ _____; 当电量耗尽时, 两离子的活度比 $a_1/a_2 =$ _____。

二、简述题 (50 分)

1、请从熵判据: $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} \overset{\text{自发}}{\underset{\text{平衡}}{\geq}} 0$ 出发, 推导出吉布斯判

据 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \overset{\text{自发}}{\underset{\text{平衡}}{\leq}} 0$ (10 分)

2、催化反应的主要特点是什么? 某反应在温度、压力一定的条件下, 平衡转化率为 36.8%, 当反应条件保持不变, 加入催化剂后, 反应速率提高 1000 倍, 此时该反应的平衡转化率为多少? 为什么? (7 分)

3、如何用电动势法测定 AgCl 的标准摩尔生成吉布斯函数 (8 分)

4、朗格缪尔 (Langmuir) 等温吸附方程所假设的前提是什么? 请根据 Langmuir 等温吸附方程讨论在以下两种情况下吸附量与压力的关系。

(1) 压力很低或吸附较弱时

(2) 压力很高或吸附较强时 (10 分)

5、利用结构化学原理, 分析并回答下列问题: (15 分)

(A) 对一个立方箱中的粒子, 在 $E < 12 \frac{h^2}{8ml^2}$ 的范围内: (1) 有多少个状态; (2) 有多少个能级; (3) 各能级的简并度是多少。

(B) 设双原子分子 A_2 的键轴为 z 轴, 在 A_2 分子中下列原子轨道能形成哪些化学键: $s, p_x, p_y, d_{z^2}, d_{xz}$ 。

(C) 根据 VSEPR 理论, 确定下列分子的几何构型: (1) XeF_2 , (2) XeF_4 , (3) XeO_4 , (4) $XeOF_4$ 。

(D) 立方晶系晶体中原子 A 以 A1 堆积, 已知晶胞中一个 A 原子的坐标为 $(1/4, 1/4, 1/4)$, 写出该晶胞中其它 A 原子的坐标。

三、计算题、分析题和推导题 (60 分)

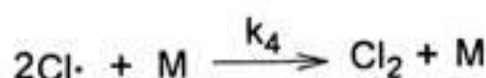
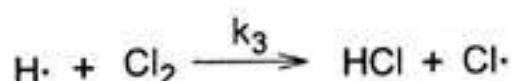
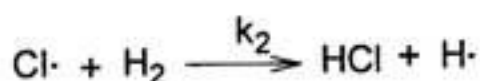
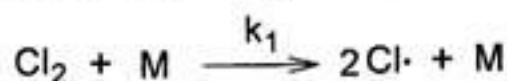
1、某气体状态方程为 $PV = n(RT + BP)$ (B 为常数), 气体的始态压力为 P_1 , 温度为 T_1 , 该气体经绝热真空膨胀后终态压力为 P_2 , 试求该过程的 Q , W 及气体的 ΔU , ΔH , ΔF , ΔG , ΔS 。(12 分)

2、已知 25°C 时, $\text{AgBr}(\text{s})$ 的溶度积 $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-13}$, 同温下用来配制 AgBr 饱和水溶液的纯水的电导率为 $5.497 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 试求该 AgBr 饱和水溶液的电导率。已知 25°C 时: $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) = 61.92 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 78.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

3、双光气分解反应 $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$ 为一级反应。将一定量的双光气迅速引入一个 280°C 的容器中, 715 s 后测得系统压力为 2.710

kPa; 经很长时间反应完了后系统压力为 4.008 kPa。305℃时重复实验, 经 320 s 系统压力为 2.838 kPa; 反应完了后系统压力为 3.554 kPa。求该反应的活化能。(10 分)

4、气相反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 的机理为:



(1) 请推证该反应的速率方程为: $\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$

(2) 该反应的表现活化能与各基元反应活化能的关系。(10 分)

5、相图分析 (13分)

已知101.325kPa下固体A, B的熔点分别为500℃和800℃, 它们可生成固体化合物AB(s), AB(s)加热至400℃时分解为AB₂(s)和x_B=0.40的液相, AB₂(s)在600℃时分解为B(s)和x_B=0.55的液相。该系统有一个低共熔点, 温度为300℃, 对应的液相组成为x_B=0.10。

(1) 请粗略绘出该系统的熔点—组成图;

(2) 标示图中各相区的稳定相态及三相线所代表的相平衡关系;

(3) 绘出x_B=0.45和x_B=0.50两点的步冷曲线;

(4) x_B=0.80的样品10mol, 自高温冷却到700℃时, 平衡共存两相的物质的量分别是多少?

6、300K时, 水的饱和蒸气压为3.529kPa, 密度为0.997×10³ kg·m⁻³, 表面张力为7.18×10⁻² N·m⁻¹。求半径为10⁻⁹ m 的小水滴在300K时的饱和蒸气压? (5分)