

物理化学

一、填空(每小题 2 分,共 32 分)

1. 理想气体等温($T=300\text{K}$)膨胀过程中从热源吸热 600J ,所做的功仅是变到相同状态最大功的十分之一,则体系的熵变 $\Delta S=(\quad)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。
2. 水在 100°C 及 101325Pa 压力下,由液体变为气体,改变量为零的热力学函数为(\quad)。
3. 液体 A 与 B 形成的二元溶液为非理想溶液,在特定组成, A 组分对拉乌尔定律发生负偏差,则 B 组分对拉乌尔定律发生(\quad)偏差。
4. 将 2mol 的 A 与 1mol 的 B 和 1mol 的 C 及 1mol 的 D 等液体物质混合,已知在此混合组成时, A、B、C、D 四个物质的偏摩尔 Gibbs 自由能分别为 $20.5, 38, 41$ 和 52kJ/mol ,则等温等压及初始组成时,反应 $2\text{A}+\text{B}=\text{C}+\text{D}$ 向生成(\quad)的方向进行。
5. A、B 两物质之间可形成两个稳定化合物 AB 和 AB_2 , A 与 B 的相图为形成低共熔点混合物相图,第一个低共熔点的组成为 $X_B=0.3$,现有 0.6mol 的 A 与 0.4mol 的 B 构成的熔融混合物,冷却过程中首先析出的是(\quad)。
6. 将反应 $\text{Zn}(\text{s})+\text{CuSO}_4(\text{L})=\text{Cu}(\text{s})+\text{ZnSO}_4(\text{L})$ 设计成电池,放 1F 的电量时,发生反应的 Zn 的量为(\quad)mol。
7. 25°C 时,体积为 1m^3 的容器中, O_2 的平动配分函数值为(\quad)。
8. 反应 $\text{A}=\text{P}$,当反应物反应掉四分之三所需时间是反应掉二分之一所需时间的三倍,则该反应级数为(\quad)。
9. 一定温度和压力下,气体在固体表面的吸附为自发过程,在此过程中 $\Delta S(\quad)0$ 。

10. 以过量的 Na_2SO_4 水溶液和 BaSO_4 水溶液制备溶胶, 胶团结构为(), 该溶胶带()电荷。

11. 碳原子基态到第一激发态(PS)之间允许的光谱跃迁是()。

12. H_2 分子的 Schrödinger 方程是()。

13. 气态分子 NH_3 和 BF_3 的分子点群分别是()和()。

14. 己三烯分子的离域能是()。

15. 水分子中 $\angle\text{HOH}=104.5^\circ$, 则氧原子的成键杂化轨道是 SP^x , $x=()$ 。

16. 红外光谱的选律是()。

二、选择题(每题 2 分, 共 8 分)

1. 电子云是()。

a) R^2 b) Y^2 c) r^2R^2 d) R^2r^2

2. 下列算符哪个是线性厄米算符()。

a) \sin b) \cos c) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}$ d) \log

3. 氢原子波函数 $\Psi_{3,2,-1}$ 中, 电子的轨道角动量是()

a) $\sqrt{6}h$ b) $\frac{\sqrt{3}}{2}h$ c) $\frac{\sqrt{2}}{2}h$ d) $\sqrt{2}h$

4. 具有顺磁性的分子是()。

a) N_2 b) CO c) NO d) CO_2

三、(本题 5 分) 已知 O_2 的转动惯量为 $I=1.935 \times 10^{-46} \text{Kg} \cdot \text{m}^2$, 若视氧气为理想气体, 求转动所产生的 C_{vm} 值。

四、(本题 5 分)证明:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_T$$

五、(本题 8 分)5mol 某理想气体($C_{p,m} = 2.5R$)由始态 400K, 202.65kPa 先反抗恒定外压 101.325kPa 绝热膨胀至压力与外压相同,而后恒压降温到 300K,最后绝热可逆压到 202.65kPa。求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔG 。假设该气体在 25°C 的标准熵为 $S_m^\ominus = 119.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

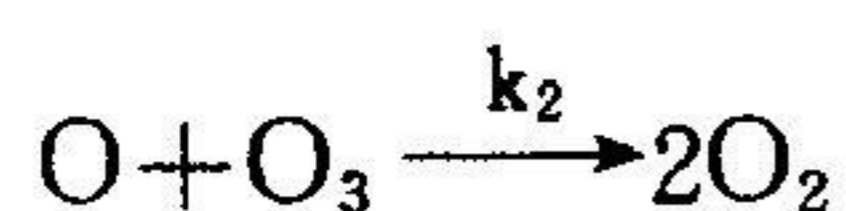
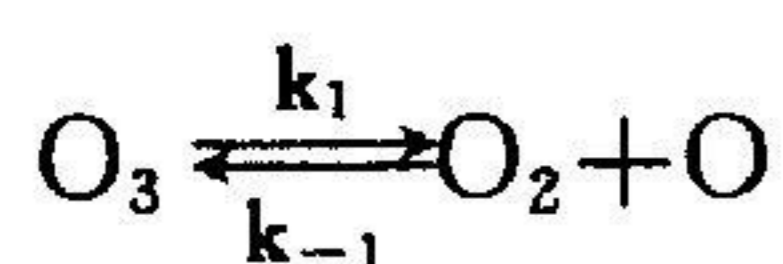
六、(本题 8 分)已知甲苯(A)、苯(B)在 90°C 下纯液体的饱和蒸汽压分别为 54.22kPa 和 136.12kPa,两者可以形成理想溶液,取 200 克甲苯和 200 克苯置于带活塞的导热器中,始态为一定压力下 90°C 的液态混合物,在恒温 90°C 下逐渐降低压力,问:

1. 压力降到多少时开始产生气相? 此气体的组成如何?
2. 压力降到多少时液相开始消失? 最后一滴液相的组成如何?

七、(本题 8 分)已知 25℃ 时, AgBr 的溶度积 $K_{sp} = 4.88 \times 10^{-13}$; Ag/Ag^+ 的标准电极电势为 0.7994V, $\text{Br}(l)/\text{Br}^-$ 的标准电极电势为 1.065V, 计算 25℃ 时

1. $\text{Ag}|\text{AgBr}(s)|\text{Br}^-$ 的标准电极电势;
2. $\text{AgBr}(s)$ 的标准生成自由能;
3. 实验测得 25℃ 时电池 $\text{Ag}|\text{AgBr}(s)|\text{Br}^-(a=1.0)||\text{Ag}^+(m_+=1.0)|\text{Ag}$ 的电动势为 0.7342V, 计算该 Ag^+ 溶液中 Ag^+ 的活度系数 γ_+ 。

八、(本题 6 分)反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的机理为



试推导反应速率 $r = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 的具体表达式。

九、(本题 10 分)反应 $2\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightarrow \text{C}(g) + \text{D}(s)$ 的速率方程为

$$-\frac{dp_B}{dt} = kP_A^{1.5}P_B^{0.5}$$

今将摩尔比为 2 : 1 的 A、B 混合气体通入 400K 的恒温密闭容器, 系统的初始压力为 $3kPa$, 50 秒钟时容器内压力为 $2kPa$; 问 150 秒钟时容器中 P_B 为多少?

十、(本题 10 分)某金属晶体 M_1 , 为立方面心结构, 密度为 $2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

1. 计算其晶胞参数和原子半径。 ($M_1=27$)

2. 写出 X 射线粉末衍射图 ($\text{CuK}\alpha, \lambda=1.542\text{\AA}$) 的前三条衍射线对应的衍射角。

3. 若用 M_2 取代八个顶点组成合金。

a) 合金的组成是什么? b) 晶体的空间点阵形式变为什么?

c) 分别写出 M_1 和 M_2 的分数坐标。 d) 画出合金胞中 (111) 晶面的原子排布。