

## 2002年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学(含结构化学)

科目代码: 434#

适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学  
物理化学、高分子化学与物理

(试题共 3 页)

(答案必须写在试卷上, 写在试题上不给分)

## 物理化学(含结构化学)试题

## 一. (16分) 选择与填空

1. 封闭体系内 1 mol 双原子理想气体(平)  $\epsilon =$  \_\_\_\_\_

(A)  $\frac{3R}{2V}$

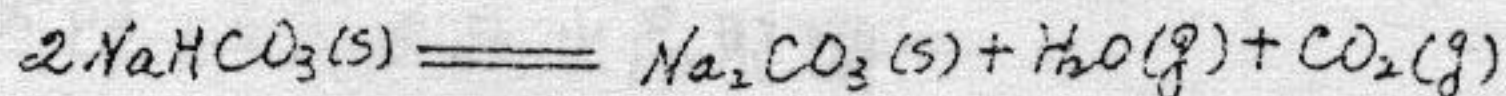
(B)  $\frac{2V}{5R}$

(C)  $\frac{5R}{2V}$

(D)  $\frac{7R}{2V}$

2. 某不挥发性溶质的稀溶液在 271.7 K 凝固, 已知该温度纯水的凝固点  $\beta = 3.178 \text{ kPa}$ , 则溶液的蒸气压为 \_\_\_\_\_

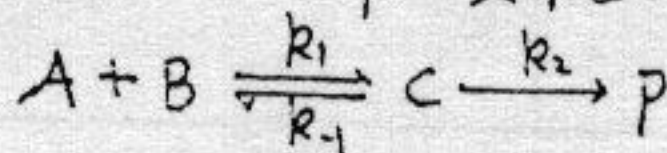
(A) 3.178 kPa (B) 3.134 kPa (C) 4.253 kPa (D) 5.823 kPa

3. 在一钢筒内有一体系从始态变化到终态, 已知  $\Delta U > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta G < 0$ , 此过程能否自动进行, 为什么? \_\_\_\_\_4.  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  在  $50^\circ\text{C}$  分解达平衡

体系的组分数为 \_\_\_\_\_, 自由度为 \_\_\_\_\_

5.  $\text{FeO}(\text{s})$  分解压力  $p$  与温度  $T$  的关系为

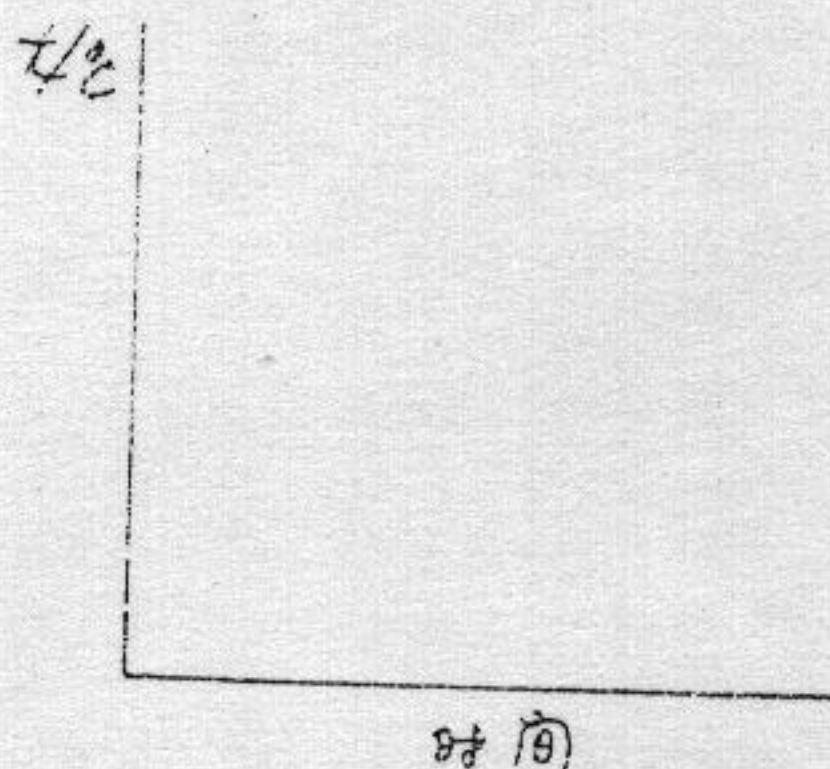
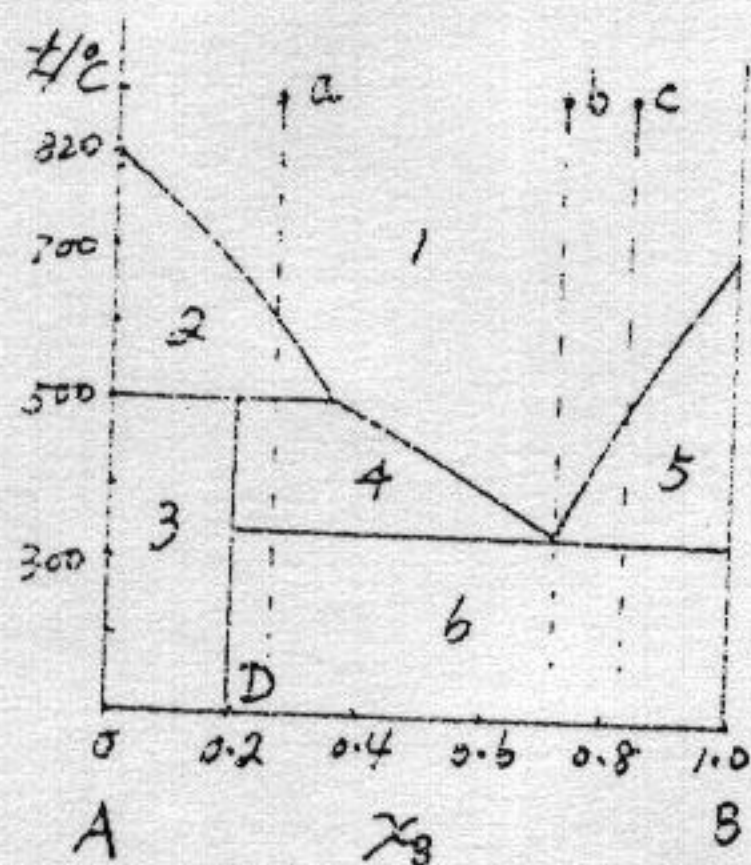
$$\lg p = -\frac{26730}{T} + 17.96$$

则分解反应  $\text{FeO}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$  的焓变  $\Delta H_m$  为 \_\_\_\_\_  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 6. 某反应  $A+B \rightarrow P$  其机理可表示为



三、(12分)  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $101.325\text{ kPa}$ 下将  $2\text{ mol}$  过饱和丙酮蒸气凝结为液体丙酮, 已知丙酮蒸气的热容为  $C_{p,m}(g) = -2.59 + 0.485T$   $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 丙酮的热容  $C_{p,m}(l) = 166.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  丙酮的饱和蒸气压  $p_s = 7502\text{ Pa}$ , 在其正常沸点  $355.5\text{ K}$  丙酮的蒸发热  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求丙酮凝结过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ , 判断过程能否自发进行。

四. (12分) 已知A、B二相分图一玻平衡相图如下:



1. 标出各区域或相态存在的相态
2. 画出 a、b、c 代表的三个物系冷却至  $200^{\circ}\text{C}$  的冷却曲线。
3. 确定 A 与 B 形成的化合物 D 的组成。
4. 已知纯 A 熔化过程的熵变  $\Delta_{\text{fus}} S_m = 12.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 以  $500^{\circ}\text{C}$  的纯液体 A 为标准态, 求  $500^{\circ}\text{C}$  与固体平衡共存的 AB 溶液中 A 的活度及活度系数。

五. (12分) 298.15 K 电池  $\text{Ag(s)} | \text{AgI(s)} | \text{HI(0.50 mol.kg}^{-1}) | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{Pt}$   
 的电动势  $E = 0.1519 \text{ V}$ , 已知  $\text{AgI(s)}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{I}^-$  的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-62.38$ 、 $105.80$ 、 $-55.94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,



1. 写出电极反应和电池反应式。

2. 当电池中有1F电量放出时求  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r S_m$ ,  $\Delta_r H_m$  及可逆热效应  $Q_r$ 。

3. 如果将电池短路, 此时电池放出多少热量?

六. (14分) 1. 一级对峙反应  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ , 实验测得300K时  $k_1 = 0.20 s^{-1}$ , A的起始浓度  $C_{A0} = 0.40 mol \cdot dm^{-3}$ , 300K时A, B的生成焓函数  $\Delta_f H^\circ(300K)$  分别为  $-1800$ ,  $-5672 J \cdot mol^{-1}$ 。

1. 求逆反应的速率常数  $k_2$ 。

2. 求100s后A的转化率及反应的半衰期  $t_{1/2}$ 。

七. (12分) 关于氮元素, 请回答下列问题:

1. 写出基态氮原子和基态氧原子的电子组态, 比较它们的电负性相对大小。

2. 写出基态氮分子的电子组态并确定其磁性。

3. 写出三种氮氧化物的分子式, 确定各分子中N的氧化数。

4. 确定  $NO_2^+$ ,  $NO_2$  及  $NO_2^-$  的几何形状, 比较它们的N-O键长并判断分子中有无离域  $\pi$  键, 如有, 写出离域  $\pi$  键  $\Pi_m^n$ 。

八. (12分)  $NiO$  可用作多种化学反应的催化剂, 是典型的离子晶体, 属立方晶系。  $Ni^{2+}$  的半径为72 pm,  $O^{2-}$  的半径为140 pm ( $Ni$  和  $O$  的相对原子质量分别为58.69和16.00)。

1. 确定晶体中  $Ni^{2+}$  的配位数及配位多面体的几何形状。

2. 确定晶体的点阵形式并画出晶胞图。

3. 确定晶胞中各离子的位置, 写出各离子的分数坐标。

4. 计算该晶体的密度。