

四川大学

2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目:物理化学

科目代码:495#

适用专业:物理化学

(试题共 2 页)

- 本试题共七题,满分 150 分,时间 3 小时。
- 答案必须写在答卷纸上,试题纸上答题无效。
- 允许使用非编程计算器、直尺等文具。

一、(18 分) 298.15K $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\circ = -3268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 正常沸点 80.1°C 时蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 30.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(298.15\text{K})$ 分别为 -393.5 、 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 求 298.15K $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g})$ 。
- (2) 求 80.1°C 时 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 蒸发过程的摩尔熵变 ΔS_m 。
- (3) 求 80.1°C 时 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 蒸发过程的 ΔG 。

二、(20 分) 铁经过冶炼参入适当的碳则变成钢。工业上常将钢件进行淬火, 提高钢件的性能。现将一块重 3.8kg 温度为 427°C 的铸钢放在 13.6kg 温度为 21°C 的油中淬火, 已知油的比热容为 $2.51 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 钢的比热容为 $0.502 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

- (1) 写出 Fe 和 C 在元素周期表中的位置及电子组态。
- (2) 淬火的主要作用是什么?
- (3) 求淬火过程钢的熵变、油的熵变和总熵变, 判断淬火过程能否自发进行?

三、(20 分) 298.15K 下列两反应的平衡常数为:

- ① $\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $K_p^\circ(1) = 2.37 \times 10^{-4}$
- ② $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3(\text{s}) = \text{LiCl} \cdot \text{NH}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$ $K_p^\circ(2) = 2.83 \times 10^{-2}$

- (1) 求 298.15K $\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{s})$ 和 $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3(\text{s})$ 的分解压力。
- (2) 将 0.05mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 0.2mol $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3(\text{s})$ 置于 2.4L 真空容器内, 计算在 298.15K 达平衡时体系的压力。
- (3) 求平衡体系各组分的物质的量。

四、(24 分) N_2O 在一密闭容器内分解, 恒温下测得分解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与 N_2O 的初始压力 p_0 成反比。改变实验温度测得如下实验数据:

T/K	p_0/kPa	$t_{\frac{1}{2}}$
967	39.21	1520
1085	46.0	53

(1) 写出 N_2O 分解反应的方程式。

(2) 在 967K, 当 N_2O 分解一半($t_{\frac{1}{2}}$)时混合气体的总压力为多少? 容器内 N_2 的摩尔分数 x_{N_2} 为多少?

(3) 求反应的级数。

(4) 求 967K 时反应的速率常数 k_c (浓度以 $mol \cdot dm^{-3}$ 表示)。

五、(24 分) 纳米 TiO_2 受太阳光激发, 价带电子越过禁带进入导带, 同时在价带产生空穴, 空穴易与表面吸附的 H_2O 、 HO^- 反应生成 $\cdot OH$, 电子则易与表面吸附的 O_2 反应生成 O_2^- , 回答下列问题:

(1) 写出 OH^- 、 $HO\cdot$ 、 O_2^- 的中文名称、电子组态、化学键、HOMO 及 LUMD。

(2) 空穴易与 H_2O 、 HO^- 反应的原因是什么?

(3) 电子易与 O_2 反应的原因是什么?

(4) 纳米 TiO_2 可作为光催化抗菌材料分解各类有机物的原因是什么?

(5) 自然界存在哪几种 TiO_2 矿?

(6) TiO_2 禁带宽度为 3.2eV, 用何种激发光可使价带电子越过禁带进入导带?

六、(22 分) 碘晶体晶胞中“碘分子”质心位置为 $(0,0,0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(0, 0, \frac{1}{2})$; 晶胞参数 $a=727$, $b=479$, $c=979$ pm; I-I 键长为 270pm。

(1) 画出晶胞图。

(2) 晶体中碘的原子数为多少? 确定其结构基元和结构基元数。

(3) 确定晶体的点阵型式。

(4) 分析“分子”及晶体的成键情况, 确定晶体的类型。

(5) 计算晶胞体积、碘的半径、晶体密度。

(6) 写出碘分子 I_2 的电子组态、所属点群, 分析碘晶体不属于密堆积结构的主要原因。

七、(22 分) 钢铁的金相有①奥氏体②马氏体③铁素体等。①是碳在 $\gamma-Fe$ 中的间隙固溶体; ②是碳在 $\alpha-Fe$ 中的过饱和间隙固溶体; ③是碳在 $\alpha-Fe$ 中的固溶体。纯铁在室温下称为 $\alpha-Fe$, 属 A_2 型结构, 晶胞参数为 $a=287$ pm, 加热到 910℃ 转变为 $\gamma-Fe$, $\gamma-Fe$ 属 A_1 型结构, $a=356$ Pm。

(1) 说明单质铁的磁性; 碳(C)的同素异性体有哪些?

(2) 画出 $\alpha-Fe$ 、 $\gamma-Fe$ 及马氏体的晶胞图(马氏体晶胞应标明碳的位置)。

(3) 确定 $\alpha-Fe$ 、 $\gamma-Fe$ 晶胞中空隙的种类、数目及位置, 写出 $\gamma-Fe$ 空隙的坐标。

(4) 计算 $\alpha-Fe$ 、 $\gamma-Fe$ 晶体的密度及 Fe 的原子半径。

(5) 比较钢铁三种主要金相硬度大小。