

一、(共 30 分) 填空与问答题(1):

(请按顺序把相应的答案写在答卷纸内, 注明题号, 不用抄题。)

1. 下列四个偏微商中哪个不是化学势?(2 分)

(A)  $(\partial U / \partial n_B)_{S, p, n_C}$  (B)  $(\partial H / \partial n_B)_{S, p, n_C}$

(C)  $(\partial F / \partial n_B)_{T, p, n_C}$  (D)  $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_C}$

2. 用熵判据来判别变化的方向和平衡条件时, 体系必须是( ), 除了考虑( ) 的熵变外, 还要考虑( ) 的熵变。(2 分)

3. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域子体系和离定域子体系都相同的是( )。(2 分)

(A)  $G, F, S$  (B)  $U, H, S$  (C)  $U, H, C_v$  (D)  $H, G, C_v$

4. 玻尔兹曼分布定律表达式为( ), 其适用条件为( )。(2 分)

5. 分子配分函数的定义为( ), 其适用条件为( )。(2 分)

6.  $\text{CaCO}_3(\text{s}), \text{CaO}(\text{s}), \text{BaCO}_3(\text{s}), \text{BaO}(\text{s})$  及  $\text{CO}_2(\text{g})$  构成的一个平衡物系, 其组分数为( )。(2 分)

(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5

7. 某地区的大气压为 6.133 104Pa, 如将下表中的四种固态物质在该地区加热, 问那种物质将发生升华。(2 分)

| 物质       | 汞                     | 苯     | 氯化苯                   | 氫                     |
|----------|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|
| 三相点温度/K  | 234.3                 | 278.7 | 550.2                 | 93                    |
| 三相点压力/Pa | 1.69 10 <sup>-4</sup> | 4813  | 5.786 10 <sup>4</sup> | 6.866 10 <sup>4</sup> |

8. 理想气体反应平衡常数  $K_x$  与  $K_c$  的关系是( )。(2 分)

(A)  $K_x = K_c (RT)^{\Delta n}$  (B)  $K_x = K_c P^{\Delta n}$  (C)  $K_x = K_c (RT/P)^{\Delta n}$  (D)  $K_x = K_c (V/n_B)^{\Delta n}$

9. 在光的作用下,  $\text{O}_2$  可转变为  $\text{O}_3$ , 当 1mol  $\text{O}_3$  生成时, 吸收了 3.01 10<sup>23</sup> 个光子, 则反应之总量子效率 为( )。(2 分)

(A) =1 (B) =1.5 (C) =2 (D) =3

10. 分别用反应物和生成物表示反应  $\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C}$  的反应速率, 并写出它们之间的关系为( )。(2 分)

11. 在基元反应中, 实验活化能  $E_a$  的物理意义为( )。(2 分)

12. 有下列溶液:

(A) 0.001mol kg<sup>-1</sup> KCl (B) 0.001mol kg<sup>-1</sup> KOH

(C) 0.001mol kg<sup>-1</sup> HCl (D) 1.0mol kg<sup>-1</sup> KCl

其中摩尔电导率最大的是( ), 最小的是( )。(2 分)

13. 将反应  $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Pb}$  设计成可逆电池反应, 则电池表示式为( )。(2 分)

14. 气体在固体表面上发生等温吸附过程, 熵如何变化( )?(2 分)

(A)  $\Delta S > 0$  (B)  $\Delta S < 0$  (C)  $\Delta S = 0$  (D)  $\Delta S$  不定

15.  $T = 298\text{K}$ , 水-空气表面张力  $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{N m}^{-1}$ ,  $(\partial \gamma / \partial T)_P = -1.57 \times 10^{-4} \text{N m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , 在  $T, P$  可逆地增加  $2\text{cm}^2$  表面, 对体系所作的功  $W = ( )$ , 熵变  $\Delta S = ( )$ 。(2 分)

二、(共 42 分) 计算题(1):

(请按顺序把相应的答案写在答卷纸内, 注明题号, 不用抄题。)

1. 27 °C 时, 将 100g Zn 溶于过量稀硫酸中, 反应若分别在开口烧杯和密封容器中进行, 那种情况放热较多? 多出多少?(4 分)

2. 298K, 101.3 kPa 下, Zn 和 CuSO<sub>4</sub> 溶液的置换反应在可逆电池中进行, 做出电功 200 kJ, 放热 6 kJ, 求反应的  $rU$ 、 $rH$ 、 $rF$ 、 $rS$ 、 $rG$ (设反应前后的体积变化可忽略不计)。(4 分)

3. 298.2K 时, 物质的量相同的 A 和 B 形成理想液体混合物, 求  $mixV$ 、 $mixH$ 、 $mixG$ 、 $mixS$ 。(4 分)

4. 已知反应  $2Cu(s) + (1/2)O_2(g) = Cu_2O(s)$  的  $rG_m = 169103 - 7.12T \ln T + 123.4T$ , 求反应在 298K 时的标准反应热和标准熵变。(6 分)

5. 二氧化氮热分解反应  $2NO_2 = 2NO + O_2$ , 经测定有如下数据

| 初始浓度                        | 初速率   |
|-----------------------------|---|
| 0.0225 mol dm <sup>-3</sup> | 0.0033 mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> |
| 0.0162 mol dm <sup>-3</sup> | 0.0016 mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> |

请据此确定此反应级数。(6 分)

6. 在 80% 的乙醇中, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl 水解是一级反应, 在不同温度下, 测得其 k 值如下:

| T / K               | 273                     | 298                     | 308                     | 318                     |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| k / s <sup>-1</sup> | 1.06 × 10 <sup>-5</sup> | 3.10 × 10 <sup>-4</sup> | 9.86 × 10 <sup>-4</sup> | 2.92 × 10 <sup>-3</sup> |

求实验活化能及指前因子。(6 分)

7. 列式表示下列两组电极中每组标准电极电势之间的关系: (4 分)

(1) Fe<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup> Fe(s), Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> Fe(s), Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> Fe<sup>2+</sup>

(2) Sn<sup>4+</sup> + 4e<sup>-</sup> Sn(s), Sn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> Sn(s), Sn<sup>4+</sup> + 2e<sup>-</sup> Sn<sup>2+</sup>

8. 298K 时某钢铁容器内盛 pH = 4.0 的溶液, 试通过计算说明此时钢铁容器是否会被腐蚀? 假定容器内 Fe<sup>2+</sup> 浓度超过 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> 时, 则认为容器已被腐蚀。已知:

(Fe<sup>2+</sup> / Fe) = 0.4402 V, H<sub>2</sub> 在铁上析出时的超电势为 0.40 V。(4 分)

9. 以 KI 和 AgNO<sub>3</sub> 为原料制备 AgI 溶胶时, 若 KI 过量, 则制得的 AgI 溶胶胶团结构为( ), 若 AgNO<sub>3</sub> 过量, 则制得的 AgI 溶胶胶团结构为( )。(4 分)

## II

### 三、(共 19 分) 填空题(2)

(请按顺序把相应的答案写在答卷纸内, 注明题号, 不用抄题。)

1. 以 Z 轴为键轴, 下列原子轨道之间能组成何种分子轨道:

dz<sub>2</sub>-dz<sub>2</sub> 组成\_\_\_\_\_轨道; dxy-dxy 组成\_\_\_\_\_轨道

dyz-dyz 组成\_\_\_\_\_轨道。

2. Li<sup>2+</sup> 离子的 schrodinger 方程为\_\_\_\_\_

3. 环丙烯基(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>) 中的离域键为\_\_\_\_\_, 其久期行列式为\_\_\_\_\_

4. 若某分子具有 C<sub>2</sub> 轴和与它垂直的  $\sigma_h$  镜面, 则此分子必有\_\_\_\_\_

5. AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> 离子中心原子 Al 的杂化轨道为\_\_\_\_\_几何构型为\_\_\_\_\_, 分子点群为\_\_\_\_\_

### 四、(共 10 分) 选择题(2)

(请按顺序把相应的答案写在答卷纸内, 注明题号, 不用抄题。)

1. 下面四种分子或离子中为顺磁性的是\_\_\_\_\_

(A)  $\text{Cl}_2$  (B)  $\text{O}_2^+$  (C)  $\text{CN}^-$  (D)  $\text{HCl}$

2. 两个晶面与晶轴分别相交于(a,2b,-c)和(2a,6b,3c), 则它们的晶面指标分别为

(A) (1, 2, -1), (2, 6, 3); (B) (1, 2, -1), (3, 1, 2);

(C) (2, 1, -2), (3, 1, 2); (D) (2, 1, -2), (2, 6, 3)

3. 金属铜为 A1 结构, 其晶胞形式和结构基元分别是:

(A) 立方面心, 4 个 Cu 原子; (B) 立方体心, 2 个 Cu 原子;

(C) 立方体心, 1 属于 Cu 原子; (D) 立方面心, 1 个 Cu 原子

4. 下列配位化合物高自旋的是\_\_\_\_\_

(A)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ; (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;

(C)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ; (D)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$

5. 同核双原子分子  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$  和  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2^-$  的键长大小次序应为:

(A).  $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$  和  $\text{N}_2 = > \text{N}_2^+ > \text{N}_2^-$ ; (B)  $\text{O}_2 = > \text{O}_2 > \text{O}_2^+$  和  $\text{N}_2 > \text{N}_2^+ > \text{N}_2^-$

(C).  $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$  和  $\text{N}_2 > \text{N}_2^+ > \text{N}_2^-$ ; (D)  $\text{O}_2 = > \text{O}_2 > \text{O}_2^+$  和  $\text{N}_2 = > \text{N}_2^+ > \text{N}_2^-$

五、(共 8 分) 计算题(2)

(请按顺序把相应的答案写在答卷纸内, 注明题号, 不用抄题。)

已知某铜氧化物的立方晶胞中, 其中一类原子处于体心立方格, 另一类原子处于其它相错小立方体的中心, 其位置为(1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 3/4), (1/2, 3/4, 1/2), (3/4, 1/2, 1/2)。晶胞参数  $a=4.26 \text{ \AA}$ , Cu 原子量为 63.5, O 原子量为 16, Cu K $\alpha$  射线波长  $\lambda=1.5 \text{ \AA}$ 。

(1). 写出分子表达式。

(2). 说明那一类原子表示铜原子, 那一类原子表示氧原子. 指出 Cu 原子和 O 原子配位数。

(3). 试计算晶体密度 D

(4). 用 Cu K $\alpha$  衍射计算 (220) 衍射的  $\sin^2 \theta$  值。

中山大学

一九九九年攻读硕士学位研究生入学考试试题答案

一. 填空与问答题(1):

1. [答] (C)

2. [答] 绝热封闭体系 体系 环境

3. [答] (C)

4. [答]  $N_i = (N/q) \exp(-\epsilon_i/kT)$

近独立粒子体系, 且为处于热力学平衡态的孤立体系

5. [答]  $q = \sum_j \exp(-\epsilon_j/kT)$

处于热力学平衡态近独立粒子体系中的单个分子

6. [答] (A)

7. [答] 氙将发生升华, 因为只有外压处于三相点的压力以下时, 逐步加热才可能从固相直接进入气相

8. [答] (D)

9. [答] (C)

10. [答]  $r_A = (1/3)r_B = (1/2)r_C$

11. [答] 活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值

12. [答] 摩尔电导率最大的是(C), 最小的是(D)

13. [答] Pt Sn $^{2+}$ , Sn $^{4+}$  Pb $^{2+}$  Pb

14. [答] (B)

15. [答]  $W = dA = 14.34 \times 10^{-6} \text{ J}$   
 $S = 3.14 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1}$

二. 计算题(1):

1. [答] 在开口烧杯进行时热效应为  $Q_p$ , 在密封容器中进行时热效应为  $Q_v$ , 后者因不做膨胀功故放热较多, 多出的部分为

$$nRT = (100/65.4) \times 8.314 \times 300 = 3814 \text{ J}$$

2. [答]  $W_f = 200 \text{ kJ}$ ,  $W_v = 0$ ,  $W = W_f + W_v = 200 \text{ kJ}$

$$rU = Q \quad W = 206 \text{ kJ}$$

$$rH = rU + (PV) = rU + P \Delta V = 206 \text{ kJ}$$

$$rS = QR/T = 20.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$rF = rU - T \Delta S = 200 \text{ kJ}$$

$$rG = rH - T \Delta S = 200 \text{ kJ}$$

3. [答]  $\Delta_{mix}V = 0$

$$\Delta_{mix}H = 0$$

$$\Delta_{mix}G = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) = -3437 \text{ nA J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{mix}S = -R \ln X_B = 11.53 \text{ nA J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

4. [答]  $\left( \frac{rG_m}{T} \right)_P = 169 - 103/T - 7.21/T$  (2 分)

与  $\left( \frac{rG_m}{T} \right)_P = \frac{rH_m}{T} - 7.21/T$  比较得 (1 分)

$$\frac{rH_m}{T} = 169 - 103 + 7.21/T = 166.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 分)}$$

$$\left( \frac{rG_m}{T} \right)_P = 116.28 - 7.121 \ln T$$

与  $\left( \frac{rG_m}{T} \right)_P = \frac{rS_m}{T}$  比较得 (1 分)

$$rS_m(298\text{K}) = 116.28 + 7.121 \ln 298 = 75.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (1 分)}$$

5. [答]  $dc/dt = kcn$ , 将二组数据分别代入

$$n = [\lg(c_1/dt) - \lg(c_2/dt)] / (\lg c_1 - \lg c_2) = 2.2$$

可认为反应为二级反应

6. [答] 据  $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ , 可得平均活化能  $E_a = 92.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\text{据 } k = A \exp(-E_a/RT) \quad A = 5.26 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

7. [答]  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 3 \quad (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = 2 \quad (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  (2 分)

$$(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 2 \quad (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}) = 2 \quad (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$
 (2 分)

8. [答]  $(H^+/H_2) = (0.05916 \text{ pH} - 0.40) \text{ V} = 0.6366 \text{ V}$

$$(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.6177 \text{ V}$$

$$(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > (H^+/H_2),$$

$\text{Fe}^{2+}$  易还原为  $\text{Fe}$ ,  $\text{H}_2$  被氧化为  $\text{H}^+$ , 故容器不被腐蚀

9. [答]  $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^{-(n-x)}\text{K}^+]_x \cdot x\text{K}^+$  (2 分)

$[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^{(n-x)}\text{NO}_3^-]_x \cdot x\text{NO}_3^-$  (2 分)

II

一、

1. [答]  $CP = (CP, B)(\text{生成物}) - (CP, B)(\text{反应物})$

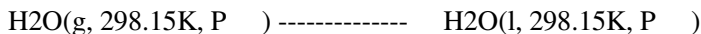
2. [答] 因为渗透平衡相律为  $f = C - \pi + 3$

$$C = 3, \quad \pi = 2, \quad f = 4,$$

二. 计算题(2)

1. [答] 设计过程如下:

G





- $G_1 \quad G_3 \quad G_2$   
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298.15\text{K}, 3167\text{Pa}) \text{-----} \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298.15\text{K}, 3167\text{Pa})$   
 $G = G_1 + G_2 + G_3 \quad nRT \ln P_2/P_1 = 8.59\text{kJ}$
2. [答]  $\{[G_m(T) - U_m(0K)]/T\} = 220.37\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $U_m(0K) = [fU_m(0K)] = 76.433\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $R \ln K_p = \{[G_m(T) - U_m(0K)]/T\} + U_m(0K)/T = 143.938$   
 $K_p = 3.03 \cdot 10^{-8}$
3. [答]  $d[B]/[B]^n = k dt$  积分此式  
 $1/(n-1) \{1/[B]^{n-1} - 1/[B]_0^{n-1}\} = kt$   
 将  $[B] = 1/2[B]_0$  代入上式  
 $t_{1/2} = (2^{1/n} - 1)/\{k(n-1)[B]_0^{n-1}\}$
4. [答] 电池反应:  $\text{AgCl}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2(\text{P}) \rightarrow \text{H}^+(\text{a}=1) + \text{Cl}^-(\text{a}=1) + \text{Ag}(\text{s})$   
 $rG_m = nFE = 21.52\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $rS_m = nF(E/T)p = 62.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $rH_m = rG_m + T rS_m = 40.205\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. [答]  $\ln(P/P_0) = 2V_m / RTR'$   
 $P = 5345\text{Pa}$