

642 643 644 645 646

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、分析、有机、高分子、材料、物理化学		物理化学(结构化学)	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

一、选择题 (共 10 题 20 分)

1. 理想气体绝热向真空膨胀, 则:

- (A) $\Delta S = 0, W = 0$ (B) $\Delta H = 0, \Delta U = 0$
 (C) $\Delta G = 0, \Delta H = 0$ (D) $\Delta U = 0, \Delta G = 0$

2. 某反应进行完全所需时间是有限的, 且等于 c_0/k , 则该反应是:

- (A) 一级反应 (B) 二级反应 (C) 零级反应 (D) 三级反应

3. 恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能:

- (A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 无法确定

4. 某化学反应在 300 K, p^\ominus 下于烧杯中进行, 放热 $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若在相同条件下安排成可逆电池进行, 吸热 $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该体系的熵变为:

- (A) $-200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $-20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. 273 K, $2 \times 101.3 \text{ kPa}$ 时, 水的化学势比冰的化学势:

- (A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较

6. 冬季建筑施工中, 为了保证施工质量, 常在浇注混凝土时加入少量盐类, 其主要作用是?

- (A) 增加混凝土的强度 (B) 防止建筑物被腐蚀
 (C) 降低混凝土的固化温度 (D) 吸收混凝土中的水份

7. 在相同温度和压力下, 凹面液体的饱和蒸气压 p_r 与水平面液体的饱和蒸气压 p_0 相比 (同一种液体):

- (A) $p_r = p_0$ (B) $p_r < p_0$ (C) $p_r > p_0$ (D) 不能确定

8. 将半径相同的三根玻璃毛细管分别插入水、乙醇水溶液和 NaCl 水溶液中, 三根玻璃毛细管液面上升高度分别为 h_1, h_2, h_3 , 则:

- (A) $h_1 > h_2 > h_3$ (B) $h_1 > h_3 > h_2$ (C) $h_3 > h_1 > h_2$ (D) $h_2 > h_1 > h_3$

9. 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的两个电解质溶液, 其电阻分别为 1000Ω 和 500Ω , 则它们依次的摩尔电导率之比为

- (A) 1:5 (B) 5:1 (C) 10:5 (D) 5:10

本试题共 6 页, 此页是第 1 页。

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、分析、有机、高分子、材料、物理化学		物理化学(结构化学)	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

10. 某气体状态方程为 $p = f(V)T$, $f(V)$ 仅表示体积的函数, 恒温下该气体的熵随体积 V 的增加而:

- (A) 增加 (B) 下降 (C) 不变 (D) 难以确定

二、填空题 (共 10 题选 5 题 10 分)

11. 将高分子化合物电解质 NaR 水溶液和水用半透膜隔开, 当达到 Donnan 平衡时, 膜外水的 pH > 7。

12. 有理想气体反应达化学平衡 $A(g) + B(g) = 3C(g)$, 在等温下维持体系总压不变, 向体系中加入惰性气体, 平衡 右 移动; 若将气体置于钢筒内加入惰性气体后平衡 左 移动。

13. 同样浓度的 NaCl, $CaCl_2$, $LaCl_3$, $CuSO_4$ 四种不同的电解质溶液, 其中离子平均活度系数 γ_{\pm} 最大的是 NaCl 溶液。

14. 液滴越小, 饱和蒸气压越 低; 而液体中的气泡越小, 气泡内液体的饱和蒸气压越 大。

15. 电池 $Pt, H_2(10 \text{ kPa}) | HCl(1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | H_2(100 \text{ kPa}), Pt$ 是否为自发电池? 是 $E = 1.79 \text{ V}$ 。

16. 10 mol 单原子分子理想气体的 $(\partial H / \partial T)_V = 95.611 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

17. 一般情况下, 连续反应的决速步是 最慢的那一步。

18. 综合反应 $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B \xrightarrow{k_3} C$, 稳态浓度 $c_B = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

19. 对于任何宏观物质, 其焓 H 一定 > 内能 U (填上 >、<、=), 因为 $H = U + pV$ 。

20. 已知: $\phi^\ominus(I_2/I^-) = 0.536 \text{ V}$, $\phi^\ominus(Br_2/Br^-) = 1.065 \text{ V}$, $\phi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.360 \text{ V}$ 。溶液中各卤素离子浓度相等, 在不考虑超电势的情况下, Cl_2 , Br_2 , I_2 析出的先后顺序是 $I_2 > Br_2 > Cl_2$ 。

本试题共 6 页, 此页是第 2 页。

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、分析、有机、高分子、材料、物理化学		物理化学(结构化学)	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

三、计算题 (共 7 题选 5 题 60 分)

(21、22 任选一题)

21. 12 分 试设计一个电池, 在其中进行下述反应



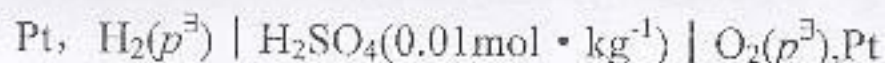
(1) 写出电池的表达式

(2) 计算上述电池反应在 298 K 时的平衡常数 K^\ominus

(3) 设将过量磨细银粉加到浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 当反应达平衡后 Ag^+ 的浓度为多少? (设活度系数均等于 1)

已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$.

22. 12 分 298 K 时, 下述电池的 E 为 1.228 V,



已知 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的生成热 $\Delta_f H_m^\ominus = -286.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求:

(1) 该电池的温度系数

(2) 该电池在 273 K 时的电动势, 设反应热在该温度区间内为常数

23. 14 分 在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 60°C 时, N_2O_4 有 50% 解离, 100°C 时有 79% 解离, 试计算:

(1) 反应 $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ 的平衡常数和解离热;

(2) 60°C 时反应的 K_p , K_c , K_x 各为多少?

(24、25 任选一题)

24. 14 分 反应 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{F}^-$

是一个酸催化反应; 设反应的速率公式可表示为:

$$-d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]/dt = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]^a [\text{H}^+]^b$$

本试题共 6 页, 此页是第 3 页。

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: A

卷别: A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、分析、有机、高分子、材料、物理化学		物理化学(结构化学)	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。
今摘取其三次实验结果列于下表:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]_0/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$t/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{h}$	$t_{3/4}/\text{h}$
0.1	0.01	25	1	2
0.2	0.02	25	0.5	1
0.1	0.01	35	0.5	1

① 试求 a, b
② 试计算速率常数 k 值
③ 求该反应的活化能 E_a

25. 14 分 已知 N_2O_5 的分解反应机理为:

$$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{NO}_2 + \text{NO}_3$$

$$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{k_2} \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$$

$$\text{NO} + \text{NO}_3 \xrightarrow{k_3} 2\text{NO}_2$$

(1) 用稳态近似法证明它在表观上是一级反应
(2) 在 298 K 时, N_2O_5 分解的半衰期为 5 h 42 min, 求表观速率常数和分解完成 80% 所需的时间。

26. 14 分 10g He(可视为理想气体)在 400 K 时压力为 $5p^\ominus$, 今在等温、恒定外压 $10p^\ominus$ 下进行压缩。试计算此过程的 Q, W 及气体物质的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F$ 和 ΔG 。已知 He 的摩尔质量为 $4.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

27. 6 分 设苯和甲苯组成理想溶液, 在 293 K 时其蒸气压分别为 9919 Pa 和 2933 Pa。若把等质量的苯和甲苯混合起来请计算:

(1) 苯和甲苯的分压 ,

本试题共 6 页, 此页是第 4 页。

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、分析、有机、高分子、材料、物理化学		物理化学(结构化学)	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

(2) 苯和甲苯在气相中的摩尔分数。(已知苯和甲苯的相对分子质量分别为 78 和 92)。

四、问答题 (共 5 题 30 分)

28. 6 分 请写出 Gibbs 对热力学及化学热力学的四个贡献。

29. 6 分 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度各为若干?

(1) $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$;

(2) 若在上述体系中再加入少量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 。

30. 6 分 回答下列说法是否正确, 并简述原因。

(1) 298 K 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 糖水的渗透压与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 食盐水的渗透压相等;

(2) 农田中施肥太浓植物会被烧死, 盐碱地农作物长势不良甚至枯萎。

31. 6 分 一个绝热圆筒上有一个理想的(无摩擦无重量的)绝热活塞, 其内有理想气体, 内壁绕有电炉丝。当通电时气体就慢慢膨胀, 因为这是个恒压过程, $Q_p = \Delta H$, 又因为是绝热体系, 所以 $\Delta H = 0$, 这个结论是否正确, 为什么?

32. 6 分 对化学反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ 设计如下电池:

$\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2 | \text{Pt}$ 其电池反应写作:

(-) $\text{H}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

(+) $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

电池反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ (设 H_2 的压力相同)

这样有无问题? 如何改正? 平衡时电池的电动势为多少?

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: A

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、分析、有机、高分子、材料、物理化学		物理化学(结构化学)	

结构部分: (常数: $N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $1\text{eV}=1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, $1\text{kJmole}^{-1}=83.593\text{cm}^{-1}$)

五、回答下列问题(每题 5 分, 选作三题, 本题总满分 15 分)

- 1、简述原子轨道形成分子轨道的条件?
- 2、解释在 CO_2 , CO 和丙酮分子中, 丙酮中 $\text{C}-\text{O}$ 键键长最长的原因。
- 3、用分子轨道理论预测 N_2^+ , O_2^+ 和 F_2^+ 能否稳定存在; 它们的键长与其中性分子相对大小如何?
- 4、简要解释何为键级(键序)。
- 5、一个电子主量子数为 4, 这个电子的 l , m , m_s 等量子数可取什么值? 这个电子共有多少种可能的状态?

六、计算并说明下列问题(每题 5 分, 选作三题, 本题满分 15 分)

- 1、已知烯丙基阳离子的三个 π 分子轨道为: ($A=1/2$, $B=1/\sqrt{2}$)

$$\psi_1 = A\phi_1 + B\phi_2 + A\phi_3$$

$$\psi_2 = B\phi_1 - B\phi_3$$

$$\psi_3 = A\phi_1 - B\phi_2 + A\phi_3$$

问亲电反应发生在哪个原子上?

- 2、 CH_3OD 中 $\text{O}-\text{D}$ 的伸缩振动频率为 2200cm^{-1} , 试推算 CH_3OH 中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动频率。

- 3、某多电子原子的一个光谱支项为 3D_2 。在此光谱支项所表征的状态中, 原子的轨道角动量为_____, 原子的自旋角动量为_____, 原子的总角动量为_____, 在外磁场作用下, 该光谱支项将分裂为_____个微观状态。

- 4、写出下列分子所属的点群并标注有无偶极矩:

丙二烯, CO_3^{2-} , SF_6 , NF_3 , SO_4^{2-}

- 5、若氢原子基态到某激发态跃迁光谱波长为 $1.217 \times 10^{-5} \text{ cm}$, 求该激发态的量子数 n 。