

西北大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

一、选择题(每个选择题有 a, b, c, d 四个答案, 其中只有一个是正确的, 请将答案答在答题册上。答在本试题纸上的答案一律无效。)共 30 分, 每题 2 分。

1. 1 mol 液体苯在 298.2 K 时置于弹式量热计中完全燃烧, 同时放热 $3264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则其等压燃烧焓为

- a. $3268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $-3268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
c. $3264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. $-3268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 1 mol 某液体在其沸点蒸发为气体, 下列各量哪个增加了?

- a. 蒸气压 b. 蒸发热
c. 熵 d. 吉布斯自由能

3. 常温下, 氢气经过节流膨胀时, 有

- a. $Q=0$ $\Delta H=0$ $\Delta T>0$ b. $Q=0$ $\Delta H=0$ $\Delta T<0$
c. $Q>0$ $\Delta H=0$ $\Delta T>0$ d. $Q<0$ $\Delta H=0$ $\Delta T<0$

4. 理想气体从同一始态出发经可逆与不可逆两种绝热过程,

- a. 可以达到同一终态。
b. 不可以达到同一终态。
c. 不能断定 a, b 哪一种正确。
d. 可以达到同一终态, 视绝热膨胀还是绝热压缩而定。

5. 对于下列两种状态, 水的化学势之间有什么关系?

状态 A: 374.2 K , p^\ominus , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; 状态 B: 374.2 K , p^\ominus , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- a. $\mu_A = \mu_B$ b. $\mu_A < \mu_B$
c. $\mu_A > \mu_B$ d. 无法确定其关系

6. 某理想气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为 ϵ , 其简并度为 2。设 $\epsilon = kT$, 则相邻两级上最概然分子数之比 N_1/N_2 的值为

- a. 0.135 b. 0.368 c. 0.424 d. 0.736

7. 已知水在 373.2 K , p^\ominus 下的蒸发热为 $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且与温度无关。当外压降到 66.87 kPa 时, 水的沸点为多少?

- a. 298.2 K b. 373.2 K c. 361.7 K d. 273.2 K

8. 某反应具有一个有助于反应的活化熵 $\Delta_\ddagger S_m^\ddagger$, 使反应速率常数比 $\Delta_\ddagger S_m^\ddagger = 0$ 时大 1000 倍, 则反应的实际 $\Delta_\ddagger S_m^\ddagger$ 为

- a. $57.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ b. $25.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
c. $120.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ d. 无法求解

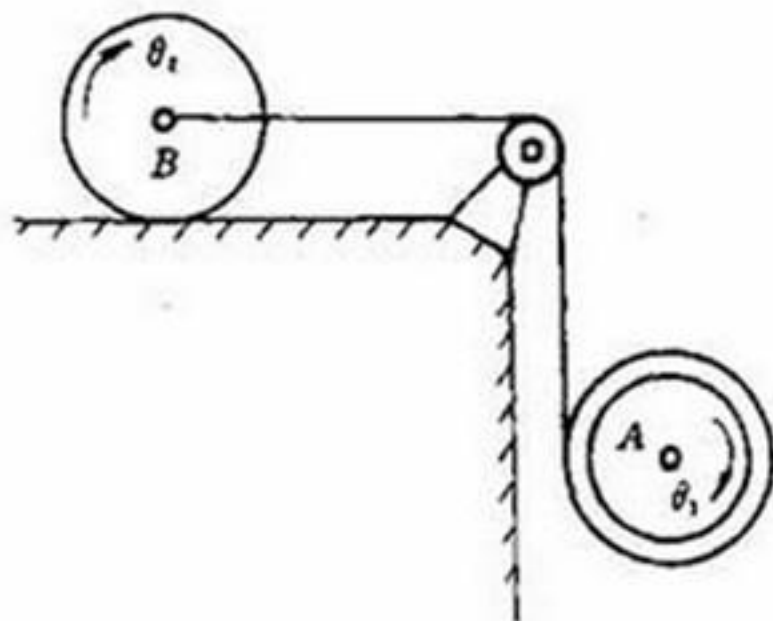
9. 常用的甘汞电极反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, 设饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘汞电极的电极电势相应地为 φ_1 , φ_2 , φ_3 , 则 298 K 时, 三者之间的相对大小是

- a. $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ b. $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$
c. $\varphi_2 > \varphi_1 > \varphi_3$ d. $\varphi_3 > \varphi_1 = \varphi_2$

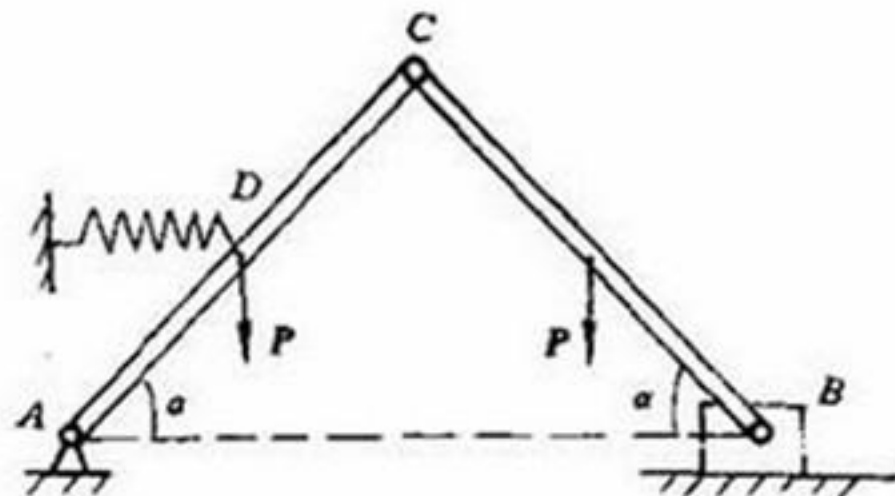
10. N_2O_5 在 298 K 时分解反应的半衰期为 5.0 h, 且与 N_2O_5 的初始压力无关。那么此反应在 298 K 条件下完成 90% 所需的时间为

- a. 18.9 h b. 10.3 h c. 13.1 h d. 51.3 h

六、(10分) 在附图 5-8 所示系统中, 已知匀质薄壁圆筒 A 质量为 m_1 , 半径为 r ; 匀质圆柱 B 质量为 m_2 , 半径为 r , 圆柱 B 沿水平面作纯滚动, 滑轮质量忽略不计. 试以 θ_1 和 θ_2 为广义坐标, 用拉格朗日方程建立系统的运动微分方程。



附图 5-8



附图 5-9

七、(10分) 由重 $P = 50 \text{ N}$, 长为 l 的两个相同的匀质杆 AC 和 CB 组成的曲柄连杆机构如附图 5-9 所示. D 处用水平弹簧拉住, 使 $\alpha = 45^\circ$ 时系统平衡, 不计摩擦. 试用虚位移原理求弹簧力的大小。

11. 在平行反应中要提高活化能较低的反应的产率,应采取的措施为

- a. 升高反应温度; b. 降低反应温度;
c. 反应温度不变; d. 不能用改变温度的方法

12. 混合等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KI}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液,得到一溶胶体系,分别加入:
(1) MgSO_4 ; (2) CaCl_2 ; (3) Na_2SO_4 , 则聚沉能力大小为

- a. (1) > (2) > (3) b. (2) > (1) > (3)
c. (3) > (1) > (2) d. (3) > (2) > (1)

13. 胶体粒子的电动电位(Zeta 电位)是指:

- a. 固体表面与本体溶液之间的电位降;
b. 紧密层、扩散层分界处与本体溶液之间的电位降;
c. 扩散层与本体溶液之间的电位降;
d. 固液之间可以相对移动处与本体溶液之间的电位降。

14. NO_2 所属分子点群为

- a. T_d b. O_h c. C_{2v} d. D_{3h}

15. Na 原子的基态光谱支项为

- a. $^3P_{1/2}$ b. $^2S_{1/2}$ c. 1S_0 d. 4S_1

二、苯在正常沸点 353 K 下的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今将 353 K 及 p^\ominus 下的 $1 \text{ mol C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气(设为理想气体)。

- (1) 请计算在此过程中苯吸收的热量 Q 与做的功 W ;
(2) 求苯的摩尔汽化熵 $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$ 及摩尔汽化自由能 $\Delta_{\text{vap}} G_m^\ominus$;
(3) 应用有关原理,判断上述过程是否为不可逆过程?(该题 10 分)

三、已知 298 K 时的下列数据:(该题 12 分)

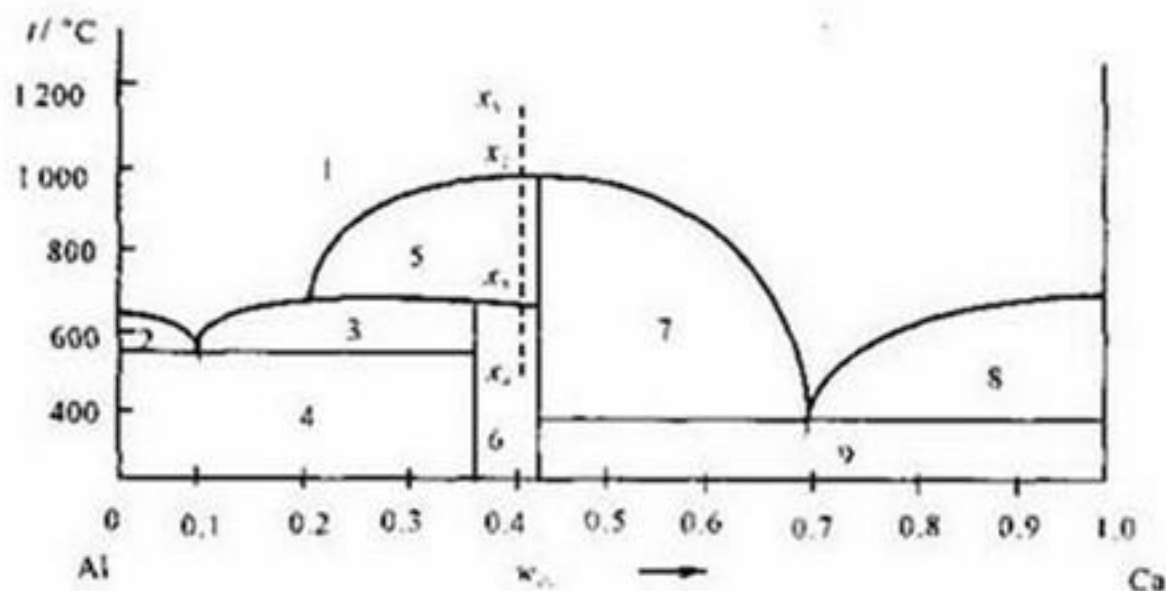
	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	$\text{BaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1219	-558	-393
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	112.1	70.3	213.6

试计算:

- (1) 298 K 时 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 分解反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$;
(2) 298 K 时 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 的分解压力。
(3) 假设分解反应的 $\Delta C_p = 0$, 求 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 的分解温度。

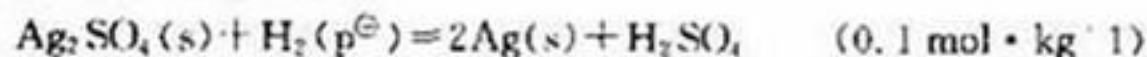
四、如附图 4.1 所示是 Al-Ca 体系的相图。(该题 10 分)

- (1) 试标出各区域存在的相。
(2) 画出含 Ca 质量分数为 0.4 的熔液由 1200 °C 冷却至 400 °C 的步冷曲线。
(3) 叙述其冷却过程的相及自由度的变化。



附图 4.1

五、298 K 时 p^\ominus 压力下,有化学反应



已知, $\varphi^\ominus(\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}) = 0.627 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ 。

(1) 试为该化学反应设计一可逆电池,并写出其电极和电池反应进行验证。

(2) 计算该电池的电动势 E , 设活度系数等于 1。

(3) 计算 Ag_2SO_4 的离子活度积 K_{sp} 。(该题 12 分)

六、一氧化氮氧化的反应机理为



按下述三种情况,推求用生成 NO_2 表示的反应速率方程式: $\text{dc}_{\text{NO}_2}/\text{dt}$ 。(该题 10 分)

(1) 设中间物 N_2O_2 非常活泼。

(2) 式(a)中正逆反应的活化能都很小,而(b)式活化能大。

(3) 在 298K 恒容和氧气大大过量的条件下,实验测得半衰期 $t_{1/2}$ 和初压之间的关系如附表 4.1 所示:

附表 4.1

$p_0(\text{O}_2)/\text{Pa}$	66 661	33 330	33 330	16 665
$p_0(\text{NO})/\text{Pa}$	1 333	1 333	2 666	2 000
$t_{1/2}/\text{min}$	80	160	80	213

七、有一立方晶系的离子晶体,晶胞中各粒子的分数坐标分别为

Ti^{4+} 0, 0, 0; Ba^{2+} 1/2, 1/2, 1/2;

O^{2-} 0, 0, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0。

请回答下列问题:

(1) 该晶系的点阵式、结构基元、点群是什么?

(2) 指出 Ti^{4+} 和 Ba^{2+} 分别填充在阴离子所形成的何种空隙中。

(3) Ti^{4+} 和 Ba^{2+} 联合组成何种型式的堆积?

(4) 试用电价规则判断该晶体中是否存在独立的离子基团。(该题 8 分)

八、用 HMO 法处理 O_3 分子

(1) 计算离域 π 键的离域能;

(2) 计算离域 π 键的分子轨道;

(3) 计算中心氧原子的总键级。(该题 8 分)