

# 河北大学 2005 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、物化、高分子、材料物理与化学		物理化学(结构化学)	23 日上午

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

物理化学

一、选择题 (共 15 题 30 分)

1. 在一简单的(单组分, 单相, 各向同性)封闭体系中, 恒压只做膨胀功的条件下, 吉布斯自由能值随温度升高如何变化?

(A)  $(\partial G/\partial T)_p > 0$  (B)  $(\partial G/\partial T)_p < 0$  (C)  $(\partial G/\partial T)_p = 0$  (D) 视具体体系而定

2.  $\text{CuSO}_4$  与水可生成  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  三种水合物, 则在一定温度下与水蒸气平衡的含水盐最多为:

(A) 3 种 (B) 2 种 (C) 1 种 (D) 不可能有共存的含水盐

3. 石墨(C)和金刚石(C)在  $25^\circ\text{C}$ ,  $101\ 325\ \text{Pa}$  下的标准燃烧焓分别为  $-393.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-395.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则金刚石的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\circ$  (金刚石,  $298\ \text{K}$ ) 为:

(A)  $-393.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (B)  $-395.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (C)  $-1.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (D)  $1.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 真实气体的标准态是:

(A)  $f=p^\circ$  的真实气体

(B)  $p=p^\circ$  的真实气体

(C)  $f=p^\circ$  的理想气体

(D)  $p=p^\circ$  的理想气体

5. 室温下,  $10p^\circ$  的理想气体绝热节流膨胀至  $5p^\circ$  的过程有:

(1)  $W > 0$  (2)  $T_1 > T_2$  (3)  $Q = 0$  (4)  $\Delta S > 0$

其正确的答案应是:

(A) (3), (4) (B) (2), (3) (C) (1), (3) (D) (1), (2)

6.  $1\ \text{mol}$  某气体的状态方程为  $pV_m = RT + bp$ ,  $b$  为不等于零的常数, 则下列结论正确的是:

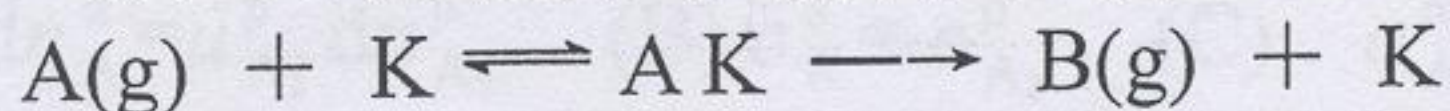
(A) 其焓  $H$  只是温度  $T$  的函数

(B) 其内能  $U$  只是温度  $T$  的函数

(C) 其内能和焓都只是温度  $T$  的函数

(D) 其内能和焓不仅与温度  $T$  有关, 还与气体的体积  $V_m$  或压力  $p$  有关

7. 低压下, 气体 A 在表面均匀的催化剂上进行催化转化反应, 其机理为:



第一步是快平衡, 第二步是速控步, 则该反应的半衰期为:

(A)  $t_{1/2} = 0.693/k$  (B)  $t_{1/2} = 1/(kp_{A_0})$  (C)  $t_{1/2} = p_{A_0}/(2k)$  (D) 无法确定



# 河北大学 2005 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、物化、高分子、材料物理与化学		物理化学(结构化学)	23 日上午

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

物理化学

8. 设  $\theta$  为表面覆盖度, 根据 Langmuir 理论, 其吸附速率为:

- (A)  $a\theta$       (B)  $a\theta p$       (C)  $a(1-\theta)p$       (D)  $a(1-\theta)$

9. 纯液体温度升高时, 表面张力

- (A) 随温度升高指数增大      (B) 随温度升高线性降低

- (C) 随温度呈对数变化      (D) 不变

10. 反应  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  的速率常数单位是  $\text{s}^{-1}$ 。对该反应的下述判断哪个对?

- (A) 单分子反应      (B) 双分子反应      (C) 复合反应      (D) 不能确定

11. 关于光化学反应的特点, 以下说法不正确的是: A

- (A) 无需活化能      (B) 具有良好的选择性

- (C)  $\Delta_r G_m > 0$  的反应也能发生      (D) 温度系数小

12. 电池反应中, 当各反应物及产物达到平衡时, 电池电动势为:

- (A) 等于零      (B)  $E^\ominus$       (C)  $(RT/zF)\ln K_a$       (D) 不一定

13. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?

- (A) 铜片      (B) 铁片      (C) 镀锡铁片      (D) 锌片

14. 在 101 325 Pa 的压力下,  $\text{I}_2$  在液态水和  $\text{CCl}_4$  中达到分配平衡 (无固态碘存在), 则该体系的自由度数为:

- (A)  $f^* = 1$       (B)  $f^* = 2$       (C)  $f^* = 0$       (D)  $f^* = 3$

15. 某物质溶解在互不相溶的两液相  $\alpha$  和  $\beta$  中, 该物质在  $\alpha$  相中以 A 形式存在, 在  $\beta$  相中以  $\text{A}_2$  形式存在, 则  $\alpha$  和  $\beta$  两相平衡时:

- (A)  $\mu_A^\alpha \text{d}n_A^\alpha = \mu_{\text{A}_2}^\beta \text{d}n_{\text{A}_2}^\beta$       (B)  $c_A^\alpha = c_{\text{A}_2}^\beta$       (C)  $a_A^\alpha = a_{\text{A}_2}^\beta$       (D)  $2\mu_A^\alpha = \mu_{\text{A}_2}^\beta$

二、填空题 (共 10 题 20 分)

16. 室温时, 水在一根粗细均匀的玻璃毛细管中, 将上升到高度  $h$ , 如将毛细管折断至  $h/2$  处, 水将沿壁升至  $\frac{h}{2}$  处, 此时管中水面的曲率半径将 增大



# 河北大学 2005 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、物化、高分子、材料物理与化学		物理化学(结构化学)	23 日上午

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

17. 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 向右 移动; 若将气体置于钢筒内加入惰性气体后平衡 不 移动。

18. 某二组分溶液中组分 A 和 B 对 Raoult 定律均产生正偏差。则活度系数  $\gamma_A$  > 0;  $\gamma_B$  > 0;。(填 >, < 或 =)

19. 298 K 时, 纯碘( $I_2$ , 固)在水中的溶解度为  $0.00132 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 今以  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  浓度的  $I_2$  的水溶液为参考态, 并假设此溶液中  $I_2$  遵守亨利定律, 则在此参考态时  $I_2$  的摩尔生成 Gibbs 自由能为  $0.00132$ 。

20. 在恒熵恒容只做体积功的封闭体系里, 当热力学函数 熵 到达最小值时, 体系处于平衡状态。

21. 同浓度的 KCl, KOH 和 HCl 三种溶液, 其中摩尔电导率最大的是 HCl。

22. 已知反应  $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$  在 298 K 时恒容反应热  $Q_V = -564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{H}_2(g)$  在 298 K 时标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\circ =$   $-282$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

23. 对于 Au 溶胶而言, 当以  $\text{NaAuO}_2$  作为稳定剂时, 其胶团结构是:  $[(\text{NaAuO}_2)_x (\text{AuO}_2)_x]^{+x}$

24. 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。

25. 从理论上分析电解时的分解电压,  $E_{\text{分解}} =$   $E_{\text{析}} + \frac{1}{2} IR$ , 而且随电流强度  $I$  的增加而 增大。

三、计算题 (共 7 题 62 分)

26. (13 分) 在 673 K 时, 设反应  $\text{NO}_2(g) = \text{NO}(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g)$  可以进行完全,

产物对反应速率无影响, 经实验证明该反应是二级反应,  $-d[\text{NO}_2]/dt = k[\text{NO}_2]^2$ ,  $k$  与温度  $T$  之间的关系为:

$$\ln k = -12886.7/(T/\text{K}) + 20.27 \quad (k \text{ 单位为 } \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$$

(甲) 求此反应的指前因子  $A$  及实验活化能  $E_a$



# 河北大学 2005 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、物化、高分子、材料物理与化学		物理化学(结构化学)	23 日上午

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

(乙) 若在 673 K 时, 将  $\text{NO}_2(\text{g})$  通入反应器, 使其压力为 26.66 kPa, 发生上述反应,

试计算反应器中的压力达到 32.0 kPa 时所需的时间(设气体为理想气体)。

27. (12 分) 由乙烷裂解制乙烯反应



在 1000 K 和 151.988 kPa 压力下, 标准平衡常数  $K_p^\ominus = 0.898$ , 反应开始前体系中只有

2 mol 乙烷, 求:

- (1) 反应达平衡时的反应进度;
- (2) 乙烯的最大产率;
- (3) 平衡混合物中各气体的物质的量分数。

28. (12 分) 300.15 K 时 1 mol 理想气体, 压力从  $p^\ominus$  经等温可逆压缩到  $10p^\ominus$ , 求  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$ ,  $\Delta F_m$  和  $\Delta G_m$ 。

29. (10 分) 已知电池反应:  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

(1) 写出电池表达式及电极反应

(2) 已知  $\phi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$ ,  $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$

计算该电池在 298 K 时的标准电动势

(3) 计算反应的标准平衡常数

30. (5 分) NO 分子有一个成对电子, 且第一电子激发态简并度为  $g_1 = 2$ ,  $\Delta \tilde{\nu}_e = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_0 = 121 \text{ cm}^{-1}$ , 求 500 K 时 NO 的电子配分函数  $g_e$ 。

31. (5 分) 已知  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液的电导率为  $7.38 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\lambda_m^\infty(\text{K}^+) = 7.352 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  (假设  $\lambda_m = \lambda_m^\infty$ ), 求阴离子的淌度。



# 河北大学 2005 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、物化、高分子、材料物理与化学		物理化学(结构化学)	23 日上午

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

32. (5 分) 乙烯丙烯醚受热重排成丙烯乙醛的反应, 在 150-200°C 间:

$$k_r = 5.0 \times 10^{11} \exp(-125\,400 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT) \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

试求: (1) 活化焓  $\Delta^\ddagger H_m^\circ$  ;

(2) 活化熵  $\Delta^\ddagger S_m^\circ$  并作简单解释。

已知: 玻耳兹曼常数  $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 普朗克常数  $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

## 四、问答题 (共 3 题 18)

33. (6 分) 一溶液 pH=7, 含活度为 0.1 的  $\text{Cl}^-$ , 若  $\text{O}_2$  在 Pt 极上的超电势为 0.72 V, 试问此溶液插入铂极电解时, 阳极上哪一种离子先析出?

已知:  $\phi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3596 \text{ V}$ ,  $\phi^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ 。

34. (6 分) 胶体是热力学的不稳定体系, 但它能在相当长的时间里稳定存在, 试解释原因。

35. (6 分) 回答下列说法是否正确, 并简述原因。

(1) 二组分理想溶液的总蒸气压大于任一组分的蒸气压;

(2) 298 K 时,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  糖水的蒸气压与  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  食盐水的渗透压相等;

(3) 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。试述原因。



# 河北大学 2005 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、物化、高分子、材料物理与化学		物理化学(结构化学)	23 日上午

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

结构化学

- 有一混合气体  $N_2$ 、 $HCl$ 、 $CO$ 、 $O_2$ , 可观察到转动光谱的是:  
(A)  $N_2$  (B)  $O_2$  (C)  $O_2$ 、 $N_2$  (D)  $HCl$ 、 $CO$
- 单核羰基络合物  $Fe(CO)_5$  的立体构型为:  
(A) 三角双锥 (B) 四面体 (C) 正方形 (D) 八面体
- 有一 AB 晶胞, 其中 A 和 B 原子的分数坐标为 A (0,0,0), B ( $1/2$ ,  $1/2$ ,  $1/2$ ), 属于:  
(A) 立方体心点阵 (B) 立方面心点阵  
(C) 立方底心点阵 (D) 立方简单点阵
- CaS 晶体已由粉末法证明具有 NaCl 型结构, 其第一条衍射线的衍射指标是:  
(A) 100 (B) 110 (C) 111 (D) 210
- 红外光谱测得 S-H 的伸缩振动频率为  $2000\text{cm}^{-1}$ , 则 S-D 的伸缩振动频率为:  
(A)  $2000\text{cm}^{-1}$  (B)  $1440\text{cm}^{-1}$  (C)  $3000\text{cm}^{-1}$  (D)  $4000\text{cm}^{-1}$
- 等径圆球的六方最密堆积中, 八面体空隙数: 四面体空隙数: 球数 = 1:  
2: 1。
- $Ni(CO)_4$  中 Ni 与 CO 之间形成  $\sigma-\pi$  键。
- $CH=C=O$  分子属于点群, 其大  $\pi$  键是  $\pi_3^4$ 。
- $d^2sp^3$  杂化轨道形成 正八面体 几何构型。
- $SF_6$  分子属与  $D_h$  点群。