

# 河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析、有机、应用化学		物理化学	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。

## 一、选择题 (共 20 题 40 分)

1. 二元溶液及其溶剂的比表面自由能分别为  $\gamma$  和  $\gamma_0$ , 已知溶液的表面超量  $\Gamma_2 < 0$ , 则  $\gamma$  与  $\gamma_0$  之间的关系符合以下哪种?

- (A)  $\gamma > \gamma_0$  (B)  $\gamma = \gamma_0$  (C)  $\gamma < \gamma_0$  (D) 不能确定

2. 对物质的量为  $n$  的理想气体,  $(\partial T / \partial p)_S$  应等于:

- (A)  $V/R$  (B)  $V/nR$  (C)  $V/C_V$  (D)  $V/C_p$

3. 单原子分子理想气体的  $C_{V,m} = (3/2)R$ , 温度由  $T_1$  变到  $T_2$  时, 等压过程体系的熵变  $\Delta S_p$  与等容过程熵变  $\Delta S_V$  之比是:

- (A) 1:1 (B) 2:1 (C) 3:5 (D) 5:3

4. 某反应的反应物消耗一半的时间正好是反应物消耗  $1/4$  的时间的 2 倍, 则该反应的级数是:

- (A) 0.5 级反应 (B) 0 级反应 (C) 1 级反应 (D) 2 级反应

5. 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)  $a(1-\theta)$

6. 正常沸点时液体气化为蒸气的过程在定压下升高温度时体系的  $\Delta_{\text{vap}} G^\ominus$  值应如何 (A)  $\Delta_{\text{vap}} G^\ominus = 0$  (B)  $\Delta_{\text{vap}} G^\ominus \geq 0$  (C)  $\Delta_{\text{vap}} G^\ominus < 0$  (D)  $\Delta_{\text{vap}} G^\ominus > 0$

7. 恒温恒压条件下, 某化学反应若在电池中可逆进行时吸热, 据此可以判断下列热力学量中何者一定大于零?

- (A)  $\Delta U$  (B)  $\Delta H$  (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta G$

8. 室温下,  $10p^\ominus$  的理想气体绝热节流膨胀至  $5p^\ominus$  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)

9. 压力为  $10^6 \text{ Pa}$  的  $2 \text{ m}^3$  范德华气体进行绝热自由膨胀, 直至体系压力达到  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  时为止。此变化中, 该气体做功为多少?

- (A)  $2 \times 10^6 \text{ J}$  (B)  $10^6 \text{ J}$  (C)  $10^5 \text{ J}$  (D)  $0 \text{ J}$



# 河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析、有机、应用化学		物理化学	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。

10. 理想气体在绝热条件下, 经恒外压压缩至稳定, 此变化中的体系熵变  $\Delta S_{\text{体}}$  及环境熵变  $\Delta S_{\text{环}}$  应为:

(A)  $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$

(B)  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$

(C)  $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

(D)  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

11. 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

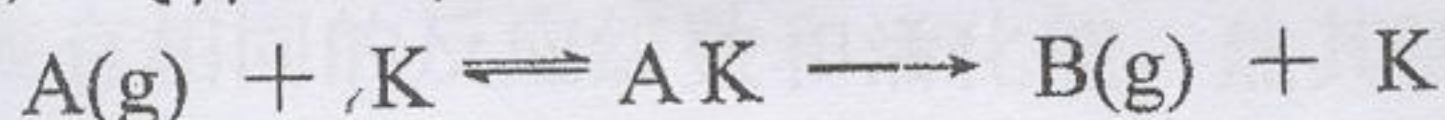
(C) 镀锡铁片

(D) 锌片

12. 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)  $1.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

13. 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, 则该反应表观为几级?

(A) 零级

(B) 一级

(C) 二级

(D) 无级数

14. 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

15. 有一  $\text{ZnCl}_2$  水溶液,  $m=0.002\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm}=0.83$ , 则  $a_{\pm}$  为:

(A)  $1.66 \times 10^{-3}$  (B)  $2.35 \times 10^{-3}$  (C)  $2.64 \times 10^{-3}$  (D)  $2.09 \times 10^{-4}$

16. 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

17. 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)  $E^{\circ}$

(C)  $(RT/zF)\ln K_a$

(D) 不一定



# 河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析、有机、应用化学		物理化学	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。

18.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  氯化钡水溶液的离子强度为:

- (A)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (B)  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (C)  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (D)  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

19. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域粒子体系和离域粒子体系都相同的是:

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

20. 一定体积的水, 当聚成一个大水球或分散成许多水滴时, 同温度下, 两种状态相

比以下性质保持不变的有:

- (A) 表面能 (B) 表面张力 (C) 比表面 (D) 液面下的附加压力

二、填空题 (共 15 题 30 分)

21. 无限稀释  $\text{LiCl}$  水溶液的摩尔电导率为  $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 298 K  $\text{LiCl}$  稀溶液中  $\text{Li}^+$  的迁移数为 0.3364, 则  $\text{Cl}^-$  离子的摩尔电导率  $\lambda_m$

$7.633 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

22. 两个反应有相同的反应级数和活化能, 然其活化熵差为  $50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则两反应在任何温度下的速率常数比为 \_\_\_\_\_。

23. 在横线上填上  $>$ 、 $<$ 、 $=$  或 ? (? 代表不能确定)。

水在 373.15 K 和 101.325 kPa 下通过强烈搅拌而蒸发, 则

(A)  $\Delta S = Q/T$   $Q$  为该过程体系吸收的热量

(B)  $\Delta F = -W$

24. 摩尔分数为 0.5 的甲醇水溶液在 293.15 K 和  $p^\theta$  下, 每摩尔溶液的体积为  $2.83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 甲醇的偏摩尔体积为  $3.95 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 把 1 mol 甲醇加入上述大量溶液中, 体积增加 \_\_\_\_\_  $\text{m}^3$ , 加入 1 mol 水体积又增加 \_\_\_\_\_  $\text{m}^3$ 。

25. 从理论上分析电解时的分解电压,  $E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}}$ , 而且随电流密度  $I$  的增加而增加。

26. 有理想气体反应达化学平衡  $\text{A(g)} + \text{B(g)} = 3\text{C(g)}$ , 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不移动。



# 河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析、有机、应用化学		物理化学	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。

27. 若要比 较 各种 电解质 的 导电 能力 的 大小, 更为 合理 应该 选

离子浓度相同的

28. 为求  $\text{CuI(s)}$  的  $K_{\text{sp}}$ , 应设计的电池为:

$\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$

29. 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  $h/2$  处, 水将沿壁升至  $\frac{h}{2}$  处。

30. 将高分子化合物电解质  $\text{NaR}$  水溶液和水用半透膜隔开, 当达到 Donnan 平衡时, 膜外水的 pH 较小。

31. 选择 “>”、“<”、“=” 中的一个填入下列空格:

若反应  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  在恒温、恒压条件下发生, 其  $\Delta_r H_m < 0$ , 若在恒容绝热条件下发生, 则  $\Delta_r U_m = 0$ ,  $\Delta_r S_m > 0$ 。

32. 溶胶是热力学体系, 动力学体系; 而大分子溶液是热力学体系, 动力学体系。

33. 今测定了过硫酸离子与碘离子在不同离子强度下的反应速率常数, 现取其中二点, 数据如下:

$I/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.45	12.45
$k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.05	1.39

则  $Z_A \quad Z_B$  值为  $\pm 1.212$ 。 [ $A=0.51(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-\frac{1}{2}}$ ]

34. 电极  $\text{AgNO}_3(m_1) \mid \text{Ag(s)}$  与  $\text{ZnCl}_2(m_2) \mid \text{Zn(s)}$  组成自发电池的书面表示式为:

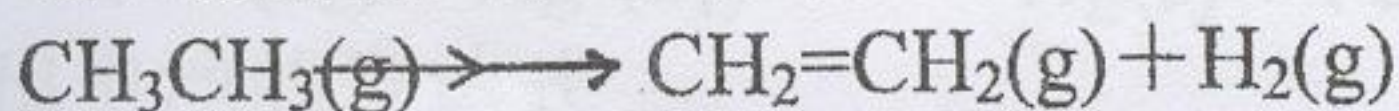
$\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Zn(s)}$  选用的盐桥为:  $\text{KCl}$ 。

35. 综合反应  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ , 稳态近似处理的条件是  $k_2 \gg k_{-1}$ 。

稳态浓度  $c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2}$

三、计算题 (共 6 题 62 分)

36. (14 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:



# 河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析、有机、应用化学		物理化学	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。

- (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。

37.(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  $g_e$ 。

38. (14 分) 1 mol 单原子分子理想气体经过一个绝热不可逆过程到达终态, 该终态的温度为 273 K, 压力为  $p^\ddagger$ , 熵值为  $S_m^\ddagger(273\text{K}) = 188.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知该过程的  $\Delta S_m = 20.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $W = 1255 \text{ J}$ 。

- (1) 求始态的  $p_1, V_1, T_1$ ;
- (2) 求气体的  $\Delta U, \Delta H, \Delta G$ 。

39. (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:

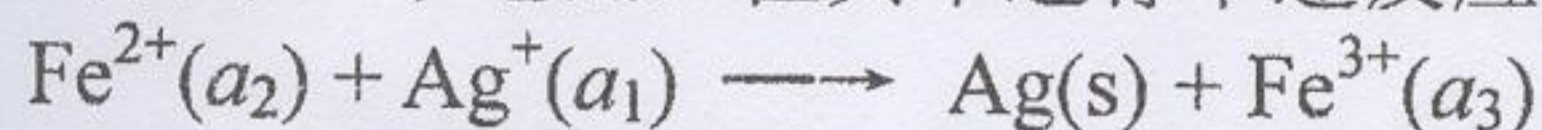
$$-d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]/dt = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{3+}]^a [\text{H}^+]^b$$

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  $E_a$

40. (10 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  $K^\ddagger$
- (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  $\text{Ag}^+$  的浓度为多少? (设活度系数均等于 1)

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

本试题共 6 页, 此页是第 5 页。



# 河北大学 2005 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
分析、有机、应用化学		物理化学	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。

41. (5 分) 1 mol,  $-10^{\circ}\text{C}$  的过冷水在  $p^{\circ}$  下凝固成  $-10^{\circ}\text{C}$  的冰, 请用化学势计算水的  $\Delta_{\text{fus}}G_{\text{m}}$ 。已知水、冰在  $-10^{\circ}\text{C}$  时饱和蒸气压分别为  $p_1^* = 287 \text{ Pa}$ 、 $p_2^* = 259 \text{ Pa}$ 。

四、问答题 (共 3 题 18 分)

42. (6 分) 一溶液  $\text{pH}=7$ , 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:  $\phi^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3596 \text{ V}$ ,  $\phi^{\circ}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ 。

43. (6 分) 在  $25^{\circ}\text{C}$  时, A, B 和 C 三种物质互不发生反应, 这三种物质所形成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的的气相同时呈平衡。

(1) 试问此体系的自由度数为几?

(2) 试问此体系中能平衡共存的最大相数为多少?

(3) 在恒温条件下, 如果向此溶液中加入组分 A, 体系的压力是否改变?

如果向体系中加入组分 B, 体系的压力是否改变?

44. (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)  $298 \text{ K}$  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。