

# 河北大学 2006 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
应用化学		物理化学	

特别声明：答案一律答在答题纸上，答在本试卷纸上无效。

## 一、选择题（共 10 题 20 分）

1. 对于反应  $A \rightarrow \text{产物}$ ，如果使起始浓度减小一半，其半衰期便缩短一半，则反应：
 

(A) 1 级 (B) 2 级 (C) 0 级 (D) 1.5 级
2. 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)  $20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
3. 当多孔硅胶吸附水达到饱和时，自由水分子与吸附在硅胶表面的水分子比较，化学势将：
 

(A) 前者高 (B) 前者低 (C) 相等 (D) 不可比较
4. 对于有过量的 KI 存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强者是：
 

(A) NaCl (B)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (C)  $\text{MgSO}_4$  (D)  $\text{FeCl}_3$
5. 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)  $h_2 > h_1 > h_3$
6. 在标准压力  $p^\ominus$  下, 383.15 K 的水变为同温下的蒸气, 吸热  $Q_p$ 。该相变过程中, 哪个关系式不能成立?
 

(A)  $\Delta G < 0$  (B)  $\Delta H = Q_p$  (C)  $\Delta S_{\text{ISO}} < 0$  (D)  $\Delta S_{\text{ISO}} > 0$
7. 在刚性密闭容器中，有下列理想气体的反应达到平衡  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{C}(\text{g})$  若在恒温下加入一定量的惰性气体，则平衡将
 

(A) 向右移动 (B) 向左移动 (C) 不移动 (D) 无法确定
8. 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

本试题共 5 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: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		物理化学	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

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)  $0 \text{ J}$

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 20 分)

11. 若要比 较 各种 电解质 的 导电 能力 的 大小, 更为 合理 应该 选\_\_\_\_\_。

12. 已知 反应  $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$  在  $298 \text{ K}$  时 恒容 反应 热  $Q_V = -564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $298 \text{ K}$  时 标准 摩尔 燃烧 焓  $\Delta_c H_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

13. 液滴 越 小, 饱和 蒸气压 越 \_\_\_\_\_; 而 液体 中的 气泡 越 小, 气泡 内 液体 的 饱和 蒸气压 越 \_\_\_\_\_。(填 上 大 或 小)

14. 对于 任何 宏观 物质, 其 焓  $H$  一定 \_\_\_\_\_ 内能  $U$  (填 上  $>$ 、 $<$ 、 $=$ ), 因为 \_\_\_\_\_。

15. 平行 反应 的 总 速率 是 所有 平行 发生 的 反应 速率 的 \_\_\_\_\_。其 决 速 步 是 平行 反应 中 反应 速率 最 \_\_\_\_\_ (填 快、慢) 的 一个。

16. 同样 浓度 的  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  四种 不同 的 电解质 溶液, 其中 离子 活度 系数  $\gamma_{\pm}$  最大 的 是 \_\_\_\_\_ 溶液。

17. 理想 气体 向 真空 膨胀, 体积 由  $V_1$  变 到  $V_2$ , 其  $\Delta U$  \_\_\_\_\_,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_。

18. 一般 情况 下, 连续 反应 的 决 速 步 是 \_\_\_\_\_。

19.  $10 \text{ mol}$  单 原子 分子 理想 气体 的  $(\partial H / \partial T)_V = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

20. 摩尔 分数 为  $0.5$  的 甲醇 水 溶液 在  $293.15 \text{ K}$  和  $p^\ominus$  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  $1 \text{ mol}$  甲醇 加入 上述 大量 溶液 中, 体积 增加 \_\_\_\_\_  $\text{m}^3$ , 加入  $1 \text{ mol}$  水 体积 又 增加 \_\_\_\_\_  $\text{m}^3$ 。

本 试题 共  $5$  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: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		物理化学	

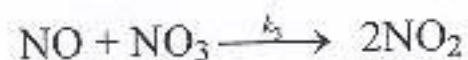
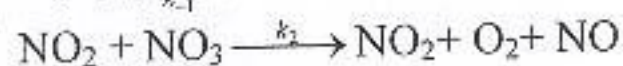
特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

### 三、计算题 (共 9 题选 7 题 80 分)

21. 6 分 一辆汽车的轮胎在开始行驶时的压力为 280 kPa。经过 3 h 高速行驶以后, 轮胎压力达到 320 kPa, 计算轮胎的内能变化是多少? 已知空气的  $C_{V,m} = 20.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 轮胎内体积保持不变为  $57.0 \text{ dm}^3$ 。(视空气为理想气体)

(22、23 任选一题)

22. 14 分 已知  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解反应机理为:



(1) 用稳态近似法证明它在表观上是一级反应

(2) 在 298 K 时,  $\text{N}_2\text{O}_5$  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。

23. 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  $E_a$

# 河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B

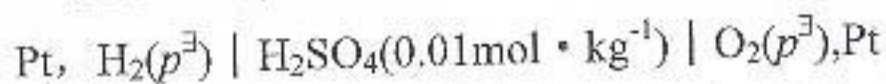
学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		物理化学	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

24. 16 分 在  $p^{\ominus}$  和 373.15 K 下, 把 1 mol 水蒸气可逆压缩为液体, 计算  $Q, W, \Delta U_m, \Delta H_m, \Delta F_m, \Delta G_m$  和  $\Delta S_m$ 。已知在 373.15 K 和  $p^{\ominus}$  下, 水的摩尔汽化热为  $40.691 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(25、26 任选一题)

25. 14 分 298 K 时, 下述电池的  $E$  为 1.228 V,



已知  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  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

26. 14 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  $\text{Ag}^+$  的浓度为多少? (设活度系数均等于 1)

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

27. 14 分 若将 1 mol  $\text{H}_2$  和 3 mol  $\text{I}_2$  引入一容积为  $V$ , 温度为  $T$  的烧瓶中, 当达到平衡时得到  $x \text{ mol}$  的  $\text{HI}$ , 此后再引入 2 mol  $\text{H}_2$ , 新达平衡后得到  $2x \text{ mol}$  的  $\text{HI}$ 。

- (1) 写出  $K_p, K_c, K_x, K_m$  之间的关系;
- (2) 求该温度下的  $K_p$ 。

本试题共 5 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: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		物理化学	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

28.8 分 2 mol 苯和 3 mol 甲苯在 25 °C 和 101.325 kPa 下混合, 设体系为理想液体混合物, 求该过程的  $Q$ ,  $\Delta_{\text{mix}}V$  及  $\Delta_{\text{mix}}U$ ,  $\Delta_{\text{mix}}H$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$ 。

29.8 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;
- (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)

30.6 分 回答下列说法是否正确, 并简述原因。

(1) 298 K 时,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  糖水的蒸气压与  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  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 请写出 Gibbs 对热力学及化学热力学的四个贡献;

32.6 分 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度各为若干?

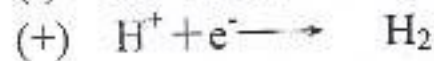
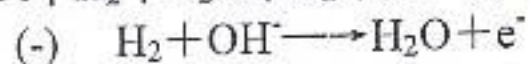
- (1)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$ ;
- (2) 若在上述体系中再加入少量的  $\text{NH}_3(\text{g})$ ;

33.6 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?

34.6 分 对化学反应  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  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:

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



电池反应  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (设  $\text{H}_2$  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?