

# 河北大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

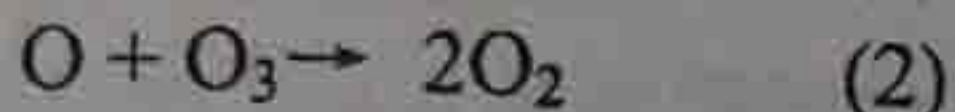
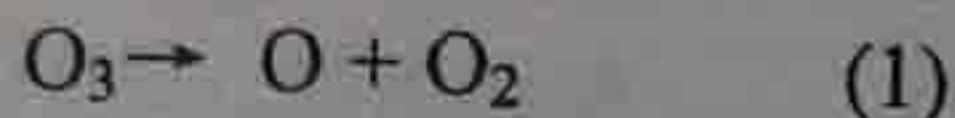
卷别: B

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
无机、有机、分析、物化、 高分子、材料、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。

## 一、选择题 (共 10 题 20 分)

1. 如果臭氧 ( $O_3$ ) 分解反应  $2O_3 \rightarrow 3O_2$  的反应机理是:



请你指出这个反应对  $O_3$  而言可能是:

- (A) 0 级反应 (B) 1 级反应 (C) 2 级反应 (D) 1.5 级反应

2. 某反应的级数为一级, 则可确定该反应一定是:

- (A) 简单反应 (B) 单分子反应 (C) 复杂反应 (D) 上述都有可能

3. 一玻璃罩内封住半径大小不同的水滴, 罩内充满水蒸气, 过一会儿会观察到

- (A) 大水滴变大, 小水滴变小而消失 (B) 大水滴变小, 小水滴变大  
(C) 无变化 (D) 大小水滴皆蒸发消失

4. 理想溶液具有一定的热力学性质。在下面叙述中哪个是错误的。

- (A)  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$  (B)  $\Delta_{\text{mix}} F = 0$  (C)  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$  (D)  $\Delta_{\text{mix}} U = 0$

5. 在 0.1 kg  $H_2O$  中含 0.0045 kg 某纯非电解质的溶液, 于 272.685 K 时结冰, 该溶质的摩尔质量最接近于:

- (A) 0.135 kg·mol<sup>-1</sup> (B) 0.172 kg·mol<sup>-1</sup> (C) 0.090 kg·mol<sup>-1</sup> (D) 0.180 kg·mol<sup>-1</sup>

已知水的凝固点降低常数  $K_f$  为 1.86 K·mol<sup>-1</sup>·kg。

6. 气体在固体表面上发生等温吸附过程, 熵如何变化?

- (A)  $\Delta S > 0$  (B)  $\Delta S < 0$  (C)  $\Delta S = 0$  (D)  $\Delta S \geq 0$

7. 一恒压反应体系, 若产物与反应物的  $\Delta C_p > 0$ , 则此反应

- (A) 吸热 (B) 放热 (C) 无热效应 (D) 吸放热不能肯定

8 下述说法哪一种不正确?

- (A) 理想气体经绝热自由膨胀后, 其内能变化为零  
(B) 非理想气体经绝热自由膨胀后, 其内能变化不一定为零  
(C) 非理想气体经绝热自由膨胀后, 其温度不一定降低  
(D) 非理想气体经一不可逆循环, 其内能变化为零



# 河北大学 2007 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
无机、有机、分析、物化、 高分子、材料、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.  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的燃烧热为何值?

(A)  $\text{HCl}(\text{g})$  的生成热

(B)  $\text{HClO}_3$  的生成热

(C)  $\text{HClO}_4$  的生成热

(D)  $\text{Cl}_2(\text{g})$  生成盐酸水溶液的热效应

10. 在 300K 时, 2 mol 某理想气体的吉布斯自由能  $G$  与赫姆霍兹自由能  $F$  的差值为:

(A)  $G-F=1.247 \text{ kJ}$  (B)  $G-F=2.494 \text{ kJ}$

(C)  $G-F=4.988 \text{ kJ}$  (D)  $G-F=9.977 \text{ kJ}$

## 二、填空题 (共 10 题 20 分)

11. 某气体的状态方程式  $pV=nRT+\alpha p$ ,  $\alpha$  为不等于零的常数, 则该气体的热力学能  $U$  仅是\_\_\_\_\_的函数。

12. 铜板上有一些铁的铆钉, 长期暴露在潮湿的空气中, 在\_\_\_\_\_部位特别容易生锈。

13. 一般情况下, 连续反应的决速步是\_\_\_\_\_。

14. 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, 其中离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  最大的是\_\_\_\_\_溶液。

15. 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\_\_\_\_\_。

16. 298 K 时, 已知  $\phi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$ ,  $\phi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+})=0.15 \text{ V}$ , 将这两个电极排成自发电池时的表示式为\_\_\_\_\_,  $E^{\ominus}=\text{_____}$ 。

17. 电池  $\text{Pb}(\text{s}) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}), \text{H}_2\text{SO}_4(m), \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{PbO}_2(\text{s})$ , 作为原电池时, 负极是\_\_\_\_\_, 正极是\_\_\_\_\_。

18. 若 A 和 B 可形成低共沸混合物 E, 欲在精馏塔中将任意比例的 A 和 B 的混合物分离。则塔顶将馏出\_\_\_\_\_, 塔底将馏出\_\_\_\_\_。

19. 温度从 298 K 升高到 308 K, 反应的平衡常数加倍, 该反应的  $\Delta_r H_m^{\ominus}$  (设其与温度无关) = \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

20. 水的三相点和冰点的区别在于: 三相点是指: \_\_\_\_\_; 冰点是指: \_\_\_\_\_。

本试题共 5 页, 此页是第 2 页。



# 河北大学 2007 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
无机、有机、分析、物化、 高分子、材料、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 1 (共 5 题 选 4 题 40 分)

21. (6 分) 在一个有活塞的装置中, 盛有 298 K, 100 g 的氮, 活塞上压力为  $3.039\ 75 \times 10^6$  Pa, 突然将压力降至  $1.013\ 25 \times 10^6$  Pa, 让气体绝热膨胀, 若氮的  $C_{V,m} = 20.71\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算气体的最终温度。此氮气的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  为若干? (设此气体为理想气体)

22. (6 分) 乙醇和甲醇组成的溶液, 在 293 K 时纯乙醇的饱和蒸气压为 5933 Pa, 纯甲醇的饱和蒸气压为 11 826 Pa。

(1) 计算甲醇和乙醇各 100 g 所组成的溶液中两种物质的摩尔分数;

(2) 求溶液的总蒸气压与两物质的分压;

(3) 甲醇在气相中的摩尔分数。

已知甲醇和乙醇的相对分子质量分别为 32 和 46。

(23、24 任选一题)

23 (14 分) (1) 设有 300 K 的 1 mol 理想气体作等温膨胀, 起始压力为  $15p^\ominus$ , 终态体积为  $10\ \text{dm}^3$ 。试计算该气体的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta S$  和  $\Delta G$ 。

(2) 25℃ 时,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  的标准摩尔燃烧焓为  $-1367\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓分别为  $-393.5$  和  $-285.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求 25℃ 时,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓。

24. (14 分) 将一玻璃球放入真空容器中, 球中已封入 1mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (101.3 kPa, 373 K), 真空容器内部恰好容纳 1mol 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  (101.3 kPa, 373 K), 若保持整个体系的温度为 373 K, 小球被击破后, 水全部汽化成水蒸气, 计算  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ 。根据计算结果, 这一过程是自发的吗? 用哪一个热力学性质作为判据? 试说明之。

已知水在 101.3 kPa, 373 K 时的汽化热为  $40\ 668.5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

25. (14 分) 800 K, 101 325 Pa 时,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $K_p^\ominus = 0.05$ , 计算:

本试题共 5 页, 此页是第 3 页。



# 河北大学 2007 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
无机、有机、分析、物化、 高分子、材料、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。

(1) 平衡时乙苯的解离度  $\alpha$ ;

(2) 若在原料中添加水蒸气, 使乙苯和水气之比为 1:9 (摩尔比), 总压仍为 101 325 Pa, 求乙苯的解离度  $\alpha$ 。

## 四、计算题 2( 共 4 题 选 3 题 34 分 )

26. (6 分) 25°C 时在一电导池盛以  $c$  为  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液, 测得其电阻为  $82.4 \Omega$ 。若在同一电导池中盛以  $c$  为  $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液, 测得其电阻为  $326.0 \Omega$ 。

已知 25°C 时  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液的电导率为  $0.2768 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

试求: (1) 电导池常数  $l/A$ ;

(2)  $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液之电导率和摩尔电导率。

27. (14 分) 电池:  $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{KCl(aq)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$  在 298 K 时的电动势  $E = 0.0455 \text{ V}$ ,  $(\partial E / \partial T)_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 写出该电池的反应, 并求出  $\Delta_r H_m$ ,  $\Delta_r S_m$  及可逆放电时的热效应  $Q_r$ 。

(28、29 任选一题)

28. (14 分) 在 313 K 时,  $\text{N}_2\text{O}_5$  在  $\text{CCl}_4$  溶剂中进行分解, 为一级反应, 初速度  $r_0 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1 h 后, 速率  $r = 3.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 试求:

(1) 反应速率常数 (313 K 时)

(2) 313 K 时的半衰期

(3) 初始浓度  $c_0$ 。

29. (14 分) 673 K 时, 将  $\text{NO}_2(\text{g})$  通入反应器, 压力为 26.66 kPa, 发生反应  $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$ , 经实验得到其速率常数与温度  $T$  关系为  $\ln(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -12.8867 \times 10^3 \text{ K}/T + 20.27$ , 请计算反应进行 45.7 s 时,

(1) 反应器压力多大?

(2) 该反应活化能多少?

本试题共 5 页, 此页是第 4 页。



# 河北大学 2007 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
无机、有机、分析、物化、 高分子、材料、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。

## 五、问答题 ( 共 6 题 36 分 )

30. 请写出 Gibbs 对热力学及化学热力学的三个贡献

31. 试确定在  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$  的平衡体系中的组分数。

(1) 反应前只有 HI;

(2) 反应前有等物质的量的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$ ;

(3) 反应前有任意量的  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  和 HI。

32. 请回答下列说法是否正确, 并简述原因。

(1) 气体的标准态都取压力为 101 325 Pa、温度为  $T$ , 且符合理想气体行为的状态, 所以一切纯气体的标准态拥有一个共同的状态。

(2) 活度等于 1 的状态就是标准态。

33. 指出下列公式的适用范围:

(A)  $\Delta H = Q_p$

(B)  $W = (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (\gamma - 1)$

(C)  $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) + C_p \ln(T_2/T_1)$

34. 混合等体积的  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KI 和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  溶液所得的溶胶。

(1) 试写出胶团结构式

(2) 指明电泳方向

(3) 比较  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  电解质对溶胶聚沉能力的大小。

35. 气体氨在钨丝或铂丝上的热分解反应, 在动力学上表现为零级反应, 试简述零级反应的特征。