

河北大学 2009 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [B]

适用专业	考试科目	考试时间
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、 高分子化学与物理	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 20 分, 每小题 2 分。答案一律答在答题纸上, 答在本试卷纸上无效)

1. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性? (A) ΔH (B) ΔG (C) ΔS (D) ΔU

2. 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

3. 下列四个偏微商中哪个是化学势?

(A) $(\partial U / \partial n_A)_{S, n_j}$ (B) $(\partial H / \partial n_A)_{S, n_j}$ (C) $(\partial F / \partial n_A)_{T, n_j}$ (D) $(\partial G / \partial n_A)_{T, p, n_j}$

4. 在 α , β 两相中均含有 A 和 B 两种物质, 当达到平衡时, 下列哪种情况是正确的?

(A) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$ (B) $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ (C) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$ (D) $\mu_A^\beta = \mu_B^\beta$

5. 一定温度下, 一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在某种条件下的解离度为 α , 改变下列条件, 何者可使 α 增大?

(A) 增加压力使体积缩小一倍 (B) 体积不变, 通入 N_2 气使压力增大一倍

(C) 压力不变, 通入 N_2 气使体积增大一倍 (D) 体积不变, 通入 Cl_2 气使压力增大一倍

6. 下列对铁表面防腐方法中属于“电化保护”的是:

(A) 表面喷漆 (B) 电镀 (C) Fe 表面上镶嵌 Zn 块 (D) 加缓蚀剂

7. 平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ (1); $A \xrightarrow{k_2} D$ (2), 其反应 (1) 和 (2) 的指前因子相同而活化能不同, E_1 为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_2 为 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则当在 1000 K 进行时

河北大学 2009 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [B]

适用专业	考试科目	考试时间
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、 高分子化学与物理	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。

两个反应速率常数的比是:

(A) $k_1/k_2 = 8.138 \times 10^{-3}$ (B) $k_1/k_2 = 1.228 \times 10^2$

(C) $k_1/k_2 = 1.55 \times 10^{-5}$ (D) $k_1/k_2 = 6.47 \times 10^4$

8. Langmuir 吸附等温式满足的条件下, 下列哪点是不恰当的?

(A) 固体表面是均匀的 (B) 吸附质分子之间相互作用可忽略不计

(C) 吸附是多分子层的 (D) 吸附热不随吸附量改变

9. 273 K, 2×101.3 kPa 时, 水的化学势比冰的化学势:

(A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较

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 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

二、填空题 (共 20 分, 每小题 2 分。答案一律答在答题纸上, 答在本试卷纸上无效)

11. 理想气体等温过程的 ΔF = ΔG 。(填 >、<、=)

12. 选择 “>”、“<”、“=” 中的一个填入下列空格:

苯和甲苯在恒温恒压条件下, 混合形成理想液体混合物, 其 $\Delta_{\text{mix}}H$ = 0, $\Delta_{\text{mix}}S$ > 0。

13. 在 300 K 时, 从大量等物质的量的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$ 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2$ 理想液体混合物中分离出 1 mol 纯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$ 所需作的最小功为 2494.2 J

14. 在 101 325 Pa 压力下, I_2 在液态水和 CCl_4 中溶解分配达平衡。该平衡体系的自由度为 1, 其可变量是 1 (无固体 I_2 存在)。

河北大学 2009 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [B]

适用专业	考试科目	考试时间
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、 高分子化学与物理	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。

15. 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的某一强电解质溶液, 它的摩尔电导率数值可近似为其电导率的 $\frac{1}{1000}$ 倍。

16. 在基元反应中, 实验活化能 E 的物理意义_____。

17. 在晴朗的白昼, 由于蓝光波长较短, 散射作用显著, 所以天空呈蔚蓝色。

18. 将反应 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 设计成电池的表示式为: $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$

19. 某反应的化学计量方程式为 $\frac{1}{2}\text{A} + \text{B} = \text{D} + \frac{1}{2}\text{S}$, 其速率方程为: $-\text{d}[\text{B}]/\text{d}t = k[\text{A}]^{1/2}[\text{B}]$,

假如化学计量式写成 $\text{A} + 2\text{B} = 2\text{D} + \text{S}$, 问这反应的速率方程为 $-\text{d}[\text{B}]/\text{d}t = 2k[\text{A}]^{1/2}[\text{B}]$

20. 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) $\Delta F < -W$ 。

三、计算题一 (共 4 题 46 分)

21. 12 分 已知在 p^\ominus , 298 K 时, $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔熵为 $130.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 摩尔定压热容为 $C_{p,m}$

$= 28.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

(1) p^\ominus , 373 K 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔熵;

(2) $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$ 在 p^\ominus 下由 298 K 加热到 373 K 的 ΔG^\ominus 。

22. 14 分 在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 60°C 时, N_2O_4 有 50% 解离, 100°C 时有 79% 解离, 试计算:

(1) 反应 $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ 的平衡常数 K_p 和解离热;

(2) 60°C 时反应的 K_c , K_r 各为多少?

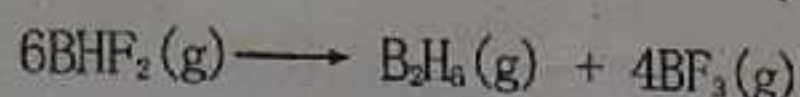
河北大学 2009 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [B]

适用专业	考试科目	考试时间
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、 高分子化学与物理	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。

23. 12 分 纯 BHF_2 被引入 292 K 恒容的容器中, 发生下列反应:



不论起始压力如何, 发现 1 h 后, 反应物分解 8 %, 求:

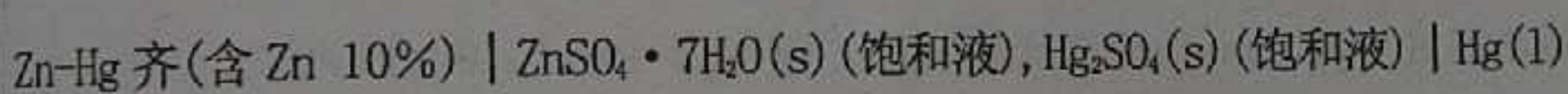
(1) 反应级数 (2) 计算速率常数

(3) 当起始压力是 101325 Pa 时, 求 2 h 后容器中的总压力。

24. 8 分 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液中, Na^+ 和 Cl^- 的离子摩尔电导率分别为 4.5×10^{-3} 和 $6.3 \times 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 Na^+ 和 Cl^- 的离子淌度和迁移数。

四、计算题二 (共 4 题 34 分)

25. 12 分 克拉克(Clark)电池的组成及其电动势与温度关系式表示如下:



$$E(T)/\text{V} = 1.4328 - 0.00119(T/\text{K} - 288) - 0.000007(T/\text{K} - 288)^2$$

(1) 写出电极反应与电池反应 (2) 计算 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\circ$

26. 8 分 1 mol 理想气体在 25°C 时, 由 101.325 kPa , 24.4 dm^3 反抗外压 50.6625 kPa 恒温膨胀到 50.6625 kPa , 计算过程的总熵变。

27. 6 分 450°C 时, 将 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{N}_2(\text{g})$ 混合, 由于 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的分解, 最终得到 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 平衡共存的体系, 求该体系的组分数 C 、相数 Φ 和自由度数 f^* 。

28. 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

河北大学 2009 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [B]

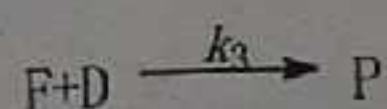
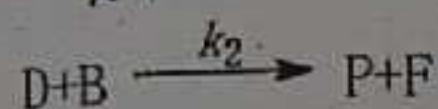
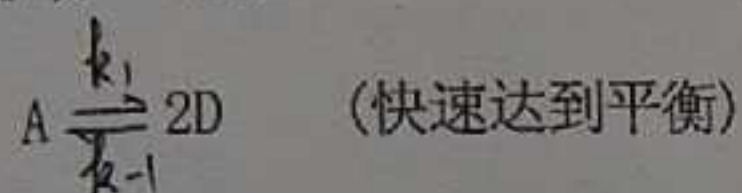
适用专业	考试科目	考试时间
无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、 高分子化学与物理	物理化学	

特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试卷纸上无效。

的摩尔分数。已知苯和甲苯的相对分子质量分别为 78 和 92。

五、问答题 (共 5 题 30 分)

29. 6 分 反应 $A+B \longrightarrow 2P$ 的可能机理如下:



试导出: 以产物 P 的生成速率表示的速率方程 (D 和 F 为不稳定中间产物)。

30. 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;

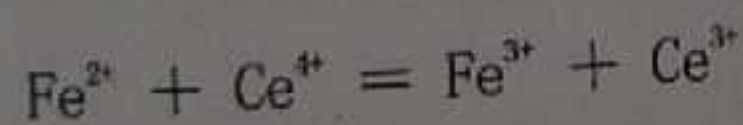
(2) 298 K 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 糖水的渗透压与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 食盐水的渗透压相等;

(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。

31. 6 分 若天空中小水滴要起变化, 一定是其中的较大水滴先进行蒸发, 水蒸气凝结在小水滴上, 使大小不等的水滴趋于相等。这种说法对吗? 为什么?

32. 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。

33. 6 分 判断下面反应在离子活度都等于 1 时能否自发进行?



已知: $\phi^\ominus (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\phi^\ominus (\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}) = -0.63 \text{ V}$ 。