

河北大学 2010 年硕士研究生入学考试试卷

621

卷别: [A]

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 30 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)

- 同一液体, 其弯曲液面的蒸气压 p_1 , 水平面液面的蒸气压 p_2 , 在相同温度和外压下:

(A) $p_1 > p_2$ (B) $p_1 < p_2$ (C) $p_1 = p_2$ (D) $p_1 > p_2$ 或 $p_1 < p_2$
- 不饱和溶液中溶质的化学势 μ 与纯溶质的化学势 μ^* 的关系式为:

(A) $\mu = \mu^*$ (B) $\mu > \mu^*$ (C) $\mu < \mu^*$ (D) 不能确定
- 有一高压钢筒, 打开活塞后气体喷出筒外, 当筒内压力与筒外压力相等时关闭活塞, 此时筒内温度将:

(A) 不变 (B) 升高 (C) 降低 (D) 无法判定
- 体系的状态改变了, 其内能值

(A) 必定改变 (B) 必定不变 (C) 不一定改变 (D) 状态与内能无关
- 理想气体在等温条件下, 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) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$
- 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
- 等温下, 电极-溶液界面处电位差主要决定于:

(A) 电极表面状态 (B) 溶液中相关离子浓度

河北大学 2010 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [A]

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。

- (C) 电极的本性和溶液中相关离子活度 (D) 电极与溶液接触面积的大小
8. 当一反应物的初始浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应的半衰期为 360 s, 初始浓度为 $0.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 半衰期为 600 s, 此反应为:
- (A) 0 级反应 (B) 1.5 级反应 (C) 2 级反应 (D) 1 级反应
9. 水溶液反应 $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} \longrightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^+$ 的速率方程为 $r = k[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ti}^{3+}][\text{Hg}^{2+}]$ 。以下关于反应总级数 n 的意见哪个对?
- (A) $n=1$ (B) $n=2$ (C) $n=3$ (D) 无 n 可言
10. 在临界温度时, 纯液体的表面张力
- (A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 无法确定
11. 已知 A 和 B 可构成固溶体, 在 A 中, 若加入 B 可使 A 的熔点提高, 则 B 在此固溶体中的含量必_____B 在液相中的含量。
- (A) 大于 (B) 小于 (C) 等于 (D) 不能确定
12. 满足电池能量可逆条件的要求是:
- (A) 电池内通过较大电流 (B) 没有电流通过电池
- (C) 有限电流通过电池 (D) 有一无限小的电流通过电池
13. 已知 293 K 时, 水-空气的表面张力为 $7.275 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 当已知 298 K 和 101.325 kPa 下, 可逆地增大水的表面积 4 cm^2 , 体系的吉布斯自由能的变化为:
- (A) $2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ (B) $2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$ (C) $-2.91 \times 10^{-5} \text{ J}$ (D) $-2.91 \times 10^{-1} \text{ J}$

河北大学 2010 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [A]

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。

14. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧, 则: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + (15/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

(A) $\Delta U=0$, $\Delta H<0$, $Q=0$ (B) $\Delta U=0$, $\Delta H>0$, $W=0$

(C) $\Delta U=0$, $\Delta H=0$, $Q=0$ (D) $\Delta U\neq 0$, $\Delta H\neq 0$, $Q=0$

15. 某化学反应在 298 K 时的标准吉布斯自由能变化为正值, 则该温度时反应的 K_p^\ddagger 将是:

(A) $K_p^\ddagger=1$ (B) $K_p^\ddagger=0$ (C) $K_p^\ddagger>1$ (D) $K_p^\ddagger<1$

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)

16. 选择“>”、“<”、“=”中的一个填入下列空格: 实际气体绝热自由膨胀, ΔU 0 , ΔS 0 。

17. 液体 A 和 B 可形成理想液体混合物。在外压为 101 325 Pa 时, 该混合物于温度 T 沸腾, 该温度下 p_A^* 为 40 kPa, p_B^* 为 120 kPa, 则在此平衡状态下, 液相组成为 x_B ; x_A 。

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

19. 某气体的状态方程为 $p=f(V)T$, $f(V)$ 仅为体积的函数, 等温下该气体的熵随体积的增加而 。

20. 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。

河北大学 2010 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [A]

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。

21. 下物处于三相点平衡态。当增加压力时, 它们的平衡物系将变化: H_2O 由___变为___。
22. $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的离子强度为: _____。
23. 在 $10 \text{ cm}^3 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ 溶液中加入 10 cm^3 水, 其电导率将___, 摩尔电导率将___(填入增加、减小、不能确定)。
24. 在等体积相同浓度的 AgNO_3 和 KI 混合液中, 加入适量的 HAc 和 NaNO_3 , 则胶粒将优先吸附___离子, 带___电。
25. 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: $-\text{d}[\text{B}]/\text{d}t = 2k[\text{A}]^{1/2}[\text{B}]$, 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___。

三、计算题一 (共 3 题 34 分)

26. (12 分) 经历下述可逆等压过程:

$p_1 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ $V_1 = 3 \text{ dm}^3$ $T_1 = 400 \text{ K}$	可逆等压	$p_2 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ $V_2 = 5.25 \text{ dm}^3$ $T_2 = 700 \text{ K}$
---	------	--

此体系的 $C_p = 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 始态熵 $S_1 = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算过程的 Q , W 及体系的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG 的值。

27. (8 分) 已知甲苯的正常沸点为 383.2 K , 此时 $S_m^\circ(\text{l}, T) = 264.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{g}, T) = 351.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,
求: $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$, $\Delta_{\text{vap}} S_m^\circ$, $\Delta_{\text{vap}} F_m^\circ$, $\Delta_{\text{vap}} G_m^\circ$ 。

河北大学 2010 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [A]

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。

28. (14 分) 某一级反应测得其半衰期在 65°C 时为 2.50 min , 在 80°C 时为 0.50 min , 在什么温度下方使该一级反应 1 min 完成 90% 。

四、计算题二 (共 3 题 30 分)

29. (12 分) 已知反应 $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$, 在 298 K 时, 有如下数据:

物质	Ag(s)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}$	AgCl(s)	Hg(l)
$\Delta_f H_m^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-264.93	-127.03	
$S_m^{\ominus} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	42.55	195.8	96.2	77.4

(1) 将反应设计成电池并写出电极反应;

(2) 计算 298 K 时的电动势 E 和温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$;

(3) 计算可逆热效应 Q_R 与恒压反应热 Q_p 二者之差值。

30. (8 分) 298 K 时, NaCl 浓度为 $0.100\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水溶液中, Na^+ 、 Cl^- 的淌度为

$$U(\text{Na}^+) = 42.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad U(\text{Cl}^-) = 68.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

试求该溶液的摩尔电导率和电导率。

31. (10 分) $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 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_x 各为多少?

河北大学 2010 年硕士研究生入学考试试卷

卷别: [A]

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	
<p>特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试卷纸上无效。</p> <p>五、问答题 (共 6 题 36 分)</p> <p>32. 将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 按下式分解并达平衡:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ <p>试计算下面两种情况下体系的自由度:</p> <p>(1) 开始时只有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$;</p> <p>(2) 开始时除了 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 之外, 还有任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$。</p> <p>33. N_2O_4 部分解离为 NO_2, 在恒温恒压下建立下面的平衡: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$, 试讨论温度一定, 改变总压时平衡的移动 (设体系为理想气体反应体系)。</p> <p>34. 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?</p> <p>35. 在两个充满 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的容器之间, 是一个 AgCl 多孔塞, 塞中细孔充满溶液, 在两个容器中插入电极通以直流电, 试问溶液将向何方移动? 当以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 来代替, 加以相同的电压, 溶液的流动是加快还是减慢?</p> <p>36. 回答下列说法是否正确, 并简述原因。</p> <p>(1) 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;</p> <p>(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。试述原因。</p> <p>37. 一水溶液 $\text{pH}=7$, 含活度为 0.1 的 Cl^-, 若 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, 阳极上哪一种先析出?</p> <p>已知: $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3596 \text{ V}$, $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$。</p>		