

西北大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生试题

科目名称: 物理化学(含结构化学)

科目代码: 343

适应专业: 化学各专业

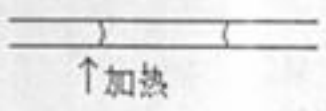
共 5 页

所有答案请答在答题纸上, 答在本试题上的答案一律无效

一、选择题(共 20 题, 每题 2 分, 共 40 分)

- 1、在 101.3kPa 下, 110℃的水变为 110℃水蒸气, 吸热 Q_p , 在该相变过程中下列哪个关系式不成立?
(A) $\Delta S_{\text{总}} > 0$ (B) $\Delta S_{\text{总}}$ 不确定 (C) $\Delta S_{\text{总}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ (D) $\Delta S_{\text{总}} < 0$
- 2、一定量的理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 等温压缩, (2) 绝热压缩到具有相同压力的终态, 以 H_1, H_2 分别表示两个终态的焓值, 则有:
(A) $H_1 > H_2$ (B) $H_1 = H_2$ (C) $H_1 < H_2$ (D) $H_1 \geq H_2$
- 3、298K 时, 1mol 理想气体的平动能近似为:
(A) $600\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $1250\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C) $2500\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $3719\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 4、有一 ZnCl_2 水溶液, $m=0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm}=0.83$, 则 $a_{\pm}$ 为:
(A) 1.66×10^{-3} (B) 2.35×10^{-3} (C) 2.64×10^{-3} (D) 2.09×10^{-4}
- 5、当一定的直流电通过一含有金属离子的电解质溶液时, 在阴极上析出金属的量正比于:
(A) 阴极的表面积 (B) 电解质溶液的浓度
(C) 通过的电量 (D) 电解质溶液的温度
- 6、在平行反应中要提高活化能较低的反应的产率, 应采取的措施为:
(A) 升高反应温度 (B) 降低反应温度
(C) 反应温度不变 (D) 不能用改变温度的方法。
- 7、反应 $2\text{A} \rightarrow \text{P}$ 为二级反应, 其半衰期:
(A) 与 $[\text{A}]_0$ 无关 (B) 与 $[\text{A}]_0$ 成正比
(C) 与 $[\text{A}]_0$ 成反比 (D) 与 $[\text{A}]$ 成反比
[A]₀ 为反应物 A 的起始浓度。

A/166

- 8、25℃时, $\phi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}) = 0.150 \text{ V}$, 反应 $2\text{Fe}^{3+}(\alpha=1) + \text{Sn}^{2+}(\alpha=1) = \text{Sn}^{4+}(\alpha=1) + 2\text{Fe}^{2+}(\alpha=1)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为
(A) $-268.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $-177.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(C) $-119.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $119.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 9、在光的作用下, O_2 可转变为 O_3 , 当 1 mol O_3 生成时, 吸收了 3.01×10^{23} 个光子, 则该反应之总量子效率 Φ 为:
(A) $\Phi=1$ (B) $\Phi=1.5$ (C) $\Phi=2$ (D) $\Phi=3$
- 10、在简单碰撞理论中, 有效碰撞的定义是:
(A) 互撞分子的总动能超过 E_c
(B) 互撞分子的相对总动能超过 E_c
(C) 互撞分子联心线上的相对平动能超过 E_c
(D) 互撞分子的内部动能超过 E_c
- 11、过渡态理论对活化络合物的假设中, 以下说法不正确的为:
(A) 是处在鞍点时的分子构型
(B) 正逆反应的过渡态不一定相同
(C) 存在着与反应物间化学平衡
(D) 生成的过渡态不能返回反应始态
- 12、溶胶有三个最基本的特性, 下列不属其中的是:
(A) 特有的分散程度 (B) 不均匀(多相)性
(C) 动力稳定性 (D) 聚结不稳定性
- 13、如图在毛细管内装入润湿性液体, 当在毛细管内左端加热时, 则管内液体将:
(A) 向左移动 (B) 向右移动
(C) 不移动 (D) 因失去平衡而左右来回移动
- 
- 14、用半透膜分离胶体溶液与晶体溶液的方法叫做:
(A) 电泳 (B) 过滤 (C) 电渗 (D) 渗析
- 15、在 $\text{pH} < 7$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶中, 使用下列电解质使其聚沉:
(1) KNO_3 (2) NaCl (3) Na_2SO_4 (4) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
在相同温度、相同时间内, 聚沉能力大小为:
(A) $(1) > (4) > (2) > (3)$ (B) $(1) < (4) < (2) < (3)$
(C) $(4) > (3) > (2) > (1)$ (D) $(4) < (3) < (2) < (1)$

- 16、 $2\sin x$ 是算符二阶导数的本征函数，其本征值为：
 (A) -1 (B) -2 (C) 1 (D) 2
- 17、由分子轨道理论，下列分子的键长顺序正确的是：
 (A) $O_2 > O_2^+ > O_2^-$ (B) $O_2 > O_2^- > O_2^+$
 (C) $O_2^+ > O_2^- > O_2$ (D) $O_2^+ > O_2 > O_2^-$
- 18、 CO_3^{2-} 所属分子点群为：
 (A) C_3 (B) T_d (C) C_{3v} (D) D_{3h}
- 19、 PO_4^{3-} 每一个 P-O 键的键强度为：
 (A) 2 (B) 1.5 (C) 1.25 (D) 1
- 20、 NH_4Cl 晶体具有 CsCl 型结构，第三条线的衍射指标为：
 (A) 100 (B) 111 (C) 200 (D) 210

二、填空题 (每题 2 分，共 20 分)

- 1、混合理想气体中组分 B 的化学势表达式 μ_B 为 _____，
 其中标准态的物理意义为：_____。
- 2、玻耳兹曼分布定律表达式为 _____。
- 3、理想溶液的特点是：
 (1) _____
 (2) _____
- 4、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 _____。
- 5、 $NH_4Cl(s)$ 和任意量的 $NH_3(g)$ 及 $HCl(g)$ 达平衡时，其自由度 $f =$ _____。
- 6、当用三角形坐标 (三个顶点为 A, B, C) 来表示三组分体系时，若物系点在通过 A 点的一条直线上变动时，则此物系的特点是 _____。
- 7、将反应 $Hg(l) + 2KOH(aq) \rightarrow HgO(s) + H_2O(l) + 2K(Hg)(a_{am})$ 设计成电池的表示式为：_____。
- 8、瑞利(Rayleigh)在研究散射作用后得出，对于单位体积的被研究体系，

散射光的总能量与入射光波长的____次方成____比。因此，入射光的波长愈____，散射光愈强。

9、反应 $aA \rightarrow P$ ，已知反应物消耗 $5/9$ 所需时间是它消耗 $1/3$ 所需时间的 2 倍，则该反应的级数为____，其计算式为____。

10、用渗透压法测大分子化合物的摩尔质量属于____均摩尔质量；粘度法测得的称为____均摩尔质量。

三、(10 分)

1mol 甲苯在其沸点 383.2K 时蒸发为气，求该过程的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 、 Q 、 W 、 $\Delta_{\text{vap}}U_m^\ominus$ 、 $\Delta_{\text{vap}}G_m^\ominus$ 、 $\Delta_{\text{vap}}S_m^\ominus$ 和 $\Delta_{\text{vap}}F_m^\ominus$ 。已知该温度下甲苯的汽化热为 362 kJ·mol⁻¹，甲苯的摩尔质量为 0.009214 kg·mol⁻¹。(10 分)

四、(10 分)

A 和 B 能形成两种化合物 A₂B 和 AB₂，A 的熔点比 B 的低，A₂B 的相合熔点介于 A 和 B 之间，AB₂ 的不相合熔点介于 A₂B 和 B 的熔点之间，AB₂ 分解时液相组成在 AB₂ 与 B 之间，请画出 T-x 示意图，并注明各区相态。



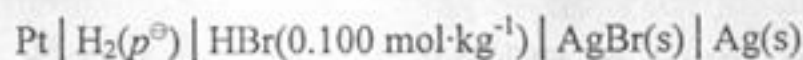
五、(10 分)

(1) 298K 时，NaCl 浓度为 0.100 mol·dm⁻³ 的水溶液中，Na⁺ 与 Cl⁻ 的电迁移率为： $U(\text{Na}^+) = 42.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

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

请计算该溶液的摩尔电导率和电导率。

(2) 298K 时，下列电池的电动势 $E = 0.200 \text{ V}$



AgBr 电极的标准电极电势 $\phi^\ominus(\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{Br}^-) = 0.071 \text{ V}$

请写出电极反应与电池反应，并求所指浓度下，HBr 的平均离子活度系数。

六、(10 分)

反应 $A + B + C \rightarrow D$ 由下列基元反应构成



已知反应 (1) 可达平衡, 反应 (2) 为速率控制步骤

- ① 导出反应的速率方程式 $d[D]/dt$
- ② 求总反应的活化能 E_i

七、(10 分)

反应 $A \rightarrow 2B$ 在恒容反应器中进行, 反应温度为 373K, 实验测得体系总压数据如下:

t/s	0	5	10	25	∞
p/kPa	35.6	40.0	42.7	46.7	53.3

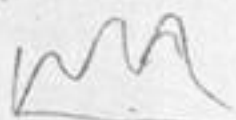
已知 $t = \infty$ 为 A 全部转化的时刻, 该反应对 A 为二级反应, 试推导以总压表示的反应速率公式, 并求速率常数。

八、(14 分) 对于 Li^{2+}

1、写出体系的薛定谔方程

2、对于 $\psi(3p_z)$ 态:

- i. 原子轨道能 $E = ?$ $-\frac{13.6}{n^2}$
- ii. 角动量 $M = ?$ $\sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$
- iii. 角动量在 z 方向的分量 $M_z = ?$
- iv. 画出径向分布函数的示意图。
- v. 画出角度分布函数的示意图。



九、(14 分) 用 HMO 处理体系 $CH_2=CH-CH_2^+$:

- a) 在 $CH_2=CH-CH_2^+$ 中存在的离域 π 键是什么?
- b) 写出久期方程。
- c) 写出久期行列式。
- d) 求离域 π 键的键能。
- e) 求离域能。
- f) 画出其能级图及电子的排布情况。
- g) 说明该自由基的磁性。

十、(12 分) 已知金属 Mg 是 Mg 原子以 A3 堆积而成的, 请给出镁晶体:

- (1) 所属晶系;
- (2) 所属点阵类型;
- (3) 晶胞中镁原子个数及其分数坐标;
- (4) Mg 原子的配位数。