

河北师范大学

2020 年硕士研究生招生入学考试试题

学科专业名称	物理化学 化学生物学		
科目代码	810	科目名称	物理化学(含结构化学)

*考生必须将答案写在答题纸上, 试题纸上答题无效。考生答题时可以使用计算器和作图工具。

物理化学部分(共 120 分)

一、单项选择题(本题共 16 分, 每小题 2 分)

- 1mol 理想气体从 p_1 、 V_1 、 T_1 分别经: (a) 绝热可逆膨胀到 p_2 、 V_2 、 T_2 ; (b) 绝热恒外压膨胀到 p_3 、 V_3 、 T_3 , 若 $p_2 = p_3$, 则

(A) $T_3 = T_2$, $V_3 = V_2$, $S_3 = S_2$;

(B) $T_3 > T_2$, $V_3 < V_2$, $S_3 < S_2$;

(C) $T_3 > T_2$, $V_3 > V_2$, $S_3 > S_2$;

(D) $T_3 < T_2$, $V_3 > V_2$, $S_3 < S_2$
- 某容器中含有 $\text{PCl}_5(\text{g})$, $\text{PCl}_3(\text{g})$ 与 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 其分压均为 202.6 kPa, 则在该温度下, 下述反应达到平衡时 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡常数为:

(A) 202.6 kPa;

(B) 405.2 kPa;

(C) 1/202.6 kPa;

(D) 不能确定。
- 当气液二相平衡时, 二组分理想混合物的总蒸气压是:

(A) 与溶液的组成无关;

(B) 介于二组分饱和蒸气压之间;

(C) 大于任一纯组分的饱和蒸气压;

(D) 小于任一纯组分的饱和蒸气压。
- Na_2CO_3 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 常压下将 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 投入其水溶液中, 待达三相平衡时, 一相是 Na_2CO_3 水溶液, 一相是 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 则另一相是:

(A) 冰;

(B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$;

(C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$;

(D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- 可以直接用来求 Ag_2SO_4 的溶度积的电池是:

(A) $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(a_{\text{H}_2\text{SO}_4}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$;

(B) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgNO}_3(a_{\text{AgNO}_3}) || \text{K}_2\text{SO}_4(a_{\text{K}_2\text{SO}_4}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb}(\text{s})$;

(C) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{K}_2\text{SO}_4(a_{\text{K}_2\text{SO}_4}) || \text{HCl}(a_{\text{HCl}}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$;

(D) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgNO}_3(a_{\text{AgNO}_3}) || \text{H}_2\text{SO}_4(a_{\text{H}_2\text{SO}_4}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

河北师范大学

2020 年硕士研究生招生入学考试试题

6. 对于 AgI 的水溶胶, 如下三种电解质 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 的聚沉值分别为 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则 AgI 溶胶的胶粒所带的电荷是:

(A) 负的; (B) 正的; (C) 不带电; (D) 无法判断。

7. 在 298.2 K 时, 用同一电导池测得浓度均为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 和 HAc 溶液的电阻分别为 28.65Ω 和 703Ω , 已知所用 KCl 溶液的电导率为 $1.288 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 则 HAc 溶液的摩尔电导率为:

(A) $0.0525 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; (B) $5.25 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
(C) $0.0525 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $52.5 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

8. 下列说法中正确的是:

(A) 用反应进度对时间变化率表示速率方程, 速率系数与所选的反应物种类无关;
(B) 简单对峙反应, 任何时刻其正、逆速率之比为常数;
(C) 反应物的初始浓度越大, 其半衰期也一定越长;
(D) 化学反应速率常数的 Arrhenius 关系式对任何反应在任何温度范围内都适用。

二、 填空题(本题共 16 分, 每空 1 分)

9. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的终态压力, 则终态的温度 $T_{\text{可逆}} \underline{\hspace{1cm}} T_{\text{不可逆}}$, 过程的焓变 $\Delta H_{\text{可逆}} \underline{\hspace{1cm}} \Delta H_{\text{不可逆}}$ (填 $>$, $<$ 或 $=$)。

10. 101.33 kPa , 373 K 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 向真空汽化为 101.33 kPa , 373 K 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 则此过程的 $\Delta G \underline{\hspace{1cm}} 0$ (填 $<$, $=$ 或 $>$)。

11. 可逆循环过程的热温商之和 $\left(\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \underline{\hspace{1cm}} 0$;

不可逆循环过程的热温商之和 $\left(\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_r \underline{\hspace{1cm}} 0$ 。(填 $>$, $<$ 或 $=$)

12. 完全互溶的 A、B 二组分溶液, 在 $x_B = 0.7$ 处平衡蒸气压有最低值, 那么组成 $x_B = 0.5$ 的溶液在气-液平衡时, $x_B(\text{g})$, $x_B(\text{l})$, $x_B(\text{总})$ 的大小顺序为 $\underline{\hspace{2cm}}$; 将 $x_B = 0.5$ 的溶液进行精馏, 塔顶将得到 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

13. 理想气体反应的标准平衡常数 K^\ominus 与 K_x 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

河北师范大学

2020 年硕士研究生招生考试试题

14. 某化学反应 $A \longrightarrow Y + Z$ 经证明是二级反应, 反应物 A 的初始浓度 $c_{A,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 初始速率 $r_{A,0} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 则其速率系数 k_A 为_____; 半衰期为_____。

15. Langmuir 单分子层吸附理论的基本假设为: ①_____;
②_____; ③_____; ④_____。

16. 某电池反应在 298.2 K 下, 标准电池电动势 $E_{\text{mf}}^{\ominus} > 0$, 电动势温度系数 $\left(\frac{\partial E_{\text{mf}}}{\partial T}\right)_p < 0$, 则该电池可逆放电时的反应热 Q_R _____0(填>, < 或 =); 温度升高时, 电池反应的标准平衡常数 K^{\ominus} 将_____。(填变大, 变小或不变)

三、简答题(本题共 20 分, 每小题 5 分)

17. 理想气体的可逆卡诺循环由四个过程组成: A-B 等温可逆膨胀, B-C 绝热可逆膨胀, C-D 等温可逆压缩, D-A 绝热可逆压缩。分别在 $p \sim V$ 和 $U \sim S$ 坐标系中绘制出卡诺循环示意图。

18. 若反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数为 K_1^{\ominus} , 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数为 K_2^{\ominus} , 给出两个平衡常数的关系, 并解释平衡时哪个反应的转化率更高。

19. 纯液体和溶液分别以什么方式来降低自身的表面自由能, 以达到最稳定的状态?

20. 简要描述催化作用的基本特征。

四、证明题(本题共 5 分)

21. 由 $p = f(T, V)$ 出发, 证明: 循环关系式 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$

五、计算题(本题共 12 分)

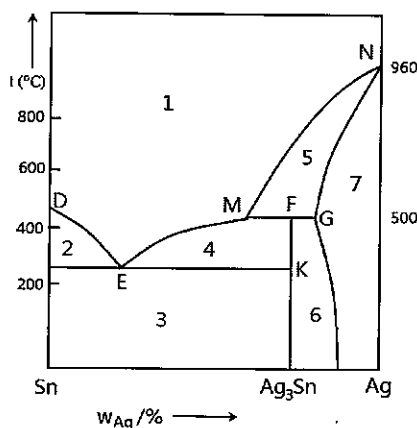
22. 已知: 水的正常沸点为 100°C , 摩尔气化热为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(l) = 75.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(g) = 33.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假若在 101325 Pa 下 $5 \text{ mol } 50^\circ\text{C}$ 的水变为同温同压下的蒸汽, 请计算该过程的 Q 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG , 并判断该过程的性质。

六、计算题(本题共 6 分)

23. 已知下列氧化物的标准生成 Gibbs 自由能为：
 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{MnO}) = (-3849 \times 10^2 + 74.48T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus(\text{CO}) = (-1163 \times 10^2 - 83.89T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{CO}_2) = -3954 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问在 0.13333 Pa 的真空条件下, 用炭粉还原固态 MnO 生成纯 Mn 及 CO 的最低还原温度是多少?

七、相图题(本题共 11 分)

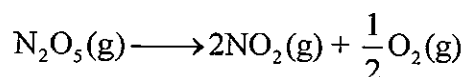
24. Ag-Sn 体系的相图如图所示。



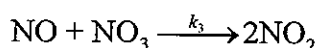
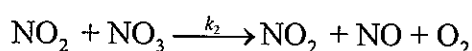
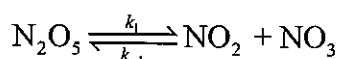
- (1) 指出相图中编号为 4、5 和 7 两个区域存在的相及自由度;
- (2) 图中 Ag_3Sn 是一种 _____ 化合物;
- (3) E 点称为 _____, 对总组成位于 EK 间的某体系加热, 当温度到达 E 点的温度时系统发生的变化为 _____;
- (4) MFG 线对应的温度称为 _____, 对总组成位于 MF 间的体系冷却, 当温度时降至 F 点的温度时发生的变化为 _____;
- (5) 若由一定量的熔液冷却来制取纯 Ag_3Sn 固体, 则应使熔液的起始组成处于 _____ 之间, 初始组成越接近 _____, 冷却温度越接近 _____, 获得的纯 Ag_3Sn 固体就越多。

八、计算题(本题共 14 分)

25. N_2O_5 在一定条件下按下式分解:



其历程可表示为:



- (1) 用近似处理方法证明该反应为一级反应;

河北师范大学

2020 年硕士研究生招生入学考试试题

(2) 313K 下, 该反应的初始速率 $r_0 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 1 小时后速率 $r = 3.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求 313K 时反应的表现速率系数和半衰期。

九、计算题(本题共 14 分)

26. 298.15 K、 p^\ominus 时, 用电解沉积法分离含 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的混合溶液, 设溶液中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (设活度因子均为 1), 已知 $E^\ominus (\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$, $E^\ominus (\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, $\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{Cd}(\text{s})$ 和 $\text{Zn}(\text{s})$ 上的超电势分别为 -0.48 V 和 -0.7 V , 设电解液的 pH 保持为 7.0。通过计算说明:

- (1) 两种金属的析出电势为多少? 哪种金属首先在阴极上析出?
- (2) 当第二种金属开始析出时, 前一种金属离子的浓度为多少?
- (3) 氢气是否有可能析出而影响分离效果?

十、计算题(本题共 6 分)

27. 已知 300K 时水的密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力 $\sigma = 0.0718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在该温度下, 将半径 $r_1 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的洁净玻璃毛细管插入纯水中, 管内液面上升的高度为 $h = 2.8 \text{ cm}$, 试计算水与玻璃之间的接触角 (重力加速度 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)。如果把这根毛细管插入表面张力为原液体的一半、密度也为原液体的一半的另一液体中, 试计算液面在这样的毛细管内将上升的高度? 设上述所用的两种液体与玻璃之间的接触角相同。

结构化学部分(共 30 分)

十一、选择题 (本题共 10 分, 每小题 2 分)

28. 对 H 原子而言, ψ_{32m} 的简并态有几个?

- (A) 16; (B) 9; (C) 7; (D) 3

29. 下列分子中键长最短的是

- (A) O_2^{2-} ; (B) O_2^- ; (C) O_2 ; (D) O_2^+

30. 下列算符哪个是线性算符:

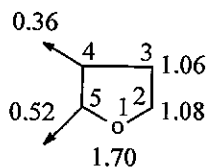
- (A) \exp ; (B) ∇^2 ; (C) \sin ; (D) $\sqrt{\quad}$

河北师范大学

2020 年硕士研究生招生考试试题

31. π 型分子轨道的特点是:

- (A) 分布关于键轴呈圆柱形对称; (B) 有一个含分子平面的节面;
(C) 无节面; (D) 一定由 p 原子轨道组成。



32. 呋喃的分子图为 , 关于它的反应活性, 下列说法正确的是

- (A) 自由基易在 3 位发生反应; (B) 亲核基团易在 1 位发生反应;
(C) 亲核易在 3 位发生反应; (D) 亲电基团易在 3 位发生反应。

十二、简答与计算 (本题共 20 分, 每小题 5 分)

33. 写出定核近似下 H_2 的哈密顿算符(原子单位制), 并说明各项的物理含义。

34. 判断下列分子离域 π 键类型:

- (1) C_6H_5Cl (2) $CH_2=CH-CH_2^+$ (3) N_3^- (4) BF_3 (5) NO_2

35. 求 Li^{2+} 的 ψ_{321} 态的能量、角动量以及角动量在 z 轴方向分量的大小。

36. 休克尔分子轨道近似法处理烯丙基 $[CH_2-CH=CH_2]$ 的结构。

- (1) 写出休克尔行列式;
(2) 解行列式, 求出轨道能;
(3) 计算分子离域能。