



考研专业课全国名校真题题库



物理化学、生物化学与 化工原理

■ 金圣才 / 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

考研专业课全国名校真题题库

物理化学、生物化学与 化工原理

■ 金圣才 / 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

考研专业课全国名校真题题库系列包括 12 个分册: (1) 数据结构与操作系统、离散数学; (2) 计算机基础、系统结构与数据库; (3) 微机原理及应用; (4) 信号与系统、通信原理; (5) 电路与电子技术; (6) 机械原理与机械设计; (7) 自动控制与控制工程; (8) 无机化学、有机化学与分析化学; (9) 物理化学、生物化学与化工原理; (10) 数学分析与高等代数; (11) 普通物理、固体物理与材料科学基础; (12) 力学。每个分册一般按照各个学校各个专业进行分类和编排。题库系列收集到的考研真题的题量非常大, 一共包括 60 多所名校相关专业历年考研试题 2100 多套, 几乎囊括了全国所有名校各个热门专业的最新考研试题。本书收集和整理了清华大学、复旦大学等众多高校物理化学、生物化学和化工原理等专业课考研试题共 190 余套, 部分试题有参考答案。

本书特别适用于在硕士研究生入学考试中参加理工类科目考试的考生, 也适用于各大院校学习理工类高级课程的师生参考, 对于参加高级职称考试及其他相关专业人员来说, 本书也是一本能够很好地学习和了解理工类高级课程的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学、生物化学与化工原理/金圣才主编. —北京: 中国石化出版社, 2006
(考研专业课全国名校真题题库)
ISBN 7-80164-991-5

I. 物… II. 金… III. ①物理化学-研究生-入学考试-试题 ②生物化学-研究生-入学考试-试题 ③化工原理-研究生-入学考试-试题
IV. 064-44 ②Q5-44 ③TQ02-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 019859 号

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010)84271850

读者服务部电话: (010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 31.75 印张 758 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

定价: 56.80 元

(购买时请认明封面防伪标识)

《考研专业课全国名校真题题库》

编委会

主编：金圣才

编委：孙艳

许新从

连小刚

张文和

苏剑平

万小峰

刘中秋

李天堂

潘世溢

孙汉中

程发慧

胡向木

李宾

吴利平

余应发

李发良

成上梅

张文杰

舒五玲

李奋发

李向龙

周益林

徐少芳

严写水

序 言

对任何一位准备考研的同学来说,历年考研真题的重要性是显而易见的。通过研究历年考研真题可以了解各个专业试题的出题风格和考查程度,既便于考生结合个人的专业水平和爱好选择报考最合适的学校和专业,又可更好地把握专业课的复习方向和重点。但大量收集全国名校的考研真题也是比较困难的,因此,收集和整理全国名校考研热门专业课真题题库就显得非常有价值。这也正是我们编辑出版题库系列的目的所在。

考研专业课全国名校真题题库系列共12个分册:(1)数据结构与操作系统、离散数学;(2)计算机基础、系统结构与数据库;(3)微机原理及应用;(4)信号与系统、通信原理;(5)电路与电子技术;(6)机械原理与机械设计;(7)自动控制与控制工程;(8)无机化学、有机化学与分析化学;(9)物理化学、生物化学与化工原理;(10)数学分析与高等代数;(11)普通物理、固体物理与材料科学基础;(12)力学。

需要特别说明的是:

(1)题库系列收集到的考研真题的题量非常大,每册大体上按照各个学校各个专业进行分类和编排,一共包括60多所名校相关专业历年考研试题2100多套,几乎囊括了全国所有名校各个热门专业的最新考研试题。

(2)收集和整理各个高校历年考研专业课试题的工作非常艰苦,我们尽力从各个途径进行收集。在此,我们要感谢全国各高校的众多同学和老师,他们提供了大量宝贵的内部资料和试题,每一真题都是一份优秀的考卷。因此,我们特别对各份考题的出题老师表示深深的感谢。

(3)由于题库系列主要收集的是全国名校理工类热门专业的考研真题,题目难度较大,我们一般没有提供参考答案(除了部分试题外)。因此,我们即将出版热门专业典型题详解系列,读者可以与之配套进行复习。

圣才考研网开设了专业的论坛及专栏,还提供各大院校最新考研考博真题,如有建议或需要其他资料,请登录网站:

圣才考研网 www.100exam.com

圣才图书网 www.1000book.com

金圣才

目 录

清华大学

物理化学 2001 - 2002、2005	(1)
结构化学 2005	(6)
物理化学 2005	(8)

北京师范大学

物理化学(含结构化学)2003	(11)
-----------------------	--------

北京科技大学

化工原理 2004 - 2005	(13)
物理化学 A 2004 - 2005	(14)
物理化学 B 2005	(21)
材料化学 2005	(24)
冶金物理化学 2005	(27)

北京化工大学

物理化学 2001 - 2005	(28)
------------------------	--------

北京服装学院

物理化学 2004	(42)
高分子化学及物理 2004	(44)

北京航空航天大学

物理化学 1999 - 2005	(45)
------------------------	--------

北京理工大学

生物化学 2003 - 2005	(59)
物理化学 2003 - 2005	(69)
化工原理 2003 - 2005	(76)

北京交通大学

物理化学 2003 - 2005	(83)
------------------------	--------

北京工业大学

物理化学 2004 - 2005	(88)
------------------------	--------

北京石油大学

物理化学 2003A - 2004	(92)
化工原理 1999 - 2000, 2002 - 2004	(97)

上海交通大学

物理化学 2002 - 2003	(109)
高分子化学与高分子物理 2002、2004	(114)
生物化学 - 生态 2005	(116)
生物化学 I 2005	(118)
生物化学 II 2005	(122)
生物化学 2002、2005	(125)

化工原理Ⅱ 2005	(130)
复旦大学	
物理化学(含结构化学)2000-2004	(132)
生物化学 2000-2005	(139)
华东理工大学	
物理化学 2002-2005	(151)
化工原理 2004	(160)
高分子化学和物理 2005	(162)
南开大学	
物理化学 2003	(164)
物理化学 2003、2005	(166)
高分子化学与物理 2005	(172)
天津大学	
化工原理(含化工原理实验)2003	(175)
浙江大学	
物理化学乙 2000-2005	(178)
物理化学甲 2003-2005	(189)
生物化学 2005	(193)
南京大学	
高分子化学与物理 2001-2005	(194)
生物化学 2001-2005	(201)
化工原理 2002, 2005	(213)
东南大学	
物理化学(化)2003-2005	(218)
物理化学 2004-2005	(226)
南京航空航天大学	
物理化学 2002	(230)
物理化学Ⅱ 2005	(231)
南京工业大学	
物理化学 2004	(234)
南京化工大学	
物理化学 2000	(236)
华南理工大学	
物理化学(含物理化学实验)2002	(238)
厦门大学	
物理化学 2002-2005	(240)
武汉大学	
物理化学和高分子化学 2003-2005	(247)
生物化学 2005(有答案)	(253)
天然药物化学 2005(有答案)	(257)
药物化学 2005(有答案)	(261)
物理化学和有机化学 2003-2005	(263)
化工原理 2004-2005	(275)

华中科技大学(原华中理工大学)	
物理化学 2003(有答案)	(281)
四川大学	
物理化学 2003、2005	(286)
重庆大学	
物理化学(含物理化学实验)2005	(290)
成都电子科技大学	
物理化学 2003 - 2004(均有答案)	(293)
西南交通大学	
物理化学 2003 - 2005	(306)
大连理工大学	
物理化学及物理化学实验 2000、2003 - 2004(2003 - 2004 有答案)	(313)
高分子化学及物理 2002 - 2005	(328)
东北大学	
化工原理 2001, 2003 - 2004	(336)
物理化学 2001 - 2004	(339)
哈尔滨工业大学	
物理化学 2000	(345)
西安交通大学	
物理化学 2001、2003 - 2005	(348)
化工原理 2003 - 2005	(360)
西北大学	
化工原理 2005	(366)
物理化学(含结构化学)2004 - 2005	(367)
西安电子科技大学	
物理化学 2000、2002、2004 - 2005	(375)
中科院、中国科技大学及各院所	
物理化学 2002(有答案)(中国科学技术大学)	(384)
物理化学及物理化学实验 2002(有答案)(大连化学物理研究所)	(389)
物理化学及物理化学实验 2001(有答案)(沈阳化工研究学院)	(395)
地球化学 2004 - 2005(中国科学技术大学)	(400)
物理化学 2002 - 2005(均有答案)(中国科学技术大学)	(402)
物理化学 B 2004 - 2005(均有答案)(中国科学技术大学)	(426)
高分子化学与物理 2001 - 2002(含答案)(中国科学技术大学)	(439)
物理化学 2004 - 2005(中科院金属研究所)	(447)
物理化学 2001 - 2004(合肥智能机械研究所)	(451)
生物化学与分子生物学 2003 - 2005	(457)
化工原理 2001 - 2005(过程工程研究所, 2005 是中国科学院研究生院)	(468)
生物化学 2001 - 2005(过程工程研究所, 2001 是中国科学技术大学)	(478)
贵州工业大学	
物理化学 2003	(495)

清华大学
2001 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学

一、(14 分)在以下各题中，分别判断各小题的正误，正确的画√，错误的画×。

1. 以下各式只适用于理想气体

A. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ C. $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
D. $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P^\ominus}$ E. $K^\ominus = \prod_B \left(\frac{P_B}{P^\ominus}\right)^{\nu_B}$ F. $\Delta U = Q - W$
G. $C_p - C_v = nR$ H. $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ I. $\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

2. 以下各式只适用于等温过程

A. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ B. $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$
C. $pV^\gamma = \text{常数}$ D. $Q_v = \Delta U$
E. $Q_p = \Delta H$

3. 以下叙述是否正确

- A. 在理想溶液中，各种分子间作用力相等
B. 在速率方程 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta$ 中， k 与物质浓度有关
C. 催化剂能提高反应的平衡转化率
D. 基元反应，方程式的写法是唯一的
E. 在等温压下，系统的 Gibbs 函数随表面积增大而增大
F. 孤立系统的焓值不可能改变
G. 在一定温度下，不同水溶液中的 K^+ 具有相同的极限电迁移率

4. 改变压力会对下列物理量产生影响

- A. 理想气体的热容 C_v B. 物质的三相点
C. 反应的标准 Gibbs 函数变 D. 电池的标准电动势
E. 恒沸物的组成
F. 电解 CuCl_2 溶液时，从阳极上析出 Cl_2 的物质的量
G. Langmuir 吸附中的气体饱和吸附量

二、填空题(30 分)

1. 在电渗实验中，分散介质向负极方向移动，则溶胶带()电荷。
2. 电解质的聚沉值越大，其聚沉能力()。
3. 理想气体等温自由膨胀过程 ΔH ()0, Q ()0, ΔS ()0, ΔG ()0。
4. 298.2K, $P^\ominus$ 下反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热效应为 $a \text{ J}$ ，此温下水的汽化焓为 $b \text{ J/mol}$ ，则 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的生成焓为() $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{H}_2(\text{g})$ 的燃烧焓为() $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
5. 已知 373.2K 时水的汽化焓为 $40.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 373.2K 101325Pa 下，1mol H_2O (l) 变成气，此过程的 $\Delta G =$ ()J, $\Delta S =$ () $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $W =$ ()J。若 1mol 373.2K 101325Pa 的水向真空蒸发成同温同压的水蒸气，则此过程的 $\Delta G =$ ()J, $\Delta S =$ ()

$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $Q = (\quad) \text{J}$

6. 298.2K 101325Pa 下, 1mol A(1)与 1mol B(1)混合形成理想溶液, 此过程的 $\Delta H = (\quad) \text{J}$, $\Delta U = (\quad) \text{J}$, $\Delta S = (\quad) \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

7. 在相与相之间, 物质总是由化学势()的相流向化学势()的相。

8. 在一定温度下, CaCO_3 固体部分分解为 CaO 固体和 CO_2 气体, 此系统的自由度数为 ()

9. 理想气体反应 $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ 在一定条件下达到平衡, 已知该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 201 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1)若升高温度, 则平衡()移动; (2)若降低压力, 则平衡()移动; (3)若增加物质 B 的浓度, 则平衡()移动; (4)若加入惰性气体, 则平衡()移动。

10. 某分解反应, 反应物分解掉 3/4 所需要的时间是分解掉的 1/2 所需时间的 2 倍, 则此反应为()级反应。

11. 胶体是()相系统, 它具有热力学()性。

12. 由于(), 催化剂能大大提高化学反应速率。催化剂使正反应的速率系数增大同时使逆反应的速率系数()。

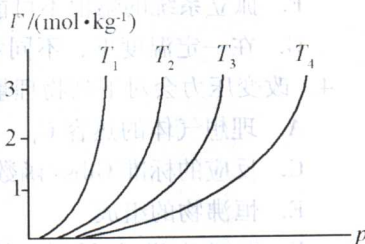
13. 已知四种物质的三相点数据如下:

物质	温度/K	压力/kPa
Hg	234.27	1.7×10^{-7}
C_6H_6	278.62	4.815
HgCl_2	550.15	57.329
Ar	92.95	68.741

某高原地区的大气压力为 61.328kPa。若将上述四种固态物质在该地区加热, 则()将直接升华。

三、(6 分)实验测得某固体对气体 B 的四条吸附等温线

如图 1 所示。试具体说明, 如何根据实验结果求表面吸附量为 $2 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的吸附热。(注: 要求写出公式, 并说明如何根据公式处理数据)



四、(10 分)某个非一级反应在 300K 时完成 20% 需要 12.6 分钟, 而在 340K 时完成 20% 需要 3.20 分钟。

1. 试导出此反应速率系数 k 与反应完成 20% 所需的时间 t 的关系式;

2. 求此反应的活化能。

五、(10 分)18℃时在一直径为 0.02m 的玻璃管中放入 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 水溶液, 管的两端置有电极, 两电极相距 0.2m, 两极电位差为 50V。已知在此溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的迁移率分别为 3.73×10^{-8} 和 $5.78 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

1. 试分别计算 Na^+ 和 Cl^- 在 30 分钟内通过管中点处横截面的物质的量;

2. 试求此溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的迁移数。

六、(10 分)已知 25℃时电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{PbO}(\text{s}) | \text{Pb}$ 的标准电动势 $E^\ominus = 0.250 \text{V}$, 水的标准生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1) = -237.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Pb}(\text{s})$ 、 $\text{PbO}(\text{s})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 分别为 64.9、67.4 和 $20.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

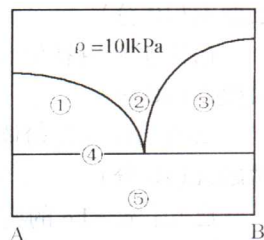
试求

1. 25°C 时 $\text{PbO}(\text{s})$ 的分解压;

2. 25°C 及 $P^\ominus$ 下反应 $\text{PbO}(\text{s}) = \text{Pb}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的反应热。

七、(10 分) 图 2 为某二元系统的气-液平衡相图 ($T-x$ 图)。请根据相图填表

区域	相数	相态	自由度
①			
②			
③			
④			
⑤			



八、(10 分) 已知 298.15K 时 $\text{I}_2(\text{s})$ 的蒸气压为 40.66Pa, $\text{I}_2(\text{s})$ 溶于水和四氯化碳后均形成理想稀薄溶液, $\text{I}_2(\text{s})$ 在水中的溶解度为 $1.35\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{I}_2(\text{s})$ 在 CCl_4 与水中的分配系数为 86。试分别计算 298.15K 时 $\text{I}_2(\text{g})$ 的标准生成 Gibbs 函数及 CCl_4 溶液中 I_2 的标准生成 Gibbs 函数, 并具体说明在这两种情况下 I_2 的标准状态各是什么。

清华大学

2002 年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

试题一 (10 分) 解释下列名词

1. 化学位和偏摩尔量。
2. 表面张力和表面自由能。
3. 活化能和表观活化能。
4. 基元反应和非基元反应。
5. 相率与活度。

试题二 (10 分)

试证明, 对于任何物体

$$C_p - C_v = T[(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_p$$

试题三 (10 分)

对于电池 $\text{Mo} + \text{MoO}_2 | (\text{ZrO})_{0.85}(\text{CaO})_{0.15} | \text{NiO} + \text{Ni}$

当温度为 1173K 时 $E = 284.7\text{mV}$,

已知: NiO 的标准自由能为 $-234300 + 84.94T(\text{J/mol})$ 。

求: 1173K 时 MoO_2 的标准生成自由能。 ($F = 96490$)

试题四 (20 分)

某化合物 A 在反应器中反应 1 小时后消耗了 75%, 试问反应 2 小时后还剩多少? 假定反应为:

1. 一级反应

2. 二级反应

3. 零级反应

试题五(10分)

在 Ar 气氛及 1600℃ 下氧化铝的表面张力为 0.9J/m^2 , 液态铁的表面张力为 1.72J/m^2 , 两相界面张力为 2.3J/m^2 。试问在此条件下氧化铝是否被铁润湿。

试题六(10分)

在 $1\text{mol Al}_2\text{O}_3$ 晶体中加入了 0.005mol NiO 和 $0.0002\text{mol Cr}_2\text{O}_3$ 。试写出缺陷反应和固溶式。

试题七(10分)

请说明利用氧化锆陶瓷制备高温燃料电池的原理和主要反应。

试题八(10分)

试说明什么是粉体烧结为块体的推动力, 什么是烧结体中晶粒长大的推动力。

试题九(10分)

已知: $\alpha\text{-Fe}$ 的密度为 7.511g/cm^3 , $\gamma\text{-Fe}$ 的密度为 7.633g/cm^3 , $\alpha\text{-Fe}$ 转变为 $\gamma\text{-Fe}$ 的相变温度为 910°C , 相变热为 898.7J/mol , Fe 的分子量为 55.85。

试求: 压力变化对相变温度的影响。

清华大学

2005 年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

代码: 446

试题一(20分)解释下列名词

1. 表面张力和表面自由能。
2. 基元反应和非基元反应。
3. 反应活化能与表观活化能。
4. 活度与化学位。
5. 准静态过程和可逆过程。

试题二(10分)

证明:

$$C_p - C_v = T \frac{\left\{ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V \right\}^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_V}$$

式中: F 为亥姆霍茨自由能 $dF = -SdT - PdV$, C_v 和 C_p 分别为等容和等压热容。

试题三(10分)

证明: $\Delta H = -nEF + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$

式中: E 为电动势, F 为法拉第常数, n 为电子数, H 为焓, T 为绝对温度。

试题四(10分)

已知, 某一反应的速率表达式为: $-\frac{\partial C}{\partial T} = kC^n$

求其反应半衰期的表达式。 $n \neq 1$, 原始浓度为 C_0 。

试题五(10分)

已知一个双层膜的厚度为 L , 双层膜中的扩散系数分别为 D_1 和 D_2 , 如果在膜的一个表

面($x=0$)处的扩散组元的浓度为 C_0 ，双层膜界面处的扩散组元浓度为 C_c ，膜的另一个表面($x=L$)处的扩散组元浓度为 C_L ， $C_0 > C_c > C_L$ ，请证：扩散通量表达式为：

$$J = \frac{D_1(C_0 - C_c) + D_2(C_c - C_L)}{L}$$

试题六(10 分)

已知，某一固相反应速度可由下式表述：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kR}{x(R-x)}$$

式中 x 、 R 、 k 分别为反应产物层厚度、固相颗粒原始半径、反应速度常数。假设反应率为 $\alpha = (\text{反应物原始总量} - t \text{ 时刻反应物总量}) / \text{反应物原始总量}$ 。试求：分别经过多少时间后，反应率达到 0.5 和 1。

试题七(20 分)

图 1 所示分别为 1、2、3 相物质， γ_{12} 、 γ_{23} 和 γ_{13} 分别为 1 和 2，2 和 3 以及 1 和 3 相物质的界面自由能。请问什么条件下：1) 3 相在 1 和 2 相之间界面铺展成薄膜，2) 3 相在 1 相中稳定分散，3) 3 相在 2 相中稳定分散？

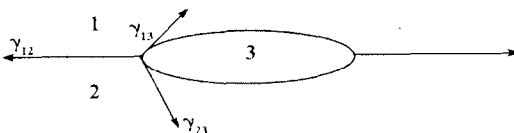
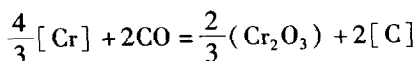


图 1

试题八(10 分)

在不锈钢冶炼时，钢水与炉渣间存在如下反应平衡，当反应温度一定时，请根据热力学的知识，说明如何才能使得钢水中的 C 浓度降低，而 Cr 浓度升高。



式中 $[\text{Cr}]$ 和 $[\text{C}]$ 表示溶入钢水中的元素， (Cr_2O_3) 表示溶入炉渣中。

试题九(10 分)

写出下列物质掺杂过程的缺陷反应

1. Al_2O_3 掺杂于 MgO 中(写出置换型缺陷反应式)。
2. Y_2O_3 掺杂于 ZrO_2 中(写出置换型缺陷反应式)。
3. Al_2O_3 掺杂于 TiO_2 中(写出置换型缺陷反应式)。
4. UO_2 掺杂于 Y_2O_3 中(写出置换型缺陷反应式)。

试题十(10 分)

试说明什么是粉体烧结为块体的热力学驱动力，什么是烧结体中晶粒长大的热力学驱动力。

试题十一(30 分)

根据图 2，指出组成为 1、2、3 点的物相在由高温液相冷却为固相的析晶过程(路线)。

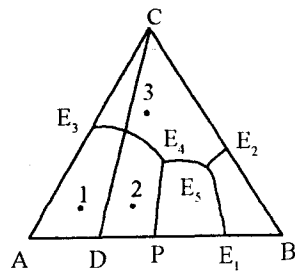


图 2

清华大学
2005 年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 结构化学

代码: 321

一、单选择与填空(共 46 分, 1~15 每题 2 分, 16~19 每题 4 分)

1. 下列不是品优函数的必备条件的是

- A. 连续 B. 单值 C. 归一 D. 有限或平方可积

2. 下列分子中碱性最弱的是

- A. NH_3 B. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ C. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

3. 粒子处于定态意味着

- A. 粒子处于概率最大的状态
B. 粒子处于势能为 0 的状态
C. 粒子的力学量平均值及概率密度分布都与时间无关的状态
D. 粒子处于静止状态

4. 下列基态中性原子的外层电子排布不合理的是

- A. $3\text{d}^1 4\text{s}^2$ B. $3\text{d}^2 4\text{s}^1$ C. $3\text{d}^5 4\text{s}^1$ D. $3\text{d}^5 4\text{s}^2$

5. ^3P 光谱项分裂成几个光谱支项, 在磁场中又分裂为几个能级

- A. 4, 5 B. 3, 9 C. 2, 6 D. 4, 8

6. 若 f 和 g 是算符, 则 $(f+g)(f-g)$ 等于

- A. $\hat{f}^2 - \hat{g}^2$ B. $\hat{f}^2 - \hat{g}^2 - \hat{f}\hat{g} + \hat{g}\hat{f}$ C. $\hat{f}^2 + \hat{g}^2$ D. $\hat{f}^2 - 2\hat{f}\hat{g} + \hat{g}^2$

7. 对氢原子和类氢离子的角量子数 l , 下列叙述不正确的是

- A. l 的取值规定了 m 的取值范围 B. l 的取值与体系能量大小有关
C. l 的最大可能取值由解 R 方程决定 D. l 的取值决定了 $|M| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$

8. 求解氢原子薛定谔方程, 我们常采用下列哪些近似

- ①核固定 ②以电子质量代替折合质量
③变数分离 ④球极坐标

- A. ①③ B. ①② C. ①④ D. ①②③④

9. 利用红外光谱鉴定有机化合物结构是基于分子的

- A. 形状不同 B. 分子量不同
C. 转动惯量不同 D. 基团特征振动频率不同

10. 对于氢原子及类氢离子的 $1s$ 电子来说, 出现在半径为 r , 厚度 dr 的球壳内, 各个方向的几率密度 A (填相等或不相等), 对于 $2p_x$ 电子 B (填相等或不相等)。

11. 判断下列配合物中金属原子的配位数: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$ A, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ B

12. 在分子中找到 C_3 、 $3C_2$ 、 σ_h 和 $3\sigma_d$ 对称元素, 则该分子所属点群是 A。

13. 晶体在理想的环境中生成的凸多面体的晶面数(F)、晶棱数(E)和顶点数(V)相互的关系符合 A 公式。

14. 组态 $2p^1 3p^1$ 有 A 个微观状态, 而组态 $2p^2$ 有 B 个微观状态。

15. 弗兰克-康登原理指电子跃迁过程中核间距 A。

16. σ 、 π 、 δ 轨道分布有 A、B、C 个包含键轴的节面，反键轨道有 D 键轴的节面。

17. 利用相似变换将一个矩阵对角方块化的过程称为 A，群的可约表示可以用不可约表示的 B 描述，点群不可约表示的数目等于群中 C 的数目。

18. 多电子原子的一个光谱支项为 3D_2 ，在此光谱支项所表征的状态中，原子总轨道角动量等于 A，原子总自旋角动量等于 B，原子总角动量等于 C，在磁场中，此光谱支项分裂为 D 个能级。

19. 乙烯的 π 轨道是由纯 p 轨道组成，其 MO 能量 $E_1 = \underline{A}$ ， $E_2 = \underline{B}$ （用 α 、 β 表示）。如果 $\beta = -2.32\text{eV}$ ，则 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量为 C。

二、判断正误，不必解释(14 分，每题 2 分)

1. 两个镜面相交，若交角为 $2\pi/2n$ ，则其交线必为一个 n 次轴 C_n 。

2. 群的阶等于群的不可约表示的维数和的平方。

3. B_2 为反磁性分子而 O_2 为顺磁性分子。

4. 分子间范德华力和与分子间的距离 R 的关系正比于 $1/R^3$ 。

5. 谐振子的最小能为 $h\nu$ 。

6. 电子体系的完全波函数对于两个电子的交换是对称的。

7. sp 混杂是指 s、p 轨道相互作用形成新的原子轨道。

三、利用价电子互斥理论判断并画出下列分子构型(12 分)

a. XeOF_4

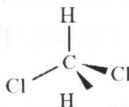
b. ClF_3

c. SO_2

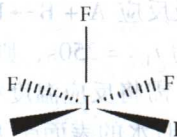
d. SO_4^{2-}

四、请判断下列分子所属点群，并指出其是否有偶极矩和旋光性(18 分，每题 2 分)

1.



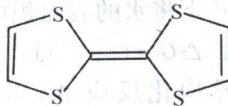
2. IF_5



3.



4.



(平面)

5. 重叠式 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

6. 交错式氯乙烷

7. 甲烷

8. SF_6

9. 三乙二胺合钴离子

五、写出下列分子的所有 π 键，用 Π_m^n 表示，并指出分子构型特点(共 12 分)

1. 臭氧 O_3

2. BF_3

3. 氯苯

4. 丁二炔

5. 二氧化碳

6. 对硝基苯胺

六、论述题(共 16 分)

1. 试比较 CO_2 、 CO 和丙酮中的 CO 键键长大小，并说明理由。(6 分)

2. 简述分子轨道理论有哪些要点(6 分)

3. 氢分子离子是三体结构，请采用原子单位写出完整的薛定谔方程。(4 分)

七、计算题(共 32 分)

1. 用 HMO 法解环丁二烯的离域 π 键的分子轨道波函数并计算 π 键键级。(12 分)

2. 若令一个杂化轨道的方向与 z 轴正方向同向，另外两个杂化轨道在 xoz 平面上，求

sp^2 三个杂化轨道。(10 分)

3. 设 LiH 分子的最高占据轨道为 $2\sigma = C_1(1s)_H + C_2(2s)_{Li}$, 实测 Li—H 键长为 $R = 1.5852\text{\AA}$, 偶极距为 $\mu = 1.9607 \times 10^{-29}\text{C}\cdot\text{m}$, 试确定 C_1 和 C_2 。(10 分)

常用的物理常数: 普朗克常数: $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$

波尔兹曼常数: $k = 1.38 \times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

电子质量: $m_e = 9.1095 \times 10^{-31}\text{kg}$

电子电量: $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$

质子质量: $m_p = 1.6726 \times 10^{-27}\text{kg}$

清华大学

2005 年硕士研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

代码: 452

注: 本试卷中的标准压力 $p^\theta = 101325\text{Pa}$

一、(共 12 分)用文字解释下列名词

1. 过热液体

4. 共轭溶液

2. 弛豫时间

5. 平衡转化率

3. 气体临界参数

6. 浓差电池

二、(共 71 分)填空(在括号中填 <、=、>、数值、文字或公式)

1. 电解质的聚沉值越大, 它对溶胶的聚沉能力越()。

2. 二级反应 $A + B \rightarrow P$ 的活化能为 $103\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 初始浓度 $a = b = 50\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 300K 时测得 $t_{1/2} = 250\text{s}$, 则速率常数 $k = ()\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。为了使反应物在 300s 时消耗掉 75%, 需将反应温度控制在()K。

3. 25°C 时水的表面张力 $\gamma = 0.07197\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, $(\partial\gamma/\partial T)_{p,A} = -1.57 \times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在 25°C 及 p^θ 下将水的表面积可逆增大 2cm^2 , 则此过程的 $Q = ()\text{J}$, $W = ()\text{J}$, $\Delta H = ()\text{J}$, $\Delta G = ()\text{J}$, $\Delta S = ()\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

4. 对异构化反应 $A \rightleftharpoons B$, 若正、逆反应均为一级反应且半衰期均为 10min 。若从 1.000mol A 开始反应, 则 10min 后可得到()mol 的 B。

5. 链反应由(), (), ()三步组成。

6. 胶体是()相系统, 它具有热力学()性。

7. 一般情况下, 由于(), 催化剂能大大提高化学反应速率。催化剂使正反应的速率系数增大, 同时使逆反应的速率系数()。

8. 两种()溶胶混合时才可能发生相互聚沉。

9. 一定量的理想气体自初态 (T_1, p_1) 绝热可逆膨胀到 p_2 , 再经等温可逆过程压缩到初态压力 p_1 。此过程的 ΔH ()0, ΔS ()0, ΔG ()0。

10. 熵判据 $\Delta S \geq 0$ 适用于()系统, 其中的大于号代表()。

11. 在 298K , 101325Pa 下, 反应 $A + B = P$ 可自发进行。在该温度和压力下, 该反应在反应器中发生时热效应为 Q_1 , 在可逆电池中发生时热效应为 Q_2 , 则 Q_1 () Q_2 。

12. 5mol 单原子理想气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = ()\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

13. 固体 AgI 有 α 和 β 两种晶型, 它们的 $C_{p,m}$ 近似相等。在 101325Pa 下, 两种晶型的平衡转换温度为 146.5℃。在此温度下, $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m^{\circ} = 6462\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 200℃ 及 101325Pa 下, () 晶型为稳定状态。

14. B(g) 溶于 A(l) 的 Henry 常数为 k_b , 溶液中 B 的化学势 $\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln(\gamma_B b_B/b^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^p V_B^{\infty} dp$, 其中标准状态是(), 标准状态的蒸气压 $p_B = ()$ 。

15. 在 298K 101325Pa 下, $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.5$ 的甲醇水溶液的摩尔体积为 $2.83 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 此溶液中甲醇的偏摩尔体积为 $3.95 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 298K 101325Pa 下, 将 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 加入到大量上述溶液中, 则溶液的体积变化为() m^3 。

16. 已知 A、B 两液体形成理想溶液。某溶液的正常沸点为 95℃, A、B 两液体在 95℃ 时的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 1.5p^{\circ}$, $p_B^* = 0.8p^{\circ}$, 则该溶液的组成为 $x_B = ()$, 当此溶液沸腾时, 与液相平衡的气相组成为 $y_B = ()$ 。

17. 在 101325Pa 下, 当 100g 水中溶有 0.5g 溶质 A ($M = 500 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 时, 溶液的凝固点 $T_f = -0.019^{\circ}\text{C}$, 若在上述溶液中再加入 0.4g 溶质 B ($M = 200 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 溶液的 $T_f = ()^{\circ}\text{C}$ 。(以上溶液均可视为理想稀薄溶液, 且 A、B 在溶液中以单分子形式存在)。

18. 碳酸钠与水可组成 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 三种化合物。在 303K 时与水蒸气平衡共存的含水盐最多可以有() 种。

19. α 相中含物质 A 和 B, β 相中含物质 A、B 和 C, 则 α - β 两相在无非体积功的条件下达相平衡的条件是()。

20. 已知 298K 时, 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $K^{\circ}(298\text{K}) = 1.17 \times 10^{80}$, $\Delta_r H_m^{\circ}(298\text{K}) = -488\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假设此反应 $\Delta_r C_p = 0$, 则 $K^{\circ} = 1.29 \times 10^{20}$ 时的反应温度为() K。

21. ^{127}I 分子的转动惯量为 $746.0 \times 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2$, 在 300K 时其转动配分函数 $q_r = ()$, 摩尔转动熵 $S_{r,m} = () \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

22. 已知下列数据:

物质	$\Delta_f H_m^{\circ}(298\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^{\circ}(298\text{K})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}^{\circ}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CO}(\text{g})$	-110.52	197.91	29.14
$\text{Cl}_2(\text{g})$		222.95	33.93
$\text{COCl}_2(\text{g})$	-223.01	289.24	60.71
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51		

则反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{COCl}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^{\circ}(298\text{K}) = () \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K^{\circ}(298\text{K}) = ()$, $\Delta_r U_m^{\circ}(298\text{K}) = () \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m^{\circ}(348\text{K}) = () \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\circ}(\text{COCl}_2, 298\text{K}) = () \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当温度升高时上述反应的平衡向() 移动。若在 298K 及 p° 下进行 1mol 上述反应, 则环境做功 $W = () \text{kJ}$ 。

23. 某电池中发生反应 $2\text{H}_2(\text{g}, 25^{\circ}\text{C}, p^{\circ}) + \text{O}_2(\text{g}, 25^{\circ}\text{C}, p^{\circ}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^{\circ}\text{C}, p^{\circ})$, $\Delta G = -474.38\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在此过程中电池所能作的最大电功为() kJ。该电池可表示为(), 其电动势为() V。若上述反应达平衡时 H_2 的压力为 p° , 则 O_2 的压力为() p° 。设反应中各气体均为理想气体。