

华南师范大学

2004 年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目：物理化学

适用专业：物理化学、有机化学、高分子化学与物理

一、选择题（每小题 2 分，共 70 分）

1. 使一过程其 $\Delta G = 0$ 应满足的条件是

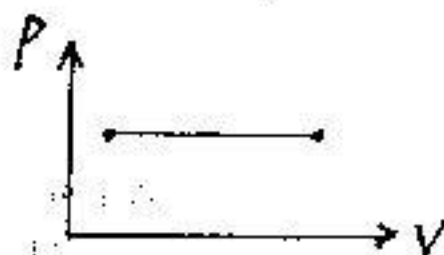
- (A) 可逆绝热过程
- (B) 等容绝热且只做膨胀功的过程
- (C) 等温等压且只作膨胀功的可逆过程
- (D) 等温等容且只作膨胀功的可逆过程

2. 对于封闭体系来说，当过程的始态与终态确定后，下列各项中那一个无确定值

- (A) Q (B) $Q+W$ (C) W ($Q=0$ 时) (D) Q ($W=0$ 时)

3. 如图所示，理想气体从状态 1 变到状态 2，该过程中

- (A) $T_2 < T_1$ $W < 0$ $Q < 0$
- (B) $T_2 > T_1$ $W < 0$ $Q > 0$
- (C) $T_2 < T_1$ $W > 0$ $Q < 0$
- (D) $T_2 > T_1$ $W > 0$ $Q > 0$

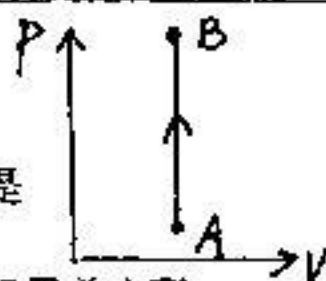


4. 在氧弹式量热计中，置固体草酸于氧弹中作量热测定，整个过程的熵变 ΔS

- (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S < 0$ (C) $\Delta S = 0$ (D) 不能确定

5. 1mol 单原子理想气体，如图所示，从状态 A \rightarrow B，对这一过程下列各式哪个不正确？

- (A) $\Delta U=Q$ (B) $\Delta H=Q$
(C) $\Delta S>0$ (D) $\Delta U>0$



6. 导出麦克斯韦关系式和对应系数关系式的直接根据是

- (A) 克劳修斯不等式 (B) 卡诺循环
(C) 热力学基本方程 (D) 吉布斯-亥姆霍兹方程

7. 实际气体经节流膨胀后, 可以液化的条件是

- (A) $\mu < 0$ (B) $\mu = 0$ (C) $\mu > 0$ (D) $\mu \leq 0$

8. 理想气体从状态 1 经自由膨胀到状态 2, 可用哪个热力学判据判断该过程的自发性

- (A) ΔF (B) ΔG (C) ΔS (D) ΔU

9. 下面有关热力学第三定律的说法中, 正确的是

- (A) 在温度趋向于 0K 时, 等温反应过程中体系的熵值不变
(B) 0K 时, 纯物质完美晶体的熵等于零
(C) 人为规定各物质的完美晶体在 $T \rightarrow 0K$ 时, $S=0$
(D) 人为规定任何纯物质 $T \rightarrow 0K$ 其熵值为零

10. 碳酸氢铵吸热发生分解

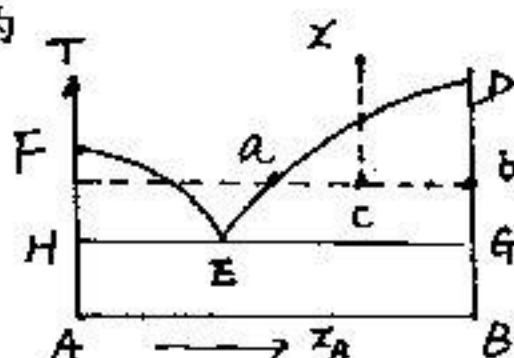
- (A) $\Delta H>0$ $\Delta S>0$ $\Delta G<0$ (高温) $\Delta G>0$ (低温)
(B) $\Delta H<0$ $\Delta S>0$ $\Delta G<0$ (高温或低温)
(C) $\Delta H=0$ $\Delta S<0$ $\Delta G<0$ (低温) $\Delta G>0$ (高温)
(D) $\Delta H<0$ $\Delta S<0$ $\Delta G<0$ (高温) $\Delta G>0$ (低温)

11. 在相图上, 当物系处于那一点时只存在一个相?

- (A) 恒沸点 (B) 熔点 (C) 临界点 (D) 低共熔点

12. 如图, 对于形成简单低共熔混合物的二元相图, 当组成为 X 的物系平衡冷却到 $t^\circ C$ 时, 固液两相重量比为

- (A) $W(S): W(L) = ac: ab$
(B) $W(S): W(L) = bc: ab$
(C) $W(S): W(L) = ac: bc$
(D) $W(S): W(L) = bc: ac$



13. 碳酸钠和水可形成 $Na_2CO_3 \cdot H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 三种化合物, 当在 101.325 KPa 下, 该物系共存最多相数为

- (A) 2 (B) 4 (C) 5 (D) 3

14. 反应 $A \xrightarrow{(1)} B \xrightarrow{(2)} C$ 若 $E_1 > E_2$, 为了有利于 B 的生成, 原则上选择

- (A) 升高温度 (B) 降低温度
(C) 维持温度不变 (D) 及时移走产物 C

15. 注角“1”代表 298K, $50 \times 101.325\text{KPa}$ 的 CO_2 , “2”代表 298K, $48 \times 101.325\text{KPa}$ 的 CO_2 则

- (A) $\mu_1 < \mu_2$ $\mu_1(T) \neq \mu_2(T)$ (B) $\mu_1 = \mu_2$ $\mu_1(T) = \mu_2(T)$
(C) $\mu_1 > \mu_2$ $\mu_1(T) = \mu_2(T)$ (D) $\mu_1 < \mu_2$ $\mu_1(T) < \mu_2(T)$

16. 298K 时, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\circ = 130.17\text{KJ/mol}$, 为了使 CaCO_3 顺利分解, 可采取的最合适的措施是

- (A) 增加 CaCO_3 的量 (B) 增加 CO_2 的压力, 减少 CaO 的量
(C) 升高温度, 降低 CO_2 压力 (D) 降低温度和 CO_2 的压力

17. 从化学反应等温方程式出发, 要使该反应逆向进行, 必须符合

- (A) $Q_a > K_a$ (B) $Q_a = K_a$ (C) $Q_a > 1$ (D) $Q_a < K_a$

18. 298K, 将铂丝浸入 0.1mol/dm^3 的 Sn^{2+} 和 0.01mol/dm^3 的 Sn^{4+} 的混合液中, 它的电极电势是(V)

- (A) $\psi^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - 0.059/2$ (B) $\psi^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + 0.059$
(C) $\psi^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$ (D) $-0.059/2$

19. 甘汞电极是

- (A) 金属电极 (B) 金属-难溶氧化物电极
(C) 金属-难溶盐电极 (D) 氧化-还原电极

20. 含 0.002mol/l KCl 与 0.001mol/l Na_3PO_4 (全部电离) 的混合水溶液的离子强度(I)为

- (A) 0.006 (B) 0.008 (C) 0.002 (D) 0.011

21. 下列对于电解质溶液导电特性的描述, 那一点是不正确的.

- (A) 电解质溶液的电导率只与温度有关 (B) 电导随温度升高而减少
(C) 电解质溶液靠离子的运动导电
(D) 当电流通过时在电极上有化学反应发生

22. 下列电池中, 不是浓差电池的是

- (1) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{P}) \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$
(2) $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3(m_1) \parallel \text{AgNO}_3(m_2) \mid \text{Ag}$
(3) $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3(m_1) \mid \text{AgNO}_3(m_2) \mid \text{Ag}$
(4) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(\text{熔融}) \mid \text{Zn-Hg}(\text{合金})$
(5) $\text{Cu-Zn}(\text{合金}) \mid \text{CuSO}_4(\text{熔融}) \mid \text{Cu}$
(6) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{P}_1) \mid \text{HCl}(m_1) \parallel \text{NaOH}(m_2) \mid \text{H}_2(\text{P}_2), \text{Pt}$

- (A) (1) (2) (B) (1) (5) (6) (C) (6) (D) (3) (4) (6)

23. 对在相同温度下, 无限稀释的 HCl 、 KCl 、 CaCl_2 三种溶液, 以下说法不正确的是:
- (A) Cl^- 的滴度都相同 (B) Cl^- 的迁移数都相同
(C) Cl^- 的摩尔电导率都相同 (D) Cl^- 的迁移速率不一定相同
24. 25°C 时的电池反应 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (l)$ 与 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} (l)$ 所对应的标准电势为 $E^\circ_{(1)}$ 与 $E^\circ_{(2)}$, 则两者关系为
- (A) $E^\circ_{(1)} = E^\circ_{(2)}$ (B) $2E^\circ_{(1)} = E^\circ_{(2)}$
(C) $E^\circ_{(1)} = 2E^\circ_{(2)}$ (D) $E^\circ_{(2)} = -E^\circ_{(1)}$
25. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下变化
- (A) 两者都变大 (B) 两者都变小
(C) $\phi_{\text{阳}}$ 变大, $\phi_{\text{阴}}$ 变小 (D) $\phi_{\text{阳}}$ 变小, $\phi_{\text{阴}}$ 变大
26. 基元反应 $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ 的 $1/4$ 衰期是
- (A) $k \ln 4$ (B) $k \ln 1/4$ (C) $(1/k) \ln (3/4)$ (D) $(1/k) \ln (4/3)$
27. 298K , 选用催化剂后活化能降低了 8.5KJ/mol , 则反应的速率约增加
- (A) 30 倍 (B) 45 倍 (C) 60 倍 (D) 90 倍
28. 活化能不同的两个化学反应 (设 A 相同), 在相同的温度区间降温, 具有高活化能的反应速率增加的倍数, 比具有低活化能反应增加的倍数
- (A) 相等 (B) 小 (C) 大 (D) 需由具体反应决定大、小或相等
29. 如果均相反应系统 $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G}$ 属阿伦尼乌斯反应类型, 则下列各方程式不正确的是
- (1) $-dc_A/dt = K_A C_A^\alpha C_B^\beta$ (2) $-dc_B/dt = K_B C_A^\alpha C_B^\beta$ (3) $-dc_A/dt = K C_A^\alpha C_B^\beta$
(4) $dc_G/dt = K_G C_A^\alpha C_B^\beta$ (5) $-dc_A/dt = K_G C_B^\beta$ (6) $-dc_A/dt = K C_A^\alpha C_B^\beta$
(A) (5) (6) (B) (3) (5) (C) (1) (2) (4) (D) (3) (4) (6)
30. 下列电解质对某溶胶的聚沉值分别为 $C(\text{NaNO}_3) = 300\text{mol/L}$;
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 295\text{mol/L}$; $C(\text{MgCl}_2) = 25\text{mol/L}$; $C(\text{AlCl}_3) = 0.5\text{mol/L}$
可确定该溶胶中粒子的带电情况
- (A) 不带电 (B) 带正电 (C) 带负电 (D) 不能确定
31. 外加直流电势于胶体溶液, 向某一电极作定向运动的是
- (A) 胶核 (B) 胶粒 (C) 胶团 (D) 双电层中的紧密层
32. 土壤毛细管能够保持水分其原因
- (A) 毛细管密封不漏水 (B) 毛细管弯曲液面上蒸气压较大
(C) 毛细管弯曲液面上蒸气压较小 (D) 毛细管不透水
33. 下列叙述中错误的是
- (A) 接触式温度计是用来测量恒温槽中的温度;

- (B) 贝克曼温度计可在不同的温度区间内测量体系温度的变化;
 (C) 不同的玻璃-水银温度计, 测量精度和量程不同;
 (D) 使用玻璃-水银温度计必须校正;
 (E) 热电偶是将测量体系的温差转化为测量体系的温差电势的测温元件;

34. 关于盐桥, 以下叙述中错误的是

- (A) 盐桥的主要作用是消除液体接界电位
 (B) 盐桥溶液的离子浓度可与被测离子浓度相近
 (C) 盐桥溶液中的正负离子的迁移速率应尽量接近
 (D) 当待测液含有硝酸银时, 不可采用氯化钾、或硝酸氨作盐桥溶液

35. 组装一个恒温槽, 需要的基本部件

- (A) 接触式温度计; 玻璃-水银温度计; 继电器; 槽体, 搅拌器; 恒温介质; 加热装置;
 (B) 接触式温度计; 玻璃-水银温度计; 继电器; 槽体, 搅拌器; 恒温介质; 加热装置; 贝克曼温度计
 (C) 接触式温度计; 贝克曼温度计; 继电器; 槽体, 搅拌器; 恒温介质; 加热装置;
 (D) 贝克曼温度计; 玻璃-水银温度计; 继电器; 槽体, 搅拌器; 恒温介质; 加热装置;

二. 计算题 (46 分)

1. 设有 $E_1 = 50.00 \text{ kJ/mol}$, $E_2 = 150.00 \text{ kJ/mol}$, $E_3 = 300.00 \text{ kJ/mol}$ 的三个反应,

- (1) 计算它们在 0°C 和 400°C 两个起始温度下, 为使速率常数加倍, 所需要升高的温度是多少?
 (2) 试讨论上述三个反应速率常数对温度的敏感性。(12 分)

2. 298K , 电池: $\text{Cu} | \text{Cu}(\text{Ac})_2 (0.1 \text{ mol/kg}) | \text{AgAc}(\text{s}), \text{Ag}$
 电动势 $E_1 = 0.372(\text{V})$, 当温度升至 308K 时, $E_2 = 0.374(\text{V})$ 。

已知: $\Psi^\ominus_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799(\text{V})$, $\Psi^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337(\text{V})$

- (1) 写出电极反应和电池反应
 (2) 298K 时, 当电池可逆地输出 2mol 电子电量时, 求电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$. 设电动势 E 随 T 的变化有定值。
 (3) 为求 AgAc 的溶度积 K_{sp} , 可设计如下电池:



请写出上述电池的电池反应, 并利用本题条件求 $K_{\text{sp}}(\text{AgAc})$ (设活度系数均为 1) (18 分)

3. (1) 已知氧在干燥空气中的含量为 20.95% , 计算氧在 298K , 101.325kPa 下水中的溶解度。

已知 298K , 水蒸气的压力为 3167.74 Pa , 亨利系数 $K_c = 7.9 \times 10^4 \text{ Pa/mol}$

(2) 气体的溶解度随温度变化,其规律符合克劳修斯-克拉贝龙方程式.

$\ln(C_2/C_1) = (\Delta_{\text{sol}} H / R) \{ (1/T)_1 - (1/T)_2 \}$ 已知:
101.325KPa, 35℃ 氧的溶解度为 7.03mg/L, 求氧在水中的溶解热.

(3) 计算 101.325 KPa 0℃ 氧在水中的溶解度. 请从计算结果说明气体的溶解度随温度变化的规律.(16 分)

三. 请将下面不可逆过程设计为可逆过程, 并写出求算过程 ΔS 和 ΔH 的计算公式.(选做 2 题, 每题 8 分 共 16 分)

1. 理想气体从压力 P_1 向真空膨胀至 P_2 ;
2. 理想气体从 $P_1 V_1 T_1$ 经绝热不可逆变化到 $P_2 V_2 T_2$;
3. 101.325Kpa, 298K 1mol Hg (l) 汽化为蒸气 Hg (g). 已知 Hg (l) 在 101.325Kpa 时沸点为 630K;
4. 373K, 101.325Kpa 下, 1mol H_2O 变为同温度下 $0.4 \times 101.325Kpa$ 的水蒸气.(假设水蒸气为理想气体)

四. 简答及证明题 (18 分)

1. 在相同的温度和压力下, 相同质量摩尔浓度的葡萄糖和食盐水溶液的渗透压是否相同? 为什么? (6 分)
2. 有一光化反应的初级反应为 $A + h\nu \rightarrow P$, 写出其速率表示式. 若 A 的起始浓度增加一倍, 则初级反应速率有何变化? (6 分)
3. 证明题 (6 分)

$(\partial S / \partial v)_u = P / T$ 证明对于理想气体 $(\partial S / \partial v)_T = P / T$