

华中农业大学二〇〇七年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 1 页 共 7 页

注意: 所有答案必须写在答题本上, 不得写在试题纸上, 否则无效。

一. 单项选择题。本题共 18 小题, 每小题 2 分, 共 36 分。

1. 273K、 $P^\theta$  时, 冰融化为水的过程中, 下列关系式正确的是 ( )

- A.  $W < 0$       B.  $H = Q_p$       C.  $\Delta H < 0$       D.  $\Delta U < 0$

2. 对于理想气体, 下列关系式不正确的是 ( )

- A.  $(\frac{\partial U}{\partial T})_p = 0$       B.  $(\frac{\partial H}{\partial V})_T = 0$       C.  $(\frac{\partial H}{\partial P})_T = 0$       D.  $(\frac{\partial U}{\partial P})_T = 0$

3.  $H_2$  和  $O_2$  在绝热定容的体系中生成水, 则 ( )

- A.  $Q=0$     $\Delta H > 0$     $\Delta S_m = 0$       B.  $Q > 0$     $W=0$     $\Delta U > 0$   
C.  $Q > 0$     $\Delta U > 0$     $\Delta S_m > 0$       D.  $Q=0$     $W=0$     $\Delta S_m > 0$

4. 体系经历一个不可逆循环后 ( )

- A. 体系的熵增加      B. 体系吸热大于对外做功  
C. 环境的熵增加      D. 环境内能减少

5. 热力学基本式  $dG = -SdT + VdP$  可适用下列哪一过程 ( )

- A. 298K、 $P^\theta$  的水蒸发过程      B. 理想气体真空膨胀  
C. 电解水制取氢      D.  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  未达到平衡

6. 下列各体系中属于独立子体系的是 ( )

- A. 绝对零度的晶体      B. 理想液体混合物  
C. 纯气体      D. 理想气体混合物

7. 在分子配分函数的表达式中与压力有关的是 ( )

- A. 电子运动的配分函数      B. 平动配分函数  
C. 转动配分函数      D. 振动配分函数

X 8. 保持压力不变, 在稀溶液中溶剂的化学式  $\mu$  随温度降低而 ( )  
A. 降低      B. 不变      C. 增大      D. 不确定

9. 物质 A 与 B 可形成共沸混合物 E, 已知纯 A 的沸点小于纯 B 的沸点, 若将任意比例的 A+B 混合物在一个精馏塔中精馏, 在塔顶的流出物是 ( )

- A. 纯 A      B. 纯 B      C. 低共沸混合物      D. 都有可能

X 10. 在一定外压下, 多组分体系的沸点 ( )

- A. 有恒定值      B. 随组分而变化  
C. 随浓度而变化      D. 随组分及浓度而变化

11. 一个含有  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  四种离子的不饱和水溶液, 其组分数为 ( )

- A. 3      B. 4      C. 5      D. 8

12. 影响化学反应标准平衡常数值的因素为 ( )

- A. 催化剂      B. 温度      C. 压力      D. 浓度

13. 电解质溶液的摩尔电导率是正、负离子摩尔电导率之和, 这一规律适用于 ( )

- A. 弱电解质      B. 强电解质

C. 任意电解质

D. 无限稀的电解质溶液

14. 原电池在定温、定压可逆条件下放电, 与环境交换的热量是 ( )

A.  $\Delta_r H_m$

B. 0

C.  $T\Delta_r S_m$

D.  $\Delta_r G_m$

X 15. 某反应在一定条件下平衡的转化率为 25%, 当有催化剂存在时, 转化率应当 ( )

A. 大于 25%

B. 小于 25%

C. 等于 25%

D. 不确定

X 16. 根据过渡态理论, 液相双原子分子反应之实验活化能  $E_a$  与活化焓  $\Delta_r^* H_m$  之间的关系为 ( )

A.  $E_a = \Delta_r^* H_m$

B.  $E_a = \Delta_r^* H_m + RT$

B.  $E_a = \Delta_r^* H_m - RT$

D.  $E_a = \Delta_r^* H_m + 2 RT$

17. 将一毛细管插入水中, 毛细管中水面上升 5cm, 在 3cm 处将毛细管折断, 这时毛细管上端 ( )

A. 水从上端溢出

B. 水面呈凸面

C. 水面呈凹形弯月面

D. 水面呈水平面

18. 下列对电动电位的描述错误的是 ( )

A. 表示胶粒溶剂化层界面至均匀相内的电位差。

B. 其值易随少量外加电解质而变化。

C. 其值总是大于热力学电位值。

D. 当双电层被压缩到溶剂化层相合时, 电动电位值变为零。

二. 非判断题。本题共 10 小题, 每小题 1 分, 共 10 分。

1. 焓的增加量  $\Delta H$  等于过程中体系从环境吸收的热量。
2. 一个绝热过程,  $Q=0$ , 但是体系的  $\Delta T$  不一定为零。
3. 某一体系达到平衡时, 熵最大, 自由能最小。
4. 单组分体系相图中两相平衡线都可以用克拉贝龙方程定量描述。
5. 溶剂符合拉乌尔定律, 而溶质符合亨利定律的二组分溶液是理想溶液。
6. 分子能量零点的选择不同, 分子在各能级上的分布数也不同。
7. 温度升高, 正逆反应速率都会增大, 因此平衡常数不随温度改变。
8. 碰撞理论成功处之一是从微观上揭示了质量作用定律的本质。
9. 恒电流法测量过电位采用三电极体系。
10. 单分子层吸附只能是化学吸附, 多分子层吸附只能是物理吸附。

三. 填空题。本题共有 38 个要填充的空, 每个空 1 分, 共 38 分。

1. 非理想气体经过一不可逆循环,  $\Delta T$  \_\_\_\_\_  $\Delta S$  \_\_\_\_\_。
2. 273K,  $P^\theta$  下, 1mol 固体冰融化成水, 其  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0 (填 >、< 或 =)。
3.  $\text{CaCO}_3(\text{S})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{S})$ 、 $\text{BaO}(\text{S})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  多相平衡体系的组分数为 \_\_\_\_\_, 相数为 \_\_\_\_\_, 自由度为 \_\_\_\_\_。
4. 浓度为  $m$  的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中, 正、负离子的活度系数分数  $\gamma_+$  和  $\gamma_-$ , 离子平均活度系数  $\gamma_\pm =$  \_\_\_\_\_, 离子平均浓度  $m_\pm =$  \_\_\_\_\_, 离子平均活度  $a_\pm =$  \_\_\_\_\_。

5. 一定温度下和浓度比较小时, 增大弱电解质溶液浓度, 其电导率\_\_\_\_\_, 摩尔电导率\_\_\_\_\_, (填增大、减小或不变)。
6. 不可逆电池放电时, 正极的电极电势比可逆电势\_\_\_\_\_, 负极的电极电势比可逆电势\_\_\_\_\_ (填高、低或相等)。
7. 粒子的微观运动形式分为\_\_\_\_\_, 各种运动形式能量最低的能级称为各能级的\_\_\_\_\_。
8. 对于基元反应  $A+B \rightarrow P$ , 当 A 的浓度大于 B 的浓度时, 该反应级数为\_\_\_\_\_级, 速率方程式为\_\_\_\_\_。
9. 光化学反应的初级反应速率一般只与\_\_\_\_\_有关, 与反应物浓度\_\_\_\_\_, 所以光化学反应是\_\_\_\_\_级反应。
- 10 阈能  $E_c$  的物理意义是\_\_\_\_\_, 它与阿伦尼乌斯活化能  $E_a$  的关系式为\_\_\_\_\_。
- 11 加入表面活性剂, 使液体的表面张力\_\_\_\_\_, 表面层表面活性剂的浓度一定\_\_\_\_\_ (填大于、小于或等于) 它在体相的浓度。
- 12 液滴的半径越小, 饱和蒸气压越\_\_\_\_\_, 液体中的气泡半径越小, 气体内液体的饱和蒸气压越\_\_\_\_\_。
- 13 两种溶胶相互完全聚沉时, 需满足的条件是\_\_\_\_\_。
- 14 乳状液的类型可以分为\_\_\_\_\_型和\_\_\_\_\_型。亲水性固体粉末和憎水性固体粉末可分别作为\_\_\_\_\_型和\_\_\_\_\_型乳状液的乳化剂

四. 计算题。本题共 7 小题, 每小题 10 分, 共 70 分

1. 在标准压力  $P^\theta$  和 273.2K 时, 把 1mol 水蒸气可逆压缩为液体, 计算  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta G_m$ 、 $\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$ 。已知, 373.2K 和标准压力  $P^\theta$  下水的饱和蒸气压为  $2258.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2. 已知固体苯的蒸气压在 273.15K 时为  $2.27 \text{ kPa}$ , 293.15K 时为  $12.303 \text{ kPa}$ , 液体苯的蒸气压在 293.15K 时为  $10.021 \text{ kPa}$ , 液体苯的摩尔蒸发热为  $34.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

求 (1) 303.15K 时液体苯的蒸气压;

(2) 苯的摩尔升华热  $\Delta_{\text{sub}} H_m$ ;

(3) 苯的摩尔熔化热  $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 。

3. 298K、 $P^\theta$  下, 在 80% 乙醇水溶液中右旋葡萄糖  $\alpha$  型和  $\beta$  型之间的转换反应为

$\alpha$ -右旋葡萄糖  $\rightarrow$   $\beta$ -右旋葡萄糖。

已知,  $\alpha$ -右旋葡萄糖饱和溶解度为  $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求转型反应的平衡常数  $K^\theta$ 。

4. 在 298K 时, 浓度为  $0.00128 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 水溶液的摩尔电导率为  $4.815 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求此溶液 HAc 的电离度和电离常数。已知 HAc 无限稀水溶液摩尔电导率为  $3.907 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. 电池  $\text{Zn(S)} | \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(S)}, \text{Ag(S)}$  的电动势  $E = [1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)] \text{ V}$ 。试计算在 298K 时当电池有 2mol 电子的电量输出时, 电池反应的  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$ ,  $\Delta_r S_m$  和此过程的可逆热

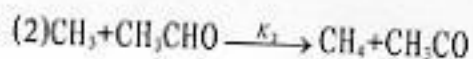
效应  $Q_R$ 。

6. 某一级反应 600K 时半衰期为 370min, 活化能为  $2.77 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求该反应在 650K 时的速率常数和反应消耗 75% 所需要的时间。

7. 373.15K 时水的表面张力  $\sigma = 58.9 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 气化热  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40656 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 正常沸点时, 水中仅含有直径为  $10^{-6} \text{ m}$  的空气泡, 问使该水沸腾的温度是多少度?

五. 证明题。本题 6 分

乙醛的离解反应  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  是由以下几个步骤构成:



用稳态法导出  $\frac{dc(\text{CH}_4)}{dt} = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right) c^{3/2}(\text{CH}_3\text{CHO})$