

华中农业大学二〇〇九年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 846 物理化学

第1页 共6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 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分。

1. 实验室常用的气体钢瓶颜色分别是: ( )  
(A)  $N_2$  瓶蓝色,  $H_2$  瓶黑色,  $O_2$  瓶绿色  
(B)  $N_2$  瓶黑色,  $H_2$  瓶绿色,  $O_2$  瓶蓝色  
(C)  $N_2$  瓶绿色,  $H_2$  瓶黑色,  $O_2$  瓶蓝色  
(D)  $N_2$  瓶黑色,  $H_2$  瓶蓝色,  $O_2$  瓶绿色
2. 蔗糖水解反应为:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$  (葡萄糖) +  $C_6H_{12}O_6$  (果糖), 下列说法正确的是: ( )  
(A) 该反应为一级反应,  $H_2O$  不参加反应  
(B) 该反应为二级反应,  $H_2O$  在反应前后浓度不变  
(C) 该反应为一级反应,  $H_2O$  在反应前后浓度变化很小  
(D) 以上说法都不正确
3. 开启气体钢瓶的操作顺序是: ( )  
(1) 顺时针旋紧减压器旋杆; (2) 反时针旋松减压旋杆; (3) 观测  
低压表读数; (4) 观测高压表读数; (5) 开启高压气阀  
(A) 5—4—3—1 (B) 2—5—4—1—3  
(C) 1—5—4—2—3 (D) 2—5—1
4. 在双液系气液平衡实验中, 常选择测定物系的折光率来测定物系  
的组成。下列哪种选择的根据是不对的? ( )  
(A) 测定折光率操作简单 (B) 对任何双液系都能适用  
(C) 测定所需的试样量少 (D) 测量所需时间少, 速度快
5. 体温计打碎后, 落在水泥地面上的水银基本呈球形, 这说明 ( )  
(A)  $\gamma_{\text{汞}} + \gamma_{\text{汞-水泥地面}} < \gamma_{\text{水泥地面}}$  (B)  $\gamma_{\text{汞}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$   
(C)  $\gamma_{\text{汞}} < \gamma_{\text{水泥地面}}$  (D)  $\gamma_{\text{汞}} + \gamma_{\text{汞-水泥地面}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$
6. 同外压恒温下, 微小液滴的蒸气压比平面液体的蒸气压: ( )  
(A) 大 (B) 一样 (C) 小 (D) 不定
7. 若电池反应的电池电动势为负值时, 表示此电池反应是 ( )  
(A) 正向进行 (B) 逆向进行  
(C) 不可能进行 (D) 反应方向不确定
8. 用铜电极电解  $CuCl_2$  的水溶液, 在阳极上会发生: ( )  
(A) 析出氧气 (B) 析出氯气 (C) 析出铜 (D) 铜电极溶解
9. 用补偿法(对消法)测定可逆电池的电动势时, 主要为了: ( )

华中农业大学二〇〇九年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 846 物理化学

第2页 共6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。

- (A) 消除电极上的副反应 (B) 减少标准电池的损耗  
(C) 在可逆情况下测定电池电动势 (D) 简便易行
10. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下变化: ( )  
(A)  $\phi_{\text{正, 测}} > \phi_{\text{正}}; \phi_{\text{正, 测}} > \phi_{\text{负}}$   
(B)  $\phi_{\text{正, 测}} < \phi_{\text{正}}; \phi_{\text{正, 测}} > \phi_{\text{负}}$   
(C)  $\phi_{\text{正, 测}} < \phi_{\text{正}}; \phi_{\text{正, 测}} < \phi_{\text{负}}$   
(D)  $\phi_{\text{正, 测}} > \phi_{\text{正}}; \phi_{\text{正, 测}} < \phi_{\text{负}}$
11. 极谱分析的基本原理是根据滴汞电极的: ( )  
(A) 电阻 (B) 浓差极化的形成  
(C) 汞齐的形成 (D) 活化过电位
12. 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。
13. 测定溶液的pH 值常用的指示电极为玻璃电极, 它是: ( )  
(A) 第一类电极 (B) 第二类电极  
(C) 氧化还原电极 (D) 氢离子选择性电极
14. 某反应无论反应物的起始浓度如何, 完成 65% 反应的时间都相同, 则反应的级数为: ( )  
(A) 0 级反应 (B) 1 级反应 (C) 2 级反应 (D) 3 级反应
15. 在 Hittorff 法测迁移数的实验中用Ag电极电解AgNO<sub>3</sub>溶液, 测出在阳极部AgNO<sub>3</sub>的浓度增加了x mol, 而串联在电路中的Ag库仑计上有y mol的Ag析出, 则Ag<sup>+</sup>离子迁移数为: ( )  
(A) x/y (B) y/x (C) (x-y)/x (D) (y-x)/y
16. 下述体系中的组分B, 选择假想标准态的是 ( )  
(A) 混合理想气体中的组分B (B) 混合非理想气体中的组分B  
(C) 理想溶液中的组分B (D) 稀溶液中的溶剂
17. 一个化学体系吸收了光子之后, 将引起下列哪种过程? ( )  
(A) 引起化学反应 (B) 产生荧光  
(C) 发生无辐射跃迁 (D) 过程不能确定
18. 在一般情况下, 电位梯度只影响 ( )  
(A) 离子的电迁移率 (B) 离子迁移速率

华中农业大学二〇〇九年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 846 物理化学

第3页 共6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。

- (C) 电导率 (D) 离子的电流分数
19. 在动态法测定水的饱和蒸气压实验中, 实验温度在  $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  之间, 则所测得的气化热数据是: ( )
- (A) 水在  $80^{\circ}\text{C}$  时的气化热 (B) 水在  $100^{\circ}\text{C}$  时的气化热
- (C) 该数值与温度无关 (D) 实验温度范围内气化热的平均值
20. 为测定大分子溶液中大分子化合物的平均摩尔质量, 下列各种方法中哪一种是不宜采用的? ( )
- (A) 渗透压法 (B) 光散射法 (C) 冰点降低法 (D) 粘度法

二. 是非判断题。本题共 20 小题, 每小题 1 分, 共 20 分。

1. 夏天将室内电冰箱门打开, 接通电源, 紧闭门窗 (设墙壁、门窗均不传热), 可降低室温。
2. 可逆机的效率最高, 用可逆机去拖动火车, 可加快速度。
3. 在绝热封闭体系中发生一个不可逆过程从状态 I  $\rightarrow$  II, 不论用什么方法体系再也回不到原来状态 I。
4. 封闭绝热循环过程一定是个可逆循环过程。
5. 任意可逆过程的  $\Delta S = 0$ , 不可逆过程的  $\Delta S > 0$ 。
6. 水溶液的蒸气压不一定小于同温度下纯水的饱和蒸气压。
7. 在等温等压下,  $\Delta_r G_m > 0$  的反应一定不能进行。
8. 自由度就是体系的可以独立变化的变量。
9. 压力升高时, 单组分体系的熔点降低。
10. 反应的级数为分数的是复杂反应。
11. 一个化学反应进行完全所需的时间是半衰期的二倍。
12. 对于气相反应, 过渡态理论认为, 活化络合物与反应物之间很快达到平衡。
13. 若要使电池  $\text{Ag}|\text{Ag}^+(\alpha_1)||\text{Ag}^+(\alpha_2)|\text{Ag}$  的电动势为正值, 则  $\alpha_1 < \alpha_2$ 。
14. 某电解质处于离子强度不同的不同溶液中, 该电解质在各溶液中的浓度不一样, 但是离子的平均活度系数相同。
15.  $q'$  为采用公共能量零点的配分函数,  $q$  为采用基态能量为零的配分函数, 则  $q'$  与  $q$  的关系为  $q' = q \exp(-\varepsilon_0/kT)$ 。
16. 实验室内因用电不符合规定引起导线及电器着火, 此时应迅速切断电源后, 用  $\text{CO}_2$  灭火器灭火。

华中农业大学二〇〇九年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 846 物理化学

第4页 共6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。

17. 氧气减压器与钢瓶的连接口为防止漏气, 应涂上凡士林或垫上麻绳或棉纱。

18. 二级相变服从的基本方程是克拉贝龙方程。

19. 在二组分液体从高温冷却时, 有时会产生包晶现象, 包晶属于热力学不稳定状态。

20. 已知某反应的级数为一级, 则可确定该反应一定是单分子反应。

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

1. 无限稀释的水溶液中, \_\_\_\_\_ 是阴离子中离子摩尔电导率最大的, \_\_\_\_\_ 是阳离子中离子摩尔电导率最大的。

2. 一封闭体系,  $W_f = 0$  时, 下列过程中体系的  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  何者必为零?

(1) 绝热密闭刚性容器中进行的化学反应过程 \_\_\_\_\_;

(2) 某物质的恒温恒压可逆相变过程 \_\_\_\_\_;

(3) 某物质经一循环恢复原状态 \_\_\_\_\_。

3. 研究多相体系的状态如何随 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 等变量的改变而发生变化, 并用图形来表示体系的状态的变化, 这种图称为状态图或称为相图。

4. 某化学反应在恒压、绝热和只做膨胀功的条件下进行, 系统的温度由  $T_1$  升高至  $T_2$ , 则此过程的焓变 \_\_\_\_\_ 零; 如果这一反应在恒温  $T_1$ 、恒压和只做膨胀功的条件下进行, 则其焓变 \_\_\_\_\_ 零。

5. 氢气可看作理想气体, 设  $H_2$  为刚性分子, 电子处于基态, 其  $C_{V,m}$  = \_\_\_\_\_,  $C_{p,m}$  = \_\_\_\_\_, 以气体常数  $R$  表示。

6. 理想气体向真空膨胀体积由  $V_1$  变到  $V_2$ , 其  $\Delta U$  \_\_\_\_\_,  $\Delta S$  \_\_\_\_\_。

7. 从统计热力学观点看, 功的微观本质是 \_\_\_\_\_, 热的微观本质是 \_\_\_\_\_。

8.  $100^\circ\text{C}$  时,  $100\text{ g}$  水中含有  $35.4\text{ g}$   $\text{NaCl}$  的溶液上方蒸气压为  $78020.25\text{ Pa}$ , 则溶液中水的活度为 \_\_\_\_\_。水的活度系数为 \_\_\_\_\_。(已知  $M(\text{NaCl})=58.44$ )

9. 形成负偏差的溶液, 异种分子间的引力 \_\_\_\_\_ 同类分子间的引力, 使分子逸出液面的倾向 \_\_\_\_\_, 实际蒸气压 \_\_\_\_\_ 拉乌尔定律计算值, 且  $\Delta_{\text{mix}}H$  \_\_\_\_\_  $0$ ,  $\Delta_{\text{mix}}V$  \_\_\_\_\_  $0$ 。



华中农业大学二〇〇九年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 846 物理化学

第 5 页 共 6 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。

10. 含  $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  的水溶液与纯水达渗透平衡时, 其组分数为\_\_\_\_, 相数为\_\_\_\_, 自由度数为\_\_\_\_。
11. 阿仑尼乌斯公式  $k = A \exp(-E_a / RT)$  中的  $E_a$  称之为\_\_\_\_。 $E_a$  是一个与\_\_\_\_常数。
12. 电极  $\text{AgNO}_3(m_1) | \text{Ag}(s)$  与  $\text{ZnCl}_2(m_2) | \text{Zn}(s)$  组成自发电池的书面表示式为:\_\_\_\_, 选用的盐桥是\_\_\_\_。
13. 对于平行反应, 一般地说:  $E_a$  值小的反应,  $k$  值随  $T$  变化率\_\_\_\_, 升温对  $E_a$  值\_\_\_\_的反应影响更大。
14. 在化学动力学实验中, 测定反应中某反应物的反应级数常采用: 除浓度外, 其它条件一定时, 使反应物  $[\text{A}]$ \_\_\_\_ $[\text{B}]$ , 测定对  $\text{B}$  之反应级数, 此法称为\_\_\_\_法。
15. 在晴朗的白昼, 由于蓝光波长\_\_\_\_, \_\_\_\_作用显著, 所以天空呈蔚蓝色。
16. 电池  $\text{Ag}, \text{AgCl}(s) | \text{CuCl}_2(m) | \text{Cu}(s)$  的电池反应是\_\_\_\_, 电池  $\text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{CuCl}_2(\text{aq}) | \text{Cu}(s)$  的电池反应是\_\_\_\_。

四. 计算题。本题共 4 小题, 每小题 8 分, 共 32 分

1. 已知固体苯的蒸气压在 73.2 K 时为  $3.27 \times 10^3 \text{ Pa}$ , 293.2 K 时为  $12.303 \times 10^3 \text{ Pa}$ ; 液体苯的蒸气压在 293.2 K 时为  $10.021 \times 10^3 \text{ Pa}$ , 液体苯的摩尔汽化热为  $34.17 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:
2. (1) 在 303.2 K 时液体苯的蒸气压;  
(2) 苯的摩尔升华热;  
(3) 苯的摩尔熔化热。
2.  $4 \text{ g Ar}$  (视为理想气体, 其摩尔质量  $M(\text{Ar}) = 39.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 在 300 K 时, 压力为 506.6 kPa, 在等温下反抗 202.6 kPa 的恒定外压进行膨胀。试分别求下列两种过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F$  和  $\Delta G$ 。  
(1) 若变化为可逆过程; (2) 若变化为不可逆过程。
3.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$  的电导率为  $2.21 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 加入等体积的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$  后, 电导率降为  $0.56 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 再加入与上次相同体积的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$  时, 电导率增加为  $1.70 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试计算:

华中农业大学二〇〇九年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 846 物理化学

第 6 页 共 6 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。

- (1) NaOH 的摩尔电导率;
  - (2) NaCl 的摩尔电导率;
  - (3) HCl 的摩尔电导率;
  - (4) H<sub>2</sub>O 和 OH<sup>-</sup> 的摩尔离子电导率之和。
4. 电池  $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn(a} = 0.1) \mid \text{Cu(a} = 0.1) \mid \text{Cu(s)}$  已知 298K 时,  
 $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$ ,  $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}$ , 计算
- (1) 电池的电动势;
  - (2) 电池反应 Gibbs 自由能变化值;
  - (3) 电池反应的平衡常数。

五. 问答与证明题。本题共 3 小题, 第 1、3 小题各 8 分, 第 2 小题 4 分, 共 20 分

1. 有两种液体, 其质量均为  $m$ , 比热均为  $C$ , 温度分别为  $T_1, T_2$ , 试证明在等压下绝热混合的熵变为:  $\Delta S = 2mC \ln[(T_1 + T_2)/2(T_1 - T_2)^{1/2}]$  并证明  $T_1 \neq T_2$  时,  $\Delta S > 0$  (假设  $C$  与温度无关)。
2. 根据 Langmuir 吸附等温式, 试讨论  $\theta$  与  $p$  的关系。
  - (1) 压力很低或吸附较弱时
  - (2) 压力很高或吸附较强时
3. 已知某反应有如下机理:
  - (1)  $\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}^+$  快速平衡, 平衡常数  $K_1$
  - (2)  $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = \text{H}_2\text{OI}^+ + 2\text{I}^-$  快速平衡
  - (3)  $\text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{OI}^+ \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{AsO}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$
  - (4)  $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_2} \text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{OI}^+$
  - (5)  $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I} \xrightarrow{k_3} \text{P (产物)}$
  - (a) 若反应 (3) 为控制步骤, 请推导出速率方程表达式;
  - (b) 若反应 (5) 为控制步骤, 且反应 (3) 与反应 (4) 为一快速平衡, 推导出速率方程表达式;
  - (c) 分别写出 (a), (b) 表观活化能与各元反应活化能间关系