

华南师范大学

2003 年招收研究生入学考试试题

考试科目: 物理化学

适用专业: 有机化学, 物理化学, 高分子化学与物理

一、选择题 (每小题 2 分, 共 50 分; 请将答案填在答卷纸)

1. 在等温等压且不做非体积功时, 符合下面哪个条件的过程肯定可以自发进行

- (A) $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ (B) $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$
(C) $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ (D) $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$

2. 等温化学反应的 ΔH 和 ΔU 的相对大小恒为

- (A) $\Delta H > \Delta U$ (B) $\Delta H < \Delta U$
(C) $\Delta H = \Delta U$ (D) 上述三种结论都不对

3. 如图所示, 一理想气体经过 (1) 恒压, (2) 恒温, (3) 绝热 三个可逆过程, 从同一始态 (A) 到体积相同的终态, 则有

- (A) $Q_1 > Q_2$ $Q_3 < Q_2$
(B) $Q_1 > Q_2$ $Q_2 < Q_3$
(C) $Q_1 < Q_2$ $Q_3 < Q_2$
(D) $Q_1 < Q_2$ $Q_2 < Q_3$

4. 体系按下列途径构成循环 I $\xrightarrow{\text{绝热不可逆}}$ II $\xrightarrow{\text{绝热可逆}}$ III $\xrightarrow{\text{等温可逆}}$ I; 现欲

逆上述途径, 经相同的中间态从 I $\xrightarrow{\text{等温可逆}}$ III $\xrightarrow{\text{绝热可逆}}$ II $\xrightarrow{\text{绝热不可逆}}$ I, 则

后一循环过程

- (A) 不可以实现 (B) 可以实现
(C) 有时可以, 有时不可以 (D) 无法确定]

5. 反应 $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ 在 873K 时, $\Delta_r H_m = -85 \text{ KJ/mol}$, 为了获得 CH_4 更大的平衡产率, 问温度和压力如何选择

- (A) 降低温度, 减少总压 (B) 升高温度, 减少总压
(C) 升高温度, 增加总压 (D) 降低温度, 增加总压

6. 在 298K, $NH_3(g)$ 的标准吉布斯自由能为 -16.64 KJ/mol , 若反应为 $3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$, 则压力平衡常数是

- (A) 681806 KPa (B) $681806 (\text{atm})^{-2}$ (C) $7.0 \times 10^9 (\text{KPa})^2$ (D) $66.41 (\text{KPa})^{-2}$

7. 在 101.325Pa 的压力下, I_2 在液态水与 CCl_4 中的溶解已达到平衡(无固体碘存在), 此体系的自由度为

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 0

8. 进行水蒸气蒸馏的必要条件是什么

- (A) 两种液体基本不互溶 (B) 两种液体的蒸气压都比较大
(C) 外压小于 101 KPa (D) 两种液体的沸点相近

9. 冬季建筑工地施工, 为保证施工质量, 常在浇筑混凝土时加入盐类. 为了达到上述目的, 现有下列几种盐, 你认为那一种比较理想

- (A) NaCl (B) NH_4Cl (C) $CaCl_2$ (D) KCl

10. 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势如何

- (A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较

11. 与电解质导电能力无关的因素是离子的

- (A) 浓度 (B) 迁移速率 (C) 半径 (D) 价数

12. 25°C 时, $1/2BaCl_2$ 、 $NaNO_3$ 、 $NaCl$ 的极限摩尔电导率分别为 a 、 b 、 c ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) 则硝酸钡的极限摩尔电导率 $\lambda^\infty_m [1/2 Ba(NO_3)_2]$ 值为

- (A) $2a + c - b$ (B) $2a + 2b - 2c$ (C) $a - 2b + c$ (D) $a + b - c$

13. 关于原电池两电极的说法, 不正确的说法是

- (A) 在电子密度高的电极上进行氧化反应
(B) 在阴极进行还原反应
(C) 电子流入电势较高的电极
(D) 进行氧化反应的电极其电势较高

14. 欲测某温度下电池反应的焓变, 需要测定的物理量是:

- (A) 各不同温度下的电池电动势
(B) 电池反应的热效应
(C) 电池反应时本身的温度变化值
(D) 某温度下电池的电动势

15. 某电池的 $(\partial E / \partial T)_p > 0$, 当它在恒温槽中可逆放电时, 则电池

- (A) 放热 (B) 温度升高 (C) 吸热 (D) 温度降低

16. 25°C, 用铂黑电极电解 $a_{H^+} = 1$ 的 H_2SO_4 溶液, 当电流密度为 $52 A/m^2$ 时, $\eta_{H_2} =$

0, $\eta_{O_2} = 0.487 V$, 已知 $\Psi_{O_2, H^+/H_2O} = 1.229 V$, 此酸性水溶液的分解电压是

(A) 0.742V (B) 1.716V (C) 1.216V (D) 1.315V

17. 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

18. 一定温度下, 某反应 $A^{n+} + B^{m-} = C^{n+} + D$ 当在体系中加入某电解质以增加离子强度时, 则 K_1, K_{-1} 的变化为

(A) K_1 不变, K_{-1} 增加 (B) K_1 不变, K_{-1} 减少
(C) K_1 减少, K_{-1} 增加 (D) K_1 减少, K_{-1} 不变

19. 光化反应 $A \xrightarrow{h\nu} \text{产物}$, 初级过程其速率与

(A) A 浓度无关 (B) A 浓度有关
(C) A 浓度及 $h\nu$ 有关 (D) 产物浓度有关

20. 反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A]^{1.3}[B]^{0.7}$, 则反应为

(A) 二级反应且肯定为二分子反应
(B) 二级反应且肯定不是二分子反应
(C) 是分子数为 2 的基元反应
(D) 是级数为二的复杂反应

21. 当表面活性剂加入溶剂后, 所产生的结果是

(A) $[\partial \gamma / \partial C]_T < 0$ 正吸附 (B) $[\partial \gamma / \partial C]_T > 0$ 正吸附
(D) $[\partial \gamma / \partial C]_T > 0$ 负吸附 (D) $[\partial \gamma / \partial C]_T < 0$ 负吸附

22. 一个玻璃毛细管分别插入 25°C 和 75°C 的水中, 则毛细管中的水在不同温度的水中上升的高度

(A) 相同 (B) 25°C 水中高于 75°C 水中
(C) 无法确定中 (D) 25°C 水中低于 75°C 水

23. 一定体积的水, 当聚成一个大球, 或分散成许多小水滴时, 在相同温度下, 这两种状态的性质保持不变的是

(A) 液面下的附加压力 (B) 比表面积
(C) 表面吉布斯自由能 (D) 表面张力

24. 通过特性黏度的测量, 可得到高分子化合物的分子量, 是因为特性黏度反映

(A) 高分子与溶剂分子之间的内摩擦 (B) 所有分子之间的内摩擦
(C) 高分子与高分子之间的内摩擦 (D) 溶剂分子之间的内摩擦

25. Donnan 平衡产生的本质原因是

(A) 溶液浓度大, 大离子迁移速度慢
(B) 小离子浓度大, 影响大离子通过半透膜

- (C) 大离子不能透过半透膜, 且因静电作用使小离子在膜两边浓度不同
 (D) 大离子浓度大, 阻碍小离子通过半透膜

二、证明题 (6 分; 任选一题)

1. 请证明: 理想气体的内能仅是温度的函数
2. $(\partial T / \partial P)_S = T / C_p (\partial V / \partial T)_P$

三、简答题 (38 分)

1. 判断下列各过程体系的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔF 何者为零? (10 分)

(1) 非理想气体卡诺循环; (2) 实际气体节流膨胀; (3) $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在绝热钢瓶中发生反应生成水; (4) 理想气体真空膨胀; (5) 液态水在

373K 及 101325 Pa 压力下蒸发成水蒸气。 (8 分)

2. 利用电导法测定难溶盐的溶解度, 是电导测定的应用之一。请简要写出测定 $AgCl$ 溶解度的方法和具体计算公式。 (8 分)

3. $(NH_4)_2SO_4$ 与 H_2O 形成简单低共熔相图 (见图示)。已知图中 S 点代表 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液组成。请根据相图回答如何操作可得到 $(NH_4)_2SO_4$ 的最大析出量? 并用公式表示如何计算固体 $(NH_4)_2SO_4$ 的析出量。 (8 分)

4. 实施人工降雨所依据的原理是什么? (4 分)

四、计算题 (36 分)

1. 1mol 单原子理想气体, 由 293K 变到 673K, 分别经历 (1) 等容过程; (2) 等压过程; 分别计算 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。 (8 分)

2. 某地烧天然气 (主要成分为甲烷), 所用空气为需要量的两倍, 天然气及空气的原始温度均为 293.2K, 如果从烟囱放出废气的温度为 373.2K, 问燃烧 1mol 天然气 (以纯甲烷计) 可得多少热? (10 分)

已知: 甲烷的燃烧反应为: $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$; 在 293.2K 时甲烷的标准燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\ominus$) 为 -881.99 KJ/mol , 水的蒸发热 ($\Delta_v H_m^\ominus$) 为 43.93 KJ/mol , 空气中 O_2 : $N_2 = 1: 4$

各物质的平均热容 ($J/K \cdot mol$)

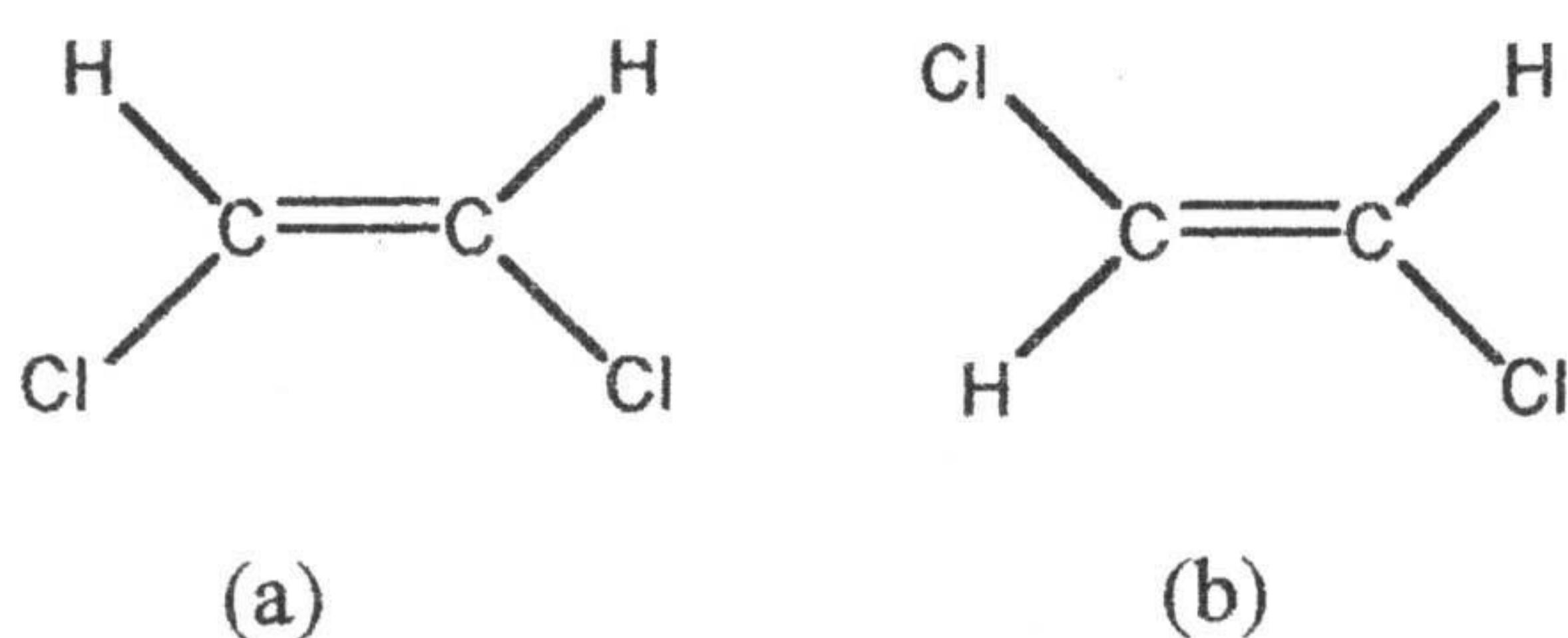
$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$
9.37	29.12	36.86	33.60	75.31

3. 从实验中测得醋酸酐的分解反应, 其速率常数 k (1/秒) 与温度 T 具有以下关系: $k = 12.0414 - (7.535 \times 10^3 / T)$;
 求: (1) 反应级数 (2) 反应活化能 (3) 若使反应在 10 分钟内转化率达 90%, 温度应控制在多少度? (8 分)

4. 25°C (298K) 欲从镀银废液中回收金属银, 废液中 AgNO_3 的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/Kg}$, 还含有少量 Cu^{2+} 。今以银为阴极, 石墨为阳极, 用电解法回收银, 要求银的回收率达 99%, 试问阴极电势应控制在什么范围? Cu^{2+} 离子浓度低于多少才不致使 Cu (S) 和 Ag (S) 同时析出? (设所有物质的活度系数均为 1)。已知: $\Psi_{\text{Ag/Ag}} = 0.7991$ 伏; $\Psi_{\text{Cu/Cu}} = 0.337$ 伏 (10 分)

五. (20 分) [注: ①本题物理化学专业的考生必做; ②有机化学、高分子化学与物理专业的考生选做, 只作为参考分, 两专业的满分为 130 分, 最后折算为 150 分计算成绩]

1. 已知 Be 的第一电离能为 7.88 eV, 相邻内一组的原子轨道 $\sigma = 0.85$, 同组原子轨道 $\sigma = 0.35$ (1s 轨道 $\sigma = 0.30$), 试根据屏蔽模型 Slater 法求其第二电离能。(5 分)
2. 指出顺式 1,2-二氯乙烯 (a) 与反式 1,2-二氯乙烯 (b) 的对称元素, 并比较其极性。(5 分)



3. 已知丁二烯中 C—C 键平均键长 $A = 1.35 \text{ \AA}$, 且两端碳大原子处各扩展半个键长, N 为双键个数, 则势箱长度为 $L = 2NA$, 试用一维势箱模型计算丁二烯由基态向第一激发态跃迁时光谱线的波长。(5 分)
4. 已知 $[\text{Co}(\text{CN})]_6^{3+}$ 的分裂能 $\Delta_o = 34000 \text{ cm}^{-1}$, 电子成对能 $P = 23625 \text{ cm}^{-1}$, 用配位场理论写出 $[\text{Co}(\text{CN})]_6^{3+}$ 的电子组态, 并比较自由 Co^{3+} 离子和 $[\text{Co}(\text{CN})]_6^{3+}$ 的磁性。(5 分)