

华中农业大学二〇〇八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 12 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 30 小题, 每小题 2 分, 共 60 分。

1. 在一绝热箱内, 一电阻丝浸入水中, 通以电流。若以水和电阻丝为体系, 其余为环境, 则 ( )

A.  $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0$       B.  $Q = 0, W = 0, \Delta U > 0$

C.  $Q = 0, W > 0, \Delta U > 0$       D.  $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0$

2. 理想气体自由膨胀过程中 ( )

A.  $W = 0, Q > 0, \Delta U > 0, \Delta H = 0$       B.  $W > 0, Q = 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$

C.  $W < 0, Q > 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$       D.  $W = 0, Q = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$

3. 绝热不可逆膨胀过程 ( )

A.  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0, \Delta S_{\text{总}} < 0$       B.  $\Delta S_{\text{体}} = 0, \Delta S_{\text{环}} = 0, \Delta S_{\text{总}} = 0$

C.  $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0, \Delta S_{\text{总}} > 0$       D.  $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0, \Delta S_{\text{总}} < 0$

4. 实际气体的化学势表达式为  $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{p^\circ}$ , 其中标准态化学

势为 ( )

A. 逸度  $f = p^\circ$  的实际气体的化学势

B. 压力  $p = p^\circ$  的实际气体的化学势

C. 压力  $p = p^\circ$  的理想气体的化学势

D. 逸度  $f = p^\circ$  的理想气体的化学势

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 2 页 共 12 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。

5. 在  $p^\theta$  下, 当过冷水蒸气凝结为同温度的水, 在该过程中正、负号无法确定的量是 ( )

- A.  $\Delta G$     B.  $\Delta S$     C.  $\Delta H$     D.  $\Delta U$

6. 多组分体系中, 物质 B 的化学势随压力的变化率, 即  $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_i (i \neq B)}$  的值 ( )

- A.  $> 0$     B.  $< 0$     C.  $= 0$     D. 无法确定

7. 克拉贝龙——克劳修斯方程可适用于 ( )

- A.  $I_2(s) = I_2(g)$     B.  $C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$   
C.  $I_2(g, T_1, P_1) = I_2(g, T_2, P_2)$     D.  $I_2(s) = I_2(l)$

8.  $NaCl(s)$ 、 $KCl(s)$ 、 $NaNO_3(s)$  与  $KNO_3(s)$  的混合物与水平衡的组分数、自由度和相数 ( )

- A. 5, 2, 5    B. 4, 2, 5    C. 5, 3, 4    D. 5, 4, 3

9. 单组分体系的固液平衡线的斜率  $dp/dT$  的值 ( )

- A. 大于零    B. 小于零    C. 等于零    D. 不确定

10.  $NH_3$  分子的平动、转动和振动自由度分别为 ( )

- A. 3, 2, 7    B. 3, 2, 6    C. 3, 3, 7    D. 3, 3, 6

11. 反应  $PCl_5(g) + Cl_2(g) = PCl_3(g)$ , 如何提高  $PCl_5$  的转化率 ( )

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 3 页 共 12 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. 增加  $\text{PCl}_5$  的压力      B. 减小总压  
C. 加入催化剂      D. 增加  $\text{Cl}_2$  的压力

12. 标准态的选择对下述哪组一组物理量有影响 ( )

- A.  $f, \mu, \Delta, G_m^\circ$     B.  $m, \mu^\circ, \Delta F$     C.  $\alpha, \mu^\circ, \Delta, G_m^\circ$     D.  $f, \mu, (\partial G / \partial \xi)_{T, p, \mu_i}$

13. 电解质溶液的摩尔电导率随溶液浓度的增加而 ( )

- A. 减小    B. 增大    C. 先减小后增大    D. 先增大后减小

14. 描述电极上通过的电量与已发生电极反应的物质的量之间的关系的是 ( )

- A. Ohm 定律      B. 离子独立运动定律  
C. Faraday 定律      D. Nernst 定律

15. 电池 (1)  $\text{Cu (s)} | \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}) || \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}), \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) | \text{Pt (s)}$  ( )

(2)  $\text{Cu (s)} | \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) || \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}), \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) | \text{Pt (s)}$

的反应均可写成  $\text{Cu (s)} + \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) \rightarrow 2\text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+})$ , 此两电池的标准电池电动势  $E^\circ$  及电池反应的标准吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\circ$  的关系为

- A.  $\Delta_r G_m^\circ, E^\circ$  均相同      B.  $\Delta_r G_m^\circ$  相同,  $E^\circ$  不同  
C.  $\Delta_r G_m^\circ$  不同,  $E^\circ$  相同      D.  $\Delta_r G_m^\circ, E^\circ$  均不同

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 4 页 共 12 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。

16. 在应用电位差计测定电池电动势的实验中, 通常必须用到 ( )

- A. 标准氢电极      B. 标准电池  
C. 甘汞电极      D. 活度为 1 的电解质溶液

17. 若要使电池  $\text{Pb(Hg)}(a_1) | \text{Pb(NO}_3)_2(\text{aq}) | \text{Pb(Hg)}(a_2)$  的电动势为正值, Pb 在汞齐中的活度必定是 ( )

- A.  $a_1 > a_2$       B.  $a_1 = a_2$   
C.  $a_1 < a_2$       D.  $a_1$  和  $a_2$  可取任意值

18. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下变化 ( )

- A.  $\varphi_{\text{阳}}$  变大,  $\varphi_{\text{阴}}$  变小      B.  $\varphi_{\text{阳}}$  变小,  $\varphi_{\text{阴}}$  变大  
C. 两者都变大      D. 两者都变小

19. 极谱分析仪所用的测量阴极为 ( )

- A. 电化学极化电极      B. 浓差极化电极  
C. 理想可逆电极      D. 难极化电极

20. 下列对于催化剂特征的描述中, 不正确的是 ( )

- A. 催化剂只能改变反应到达平衡的时间, 对已经达到平衡的反应无影响  
B. 催化剂在反应前后自身的化学性质和物理性均不变

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. 催化剂不影响平衡常数

D. 催化剂不能实现热力学上不能发生的反应。

21. 从反应物的内部法研究反应速率的理论是 ( )

A. 碰撞理论 B. 过渡态理论 C. 二者都是 D. 二者都不是

22. 10. 平行反应  $A(g) \begin{cases} (B)(g) \text{ (反应 1)} \\ (C)(g) \text{ (反应 2)} \end{cases}$  已知反应 1 的活化能  $E_{a1}$ , 大于反应 2 的活化能  $E_{a2}$ , 为有利于产物 B 的生成, 应 ( )

A. 升高反应温度

B. 降低反应温度

C. 将产物 D 释出反应器

D. 降低反应压力

23. 某反应  $A+B=P$ , 实验确定速率方程为  $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$ , 该反应 ( )

A. 一定是基元反应

B. 一定不是基元反应

C. 不一定是基元反应

D. 以上说法都不对

24. 设某基元反应在 500K 时的实验活化能为  $83.14 \text{ kJ/mol}^{-1}$ , 则此反应的阈能  $E_c$  为 ( )

A.  $2.145 \text{ kJ/mol}$

B.  $162.1 \text{ J/mol}$

C.  $83.14 \text{ J/mol}$

D.  $81.06 \text{ J/mol}$

25. 有一稀溶液反应  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{P}$ , 根据原盐效应, 当溶液总的离

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 6 页 共 12 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。

子强度增加时, 反应速率常数  $k$  值将 ( )

- A. 变大      B. 变小      C. 不变      D. 无确定关系

26. 在一支干净的粗细均匀的 U 形玻璃毛细管中注入一滴纯水, 两侧液柱的高度相同, 然后用微量注射器从右侧注入少许正丁酸水溶液, 两测液柱的高度将是 ( )

- A. 相同      B. 左侧高于右侧  
C. 右侧高于左侧      D. 不能确定

27 当蔗糖溶入水中后, 产生的结果是 ( )

- A.  $(\partial\gamma/\partial C)_T < 0$ , 正吸附;      B.  $(\partial\gamma/\partial C)_T < 0$ , 负吸附;  
C.  $(\partial\gamma/\partial C)_T < 0$ , 零吸附;      D.  $(\partial\gamma/\partial C)_T > 0$ , 负吸附.

28. 在等电点, 两性电解质或溶胶在电场中 ( )

- A. 不移动      B. 向正极移      C. 向负极移动      D. 不能确定

29. 测定大分子溶液中大分子化合物的平均分子量, 不宜采用 ( )

- A. 光散射法      B. 冰点降低法      C. 粘度法      D. 渗透压法

30. 水包油型乳状液 (O/W) ( )

- A. 易于分散在油中      B. 有导电性  
C. 无导电性      D. 不需要乳化剂



华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 7 页 共 12 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。

二. 非判断题。本题共 28 小题, 每小题 1 分, 共 28 分。

1. 焓的定义式为  $H = U + pV$ , 是在定压条件下推导出来的, 所以只有定压过程才有焓变。
2. 某一过程的热效应与温度相除, 可以得到该过程的熵变。
3. 可以用一过程的熵变与热温熵的大小关系判断其自发性。
4. 在一绝热体系中有一隔板, 两边分别是空气和真空, 抽去隔板, 空气向真空膨胀, 此时  $Q = 0$ , 所以  $\Delta S = 0$ 。
5. 公式  $dG = -SdT + Vdp$  只适用于可逆过程。
6. 只做体积功的封闭体系,  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  的值一定大于零。
7. 偏摩尔量中只有偏摩尔 Gibbs 自由能才是化学势。
8. 两组分混合成溶液时, 没有热效应产生, 此时形成的溶液为理想溶液。
9. 定温、定压及  $W=0$  时, 化学反应达平衡时, 反应物的化学势之和等于产物的化学势之和。
10. 元液系中若 A 组分对拉乌尔定律产生正偏差, 那么 B 组分必定对拉乌尔定律产生负偏差。
11. 在相图中可以利用杠杆规则计算两相平衡时两相的相对的量。

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 8 页 共 12 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。

12. 据二元液系的  $p-x$  图, 可以准确的判断该体系的液相是否是理想液体混合物。
13. 温度升高, 正逆反应速率都会增大, 平衡常数不随温度改变。
14. 反应  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ , 当  $O_2$  消耗了  $0.2mol$  时, 反应进度  $\xi$  等于  $0.4mol$
15. 电池  $Zn|ZnSO_4||AgNO_3|Ag$ , 其中的盐桥不能用饱和  $KCl$  溶液。
16. 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。
17. 若要使电池  $Ag|Ag^+(\alpha_1)||Ag^+(\alpha_2)|Ag$  的电动势为正值, 则  $\alpha_1 < \alpha_2$ 。
18. 液体在毛细管中上升的高度  $h = 2\gamma \cos \theta / \rho g r$ ,  $\gamma$  是表面张力,  $\rho$  是液体密度,  $g$  是重力加速度,  $r$  是毛细管半径, 所以,  $h$  与液体的温度无关。
19. 某一反应  $A \rightarrow B$ ,  $A$  的半衰期为 30 分钟, 那么该反应进行完全所需的时间为 60 分钟。
20. 在任意条件中, 任意一基元反应的活化能不会小于零, 但对于非基元反应, 活化能可以是正值, 也可以是负值, 甚至为零。
21. 对于连串反应  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ,  $B$  的浓度达到最大值的反应时间就是  $A$



华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试

试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 9 页 共 12 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。  
的半衰期。

22. 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。

23. 对于同一吸附剂和吸附质的吸附, 有时可以同时适用 langmuir 公式和 Freundlich 公式

24. 在热力学函数与粒子配分函数中, 对于定域子系统和离域子系统,  $U$ 、 $H$  和  $C_v$  都是相同的

25. 若天空中的小水滴发生变化, 一定是较大的水滴蒸发变小, 水汽凝结在小水滴上使之变大, 从而使大小水滴趋于相等。

26. 在相同温度及浓度下, 同一高聚物在良性溶剂中的散射光强度小于在不良性溶剂中的散射强度。

27. 由于微乳状液比宏乳状液的比表面和表面自由能大, 所以微乳状液比宏乳孔状液更不稳定。

28. 大分子溶液的盐析现象是由于电解质降低了电动电势的结果。

三. 填空题。本题共有 28 个要填充的空, 每个空 1 分, 共 28 分。

1. 链反应一般包括\_\_\_\_\_三个阶段, 在连传递过程中, 由基的数目保持不变者, 称\_\_\_\_\_, 若每耗一自由基的同时产生两个或两个以上自由基的链反应称\_\_\_\_\_

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 10 页 共 12 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。

2. 描述酶催化反应的速率议程为  $r = \frac{r_{\max} C_S}{C_S + K_m}$ , 改变其形式后,  $1/r$  对

$1/c$  作图设一条直线, 直线的斜率和截距分别为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_

3. 在 298K 无限稀释的水溶液中, \_\_\_\_\_ 是阴离子中离子摩尔电导率最大的。

4. 某反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $T$  的关系是:  $\Delta_r G_m^\ominus / (J \cdot mol^{-1}) = -21500 + 50T / K$ , 若要使反应的平衡常数  $K^\ominus > 1$ , 则应控制反应的温度 \_\_\_\_\_。

5. 已知在 1120℃ 下, 反应:



则在相同温度下, 反应  $FeO(s) = Fe(s) + O_2(g)$  的标准平衡常数

$K_3^\ominus$  \_\_\_\_\_

6. 实验室最常用的参比电极为 \_\_\_\_\_, 其电极表示式为 \_\_\_\_\_。

7. 考虑极化后实际析出电势最小者在 \_\_\_\_\_ 极上首先发生 \_\_\_\_\_ 反应。

8. 有机物用水蒸气蒸馏法提纯, 当有机物的 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 越大时, 提取效率越高。

9. 比较水的化学势的大小 (填 =、> 或 <, 此处  $p = 101.325 \text{ kPa}$ ):

①  $\mu(l, 100^\circ\text{C}, p)$  \_\_\_\_\_  $\mu(g, 100^\circ\text{C}, p)$

②  $\mu(l, 100^\circ\text{C}, p)$  与 \_\_\_\_\_  $\mu(l, 100^\circ\text{C}, 2p)$

# 华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试

## 试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 11 页 共 12 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。

③  $\mu(\text{g}, 100^\circ\text{C}, p)$  与  $\mu(\text{g}, 101^\circ\text{C}, 2p)$

④  $\mu(\text{l}, 101^\circ\text{C}, p)$  与  $\mu(\text{g}, 101^\circ\text{C}, p)$

10. 理想气体定压膨胀,  $W$       0,  $Q$       0,  $\Delta U$       0,  $\Delta H$       0.

11. 水中加入表面活性剂, 使液体的表面张力     , 表面层表面活性剂的浓度一定      它在体相的浓度。

12. 向溶胶中加入      可溶性高分子, 可使溶胶聚沉, 其聚沉作用主要是      效应。当高分子浓度      时, 溶胶的聚结稳定性可显著提高, 其聚结稳作用主要是     。

### 四. 计算题。本题共 4 小题, 每小题 6 分, 共 24 分

1. 已知水在  $100^\circ\text{C}$  时蒸发热为  $2259.4\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ , 则  $100^\circ\text{C}$  时蒸发  $30\text{g}$  水, 过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$  和  $W$  为多少? (计算时可忽略液态水的体积)

2.  $98\text{K}$  时,  $\text{BaSO}_4$  饱和溶液的电导率为  $4.20 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 此时水的电导率为  $1.05 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 求  $\text{BaSO}_4$  此时的溶解度。已知

$\Lambda_m^\infty(1/2\text{Ba}^{2+}) = 63.9 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(1/2\text{SO}_4^{2-}) = 80.0 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3. 已知电池  $\text{Pt}(\text{s}), \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(p^\ominus), \text{Pt}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准生成焓为  $-285.830\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 标准生成吉布斯自由能为  $-237.129\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 试计算上述电池在  $298.15\text{K}$  时的电动势和温度系数。

4. 在水溶液中, 2-硝基丙烷与碱作用, 其速率常数与温度关系为  $\ln k = 11.90 - 3163/T$ ,  $k$  的单位为  $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T$  的单位是  $\text{K}$ , 已知两个反应物初始浓度均为  $8.00 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 试求  $15\text{min}$  内

华中农业大学二〇〇八年硕士研究生入学考试  
试 题 纸

课程名称: 446 物理化学

第 12 页 共 12 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。

使 2-硝基丙烷转化率达到 70% 的反应温度。

五. 问答与证明题。本题共 2 小题, 每小题 5 分, 共 10 分

1. 推导出  $1/2$  级反应的速率方程及其半衰期表示式
2. 什么是盐析, 它与电解质对溶胶的聚沉作用有何不同。