

华中农业大学二〇一〇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 10 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 25 小题，每小题 2 分，共 50 分。

1. 用最大气泡压力法测定溶液表面张力的实验中，对实验实际操作的如下规定中哪一条是不正确的？（ ）

- A 毛细管壁必须严格清洗保证干净
- B 毛细管口必须平整
- C 毛细管应垂直放置并刚好与液面相切
- D 毛细管垂直插入液体内部，每次浸入深度尽量保持不变

2. 用对消法测得原电池  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(a) || \text{KCl}(a) | \text{Ag}-\text{AgCl}(s)$  的电动势与温度关系为  $E/V = 1.0367 - 5.42 \times 10^{-4}(T/K - 298)$  则反应  $\text{Zn} + 2\text{AgCl}(s) = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$  在 293.2 K 时的焓变为：（ ）

- A  $169.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B  $-169.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C  $-231.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D  $231.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 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：（ ）

- A 首先切断电源，并用任意一种灭火器灭火
- B 切断电源后，用泡沫灭火器灭火
- C 切断电源后，用水灭火
- D 切断电源后，用  $\text{CO}_2$  灭火器灭火

4. 为测定物质在 600 ~ 1000℃ 间的高温热容，首先要精确测量物系的

(A) 一级反应速率常数分别是  $0.15 \text{ min}^{-1}$  和  $0.06 \text{ min}^{-1}$ ，试求A的半衰期是多少？

(B) 如果A的初始浓度是  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求在何时B的浓度等于  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ？B的最大浓度是多少？

4. 现考虑组成蛋的卵白蛋白的热变作用。在与海平面同一水平处煮蛋需  $10 \text{ min}$ ，而在  $2.213 \text{ km}$  山顶上沸水中煮蛋需要  $17 \text{ min}$ 。设空气平均摩尔质量为  $28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，空气压力服从公式  $p = p_0 \exp(-Mgh/RT)$ ，气体从海平面到山顶均为  $293.3 \text{ K}$ ，水的正常蒸发热为  $2.278 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ，求卵白蛋白热变反应的活化能。

5. 已知  $273 \text{ K}$  时 Weston 标准电池电动势为  $1.0186 \text{ V}$ ， $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -4.16 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，计算  $293 \text{ K}$  时电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r U_m$ 、 $Q_R$ 、 $W'_{\max}$ 。设放电为  $2$  法拉第电量。

温度。此时测温元件宜选用：（ ）

A 贝克曼温度计 B 精密水银温度计 C 铂-铑热电偶 D 热敏电阻

5. 对旋光度不变的某样品，若用长度为10 cm, 20 cm的旋光管测其旋光度，测量值分别为 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ，则：（ ）

A  $\alpha_1 = 2\alpha_2$  B  $2\alpha_1 = \alpha_2$  C  $\alpha_1 = \alpha_2$  D  $\alpha_1 \neq \alpha_2$

6. 氧气减压器与钢瓶的连接口为防止漏气，应：（ ）

A 涂上凡士林 B 垫上麻绳或棉纱 C 封上石蜡 D 上述措施都不对

7. 用电泳实验可测量胶体的哪种电位？（ ）

A 接界电位 B Zeta电位 C 双电层电位 C 浓差电位

8. 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

9.  $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$  中的 $[\eta]$ 是：（ ）

A 无限稀溶液的粘度 B 相对粘度 C 增比粘度 D 特性粘

10. 常用酸度计上使用的两个电极是：（ ）

A 玻璃电极，甘汞电极 B 氢电极，甘汞电极  
C 甘汞电极，铂电极 D 铂电极，氢电极

11. 二级相变服从的基本方程为：（ ）

A 克拉贝龙方程      B 克拉贝龙-克劳修斯方程

C 爱伦菲斯方程      D 以上三个方程均可用

12. 溶液中扩散控制反应速率常数的数量级以  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  计约为 ( )

A.  $10^{13}$       B.  $10^5$       C.  $10^{10}$       D.  $10^8$

13. 饱和溶液中溶质的化学势  $\mu$  与纯溶质的化学势  $\mu^*$  的关系式为:

( )

A.  $\mu = \mu^*$       B.  $\mu > \mu^*$       C.  $\mu < \mu^*$       D. 不能确定

14. 理想气体绝热向真空膨胀, 则: ( )

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

C.  $\Delta G = 0, \Delta H = 0$       D.  $\Delta U = 0, \Delta G = 0$

15. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下变化: ( )

(A)  $\phi_{+, m} > \phi_m; \phi_{-, m} > \phi_m$

(B)  $\phi_{+, m} < \phi_m; \phi_{-, m} > \phi_m$

(C)  $\phi_{+, m} < \phi_m; \phi_{-, m} < \phi_m$

(D)  $\phi_{+, m} > \phi_m; \phi_{-, m} < \phi_m$

16. 绝热不可逆膨胀过程 ( )

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

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

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

势为 ( )

- A. 逸度  $f = p^*$  的实际气体的化学势
- B. 压力  $p = p^*$  的实际气体的化学势
- C. 压力  $p = p^*$  的理想气体的化学势
- D. 逸度  $f = p^*$  的理想气体的化学势

18. 在  $p^*$  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.  $\Delta U$

19. 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 ( )

20. 电池 (1)  $\text{Cu (s)} \mid \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}) \parallel \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}), \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) \mid \text{Pt (s)}$

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

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  $E^\ominus$  及电池反应的标准吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  的关系为 ( )

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

21. 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

22. 若要使电池  $\text{Pb(Hg)}(a_1) \mid \text{Pb(NO}_3)_2(\text{aq}) \mid \text{Pb(Hg)}(a_2)$  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

23. 从反应物的内部结构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

24. 10. 平行反应  $\text{A(g)} \begin{cases} \text{(B)(g) (反应 1)} \\ \text{(C)(g) (反应 2)} \end{cases}$  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

25. 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.  $81.06\text{ J/mol}$

二. 非判断题。本题共 25 小题, 每小题 1 分, 共 25 分。

1. 一定量的理想气体, 热力学能与温度确定之后, 所有的状态函数不能完全确定。
2. 任意可逆过程的  $\Delta S = 0$ , 不可逆过程的  $\Delta S > 0$ 。
3. 水溶液的蒸气压不一定小于同温度下纯水的饱和蒸气压。
4. 在等温等压下,  $\Delta_r G_m > 0$  的反应一定不能进行。
5. 自由度就是体系的可以独立变化的变量。

6. 压力升高时, 单组分体系的熔点降低。
7. 反应的级数为分数的是复杂反应。
8. 一个化学反应进行完全所需的时间是半衰期的二倍。
9. 平行反应  $A \xrightarrow{k_1} B$ ,  $A \xrightarrow{k_2} C$ ,  $k_1/k_2$  的值不随温度的变化而变化。
10. 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。
11. 电解质溶液中, 各离子的迁移数之和为 1。
12. 甘汞电极的电极反应为  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$ 。
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. 在电解硝酸银溶液时, 阴极的电势向负方向变化。
15. 将一玻璃毛细管插入汞中, 管内汞面为凸球面。
16. 室温下溶液的表面张力不随浓度变化时, 浓度增加, 吸附量不变。
17. 弗兰德利希吸附等温式适用于中压范围的单分子层物理或化学吸附。
18. 大分子的尺寸虽然和胶粒相当, 但大分子溶液的丁达尔效应很微弱。
19. 电动电势  $\xi$  的绝对值越小, 溶胶越稳定。
20. 通过超显微镜看不出胶体粒子的形状和大小。
21. 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  $C_{V,m}$  都是相同的。
22. 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。
23. 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。
24. 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

液比宏乳状液更不稳定。

25. 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 30 个要填充的空，每个空 1 分，共 30 分。

1. 以补偿法用电位差计测定可逆电池的电动势时，电位差计上的接触按钮键其作用是使标准化或测量电路呈通路或断路）只能瞬间接通。若接通时间长将引起电极\_\_\_\_\_，其后果是\_\_\_\_\_。

2. 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的\_\_\_\_\_方法，此法称为\_\_\_\_\_法。

3. 具有\_\_\_\_\_特性的电解质可用来作盐桥，常用作盐桥的电解质有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_等。

4. 测定反应的阿累尼乌斯活化能需要测定\_\_\_\_\_，然后由\_\_\_\_\_求得阿氏活化能。

5. 对溶液电导的测量时，由于离子在电极上放电，会产生极化现象，因此通常都是用较高\_\_\_\_\_的\_\_\_\_\_电桥来测量的，所用的电极均镀以\_\_\_\_\_以减少极化作用。

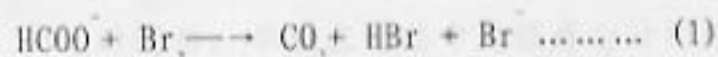
6. 用渗透压法测大分子化合物的摩尔质量属于\_\_\_\_\_均摩尔质量；用光散射法得到的摩尔质量属于\_\_\_\_\_均摩尔质量；沉降速度法得到\_\_\_\_\_均摩尔质量；粘度法测得的称为粘均摩尔质量，一般近似地认为它属于\_\_\_\_\_均摩尔质量。请填：(A) 质均 (B) 数均 (C) Z 均 或 (D) 平均



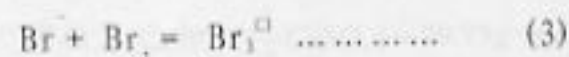
7. 离子迁移数 ( $t_i$ ) 与温度、浓度都有关系, 对  $\text{BaCl}_2$  水溶液来说, 随着溶液浓度的增大,  $t(\text{Ba}^{2+})$  应\_\_\_\_\_,  $t(\text{Cl}^-)$  应\_\_\_\_\_ ; 当温度升高时,  $t(\text{Ba}^{2+})$  应\_\_\_\_\_,  $t(\text{Cl}^-)$  应\_\_\_\_\_。(填入增大或减小)。
8. 超电势测量采用的是三电极体系, 即研究电极、辅助电极和参比电极, 其中辅助电极的作用是\_\_\_\_\_, 参比电极的作用是\_\_\_\_\_。
9. 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, 其聚结作用主要是\_\_\_\_\_。
10. 链反应一般包括\_\_\_\_\_三个阶段, 在传递过程中, 自由基的数目保持不变者, 称\_\_\_\_\_, 若每消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\_\_\_\_\_。

#### 四. 问答与证明题。本题共 3 小题, 每小题 5 分, 共 15 分

1. 在甲酸氧化反应动力学的实验中, 在水溶液中, 甲酸被溴氧化的反应机理经研究确认可用下式表示:



在该反应体系中又同时存在以下二个平衡:

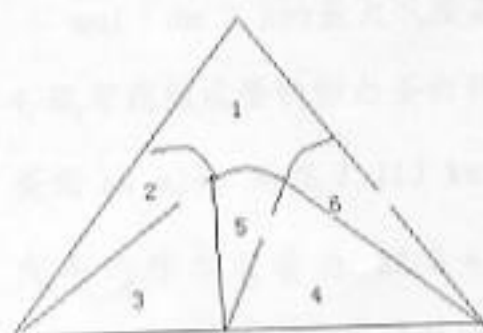


问 (A) 请导出反应 (1) 完整的速率方程式

(B) 请问应控制什么样的条件, 才能得到如下简化了的反应速率方

程:  $-d[\text{Br}_2]/dt = k[\text{HCOOH}][\text{Br}_2]$

2. 下列是两种盐生成稳定复盐的三组分体系相图, 指出各区域存在的相和条件自由度



3. 对带负电的  $\text{AgI}$  溶胶,  $\text{KCl}$  的聚沉值为  $0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .  
则  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  的聚沉值分别为多少?

五. 计算题. 本题共 5 小题, 每小题 6 分, 共 30 分

1. 将一含 5 mol 苯和 7 mol 甲苯的溶液与一含 3 mol 苯, 2 mol 甲苯和 4 mol 对二甲苯的溶液等温混合. 计算混合熵变.

2. 在 Hittorf 迁移管中, 用  $\text{Cu}$  电极电解已知浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液. 通电一定时间后, 串联在电路中的银库仑计阴极上有 0.0405 克银析出. 阴极部溶液质量为 36.434 克, 据分析知, 在通电前其中含  $\text{CuSO}_4$  1.1276 克, 通电后含  $\text{CuSO}_4$  1.109 克, 试求  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的离子迁移数. 已知  $M(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ag}) = 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. 化合物 A 反应, 可以得到两个不同的产物 B 和 D,  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ,  $\text{A} \rightarrow \text{D}$ .