

汕头大学 2021 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 821

科目名称: 物理化学

适用专业: 化学、应用化学、工业催化、材料与化工

考生须知

答案一律写在答题纸上, 答在
试题纸上的不得分! 请用黑色字迹
签字笔作答, 答题要写清题号, 不
必抄原题。

一、单项选择题 (每小题 1.5 分, 共 45 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、理想气体定温定压混合过程中, 下列体系的性质不正确的是 ()
(A) $\Delta S>0$ (B) $\Delta H=0$ (C) $\Delta G=0$ (D) $\Delta U=0$
- 3、理想气体可逆定温压缩过程中, 错误的有 ()
(A) $\Delta S_{\text{体}}=0$ (B) $\Delta U=0$ (C) $Q<0$ (D) $\Delta H=0$
- 4、在孤立体系中进行的变化, 其 ΔU 和 ΔH 的值一定是 ()
(A) $\Delta U>0, \Delta H<0$ (B) $\Delta U=0, \Delta H=0$
(C) $\Delta U<0, \Delta H<0$ (D) $\Delta U=0, \Delta H$ 不能确定
- 5、 $\text{C}_6\text{H}_6(1)$ 在刚性绝热容器中燃烧, 则 ()
(A) $\Delta U=0, \Delta H<0, Q=0$ (B) $\Delta U=0, \Delta H>0, W=0$
(C) $\Delta U \neq 0, \Delta H=0, Q=0$ (D) $\Delta U=0, \Delta H \neq 0, W=0$
- 6、恒温时, 在 A-B 双液系中, 若增加 A 组分使其分压 p_A 上升, 则 B 组分在气相中的分压 p_B 将 ()
(A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 不确定
- 7、298K 时, 蔗糖水溶液与纯水达到渗透平衡, 系统的独立组分数、相数和自由度是 ()
(A) $C=2, \Phi=2, f^*=1$ (B) $C=2, \Phi=2, f^*=2$
(C) $C=2, \Phi=1, f^*=2$ (D) $C=2, \Phi=1, f^*=3$
- 8、保持压力不变, 在稀溶液中溶剂的化学势随温度降低而 ()
(A) 降低 (B) 不变 (C) 增大 (D) 不确定
- 9、在 383K, 101325 Pa 下, 1mol 过热蒸汽凝聚成水, 则系统、环境及总的熵变为 ()
(A) $\Delta S_{\text{系}}<0, \Delta S_{\text{环}}<0, \Delta S_{\text{总}}<0$ (B) $\Delta S_{\text{系}}<0, \Delta S_{\text{环}}>0, \Delta S_{\text{总}}>0$
(C) $\Delta S_{\text{系}}>0, \Delta S_{\text{环}}>0, \Delta S_{\text{总}}>0$ (D) $\Delta S_{\text{系}}<0, \Delta S_{\text{环}}>0, \Delta S_{\text{总}}<0$
- 10、热力学的基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 可适用于下列哪一过程 ()
(A) 298K, 标准压力的水蒸发的过程 (B) 理想气体向真空膨胀
(C) 电解水制备氢气 (D) 合成氨反应未达平衡
- 11、满足 $\Delta S_{\text{孤立}} = 0$ 的过程是: ()
(A) 可逆绝热过程 (B) 节流膨胀过程
(C) 绝热过程 (D) 等压绝热过程
- 12、物质 A 与 B 可形成低共沸混合物 E, 已知纯 A 的沸点小于纯 B 的沸点, 若将任意比例的 A+B 混合在

汕头大学 2021 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

一个精馏塔中精馏，则塔顶的馏出物是 ()

- (A) 纯 A (B) 纯 B (C) 低共沸混合物 (D) 都有可能

13、压力升高时，单组份体系的沸点将 ()

- (A) 升高 (B) 降低 (C) 不变 (D) 不一定

14、下述说法中错误的是 ()

- (A) 通过相图可确定一定条件下体系由几相构成
 (B) 相图可表示出平衡时每一相的组成如何
 (C) 相图可表示达到相平衡所需时间的长短
 (D) 通过杠杆规则可在相图上计算各相的相对含量

15、在 101 325Pa 的压力下， I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡（无固态碘存在）则该系统的条件自由度数为 ()

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

16、将反应 $2Hg(l) + O_2(g) + 2H_2O(l) = 2Hg^{2+} + 4OH^-$ 设计成电池，当电池反应达到平衡时，电池的 E 必然是： ()

- (A) $E=E^0$ (B) $E=0$ (C) $E>0$ (D) $E<0$

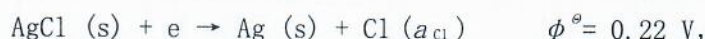
17、电解质溶液的摩尔电导率是正负离子摩尔电导率之和，这一规律只适用于： ()

- (A) 弱电解质 (B) 强电解质 (C) 任意电解质 (D) 无限稀释的电解质

18、在下列电池中液接电势不能被忽略的是 ()。

- (A) $Pt, H_2(p_1) | HCl(a) | H_2(p_2), Pt$
 (B) $Pt, H_2(p_1) | HCl(a_1) || HCl(a_2) | H_2(p_2), Pt$
 (C) $Pt, H_2(p_1) | HCl(a_1) | HCl(a_2) | H_2(p_2), Pt$
 (D) $Pt, H_2(p_1) | HCl(a_1) | AgCl(s), Ag-Ag, AgCl(s) | HCl(a_2) | H_2(p_2), Pt$

19、已知 298K 时， $Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl})$ $\phi^0 = 0.27 V$,



当电池反应为 $Hg_2Cl_2(s) + 2Ag(s) \rightarrow 2AgCl(s) + 2Hg(l)$ 时，其标准电池电动势为 ()。

- (A) 0.050V (B) -0.170V (C) -0.085V (D) 0.025V

20、通过电动势的测定，可以求难溶盐的活度积，今欲求 $AgCl$ 的活度积，则应设计的原电池为 ()

- (A) $Ag(s) | AgCl(s) | HCl(aq) | Cl_2(p) | Pt$
 (B) $Pt | Cl_2(p) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$
 (C) $Ag(s) | AgNO_3(aq) || HCl(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$
 (D) $Ag(s) | AgCl(s) | HCl(aq) || AgNO_3(aq) | Ag(s)$

21、蓄电池在充电和放电时的反应正好相反，则其充电时正极和负极、阴极和阳极的关系为 ()。

- (A) 正负极不变，阴阳极不变 (B) 正负极不变，阴阳极正好相反
 (C) 正负极改变，阴阳极不变 (D) 正负极改变，阴阳极正好相反

汕头大学 2021 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

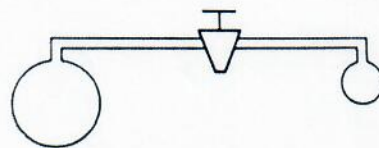
- 22、 电池 (1) $\text{Cu (s)} | \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}) || \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}), \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) | \text{Pt (s)}$
 (2) $\text{Cu (s)} | \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) || \text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+}), \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) | \text{Pt (s)}$
 的反应均可写成 $\text{Cu (s)} + \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}}) \rightarrow 2\text{Cu}^+ (a_{\text{Cu}^+})$, 此两电池的标准电池电动势 E^\ominus 及电池反应的标准 Gibbs 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
- 23、 某一反应在有限时间内可反应完全, 所需时间为 c_0/k , 该反应级数为: ()
 (A) 零级; (B) 一级; (C) 二级; (D) 三级
- 24、 如果臭氧分解反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的反应机理是:
 (1) $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} \cdot + \text{O}_2$ (2) $\text{O} \cdot + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$
 请指出这个反应对 O_3 而言可能是 ()。
- (A) 零级反应 (B) 一级反应
 (C) 二级反应 (D) 1.5 级反应
- 25、 根据范特霍夫经验规则, 一般化学反应温度每上升 10°C , 其反应速率约增大为原来的 2-4 倍, 对于在 298K 左右服从此规则的化学反应, 其活化能的范围为 ()。
- (A) $40\text{--}400\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $50\text{--}250\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $52.88\text{--}105.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 26、 已知某复杂反应的反应历程为: $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}, \text{B} + \text{D} \xrightarrow{k_2} \text{J}$, 则 B 的浓度随时间的变化率 $-d[\text{B}]/dt$ 是:
 ()
- (A) $k_1[\text{A}] - k_2[\text{D}][\text{B}]$
 (B) $k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}] - k_2[\text{D}][\text{B}]$
 (C) $k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}] + k_2[\text{D}][\text{B}]$
 (D) $-k_1[\text{A}] + k_{-1}[\text{B}] + k_2[\text{D}][\text{B}]$
- 27、 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应之半衰期与反应物最初浓度有何关系? ()
 (A) 无关; (B) 成正比; (C) 成反比; (D) 平方成反比
- 28、 在潮湿的空气中放有三根粗细不等的毛细管, 其半径大小顺序为 $r_1 > r_2 > r_3$, 则毛细管内水蒸气易于凝结的顺序是 ()
 (A) 1, 2, 3 (B) 2, 3, 1 (C) 3, 2, 1 (D) 无法判断
- 29、 将一毛细管插入水中, 毛细管中水面上升 5 cm, 在 3 cm 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
- 30、 微小晶体与同一种的大块晶体比较, 下列说法中不正确的是 ()
 (A) 微小晶体的饱和蒸汽压大 (B) 微小晶体的表面张力未变
 (C) 微小晶体的溶解度小 (D) 微小晶体的熔点低

二、问答题 (每小题 5 分, 共 45 分)

1、 热力学中研究的系统分为哪三类, 其分别具有什么特征?

汕头大学 2021 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

- 2、某系统从始态经一个绝热不可逆过程到达终态，为了计算某些热力学函数的变量，可以设计一个绝热可逆过程，从同一始态出发到达同一终态。这种说法是否正确，并说明原因。
- 3、电池中正极、负极、阴极和阳极的定义分别是什么？为什么在原电池中负极是阳极而正极是阴极？
- 4、用 Pt 电极电解一定浓度的 CuSO_4 溶液，试分析阴极部、中部和阳极部溶液的颜色的电解过程中有何变化？若都改用 Cu 电极，三部溶液颜色变化又将如何？注： Cu^{2+} 在水溶液中显蓝色。
- 5、可逆电极一般可分为哪三类？每种类型分别举例一例。
- 6、电动势测定应用很广，主要应用包括哪些？
- 7、金属电化学腐蚀的机理是什么？为什么铁的耗氧腐蚀比析氢腐蚀要严重得多？为什么粗锌（杂质主要是 Cu, Fe 等）比纯锌在稀 H_2SO_4 溶液反应得更快？
- 8、请总结零级反应，一级反应和对峙反应各有哪些特征？
- 9、如图，玻璃管两端各有一大一小肥皂泡，若将中间的旋转塞打开使两气泡相通，将发生什么变化？到何时小肥皂泡不再变化？



三、计算题（每小题 10 分，共 60 分）

- 1、在 273 K，压力为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时， $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积为 2.0 dm^3 ，在外压为 100 kPa 下等温膨胀，直到 $\text{N}_2(\text{g})$ 的压力也等于 100 kPa 为止，求过程中的 W ， ΔU 、 ΔH 和 Q 。假定气体是理想气体。
- 2、 1 mol 单原子理想气体，从始态 273K, 100kPa，分别经过下列可逆变化到达各自的终态，试计算各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。已知该气体在 273K, 100kPa 时摩尔熵 $S_m^\ominus = 100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
 - (1) 恒温下压力加倍；
 - (2) 恒压下体积加倍；
 - (3) 恒容下压力加倍；
 - (4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半。
 - (5) 绝热不可逆反抗 50 kPa 恒外压膨胀至平衡。
- 3、某已知活泼的轻金属 Na (A) 和 K (B) 的熔点分别为 372.7K 和 336.9K，两者可以形成一个不稳定化合物 $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$ ，该化合物在 280K 时分解为纯金属 Na (s) 和含 K 的摩尔分数为 $x_B=0.42$ 的熔化物。在 258K 时 Na (s) 和 K (s) 有一个低共熔化合物，这时含 K 的摩尔分数为 $x_B=0.68$ 。试画出 Na (s) 和 K (s) 的二组分低共熔相图，并分析各点、线和面的相态和自由度。
- 4、已知 $\text{Br}_2(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = 30.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus = 3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 $\Delta_f H_m^\ominus$ 不随温度而改变，试计算：
 - (1) $\text{Br}_2(\text{l})$ 在 298K 时的饱和蒸气压；
 - (2) $\text{Br}_2(\text{l})$ 在 323K 时的饱和蒸气压；

汕头大学 2021 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

(3) $\text{Br}_2(l)$ 在 100kPa 时的沸点。

5、试设计一个电池，使其中进行下述反应



(1) 写出电池的表达式；

(2) 计算上述电池反应在 298K、反应进度为 1mol 时的平衡常数 K_a^\ominus ；

(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中，求当反应达平衡后， Ag^+ 的浓度为多少（设活度因子均等于 1）？

注： $\psi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus=0.7991\text{ V}$ ， $\psi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus=0.771\text{ V}$ 。

6、在 298K 和标准压力下，用电解沉积法分离 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 混合溶液，已知 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ （设活度因子均为 1）， $\text{H}_2(g)$ 在 $\text{Cd}(s)$ 和 $\text{Zn}(s)$ 上的超电势分别为 0.48V 和 0.70V，设电解液的 pH 值保持为 7.0。试问：

(1) 阴极上首先析出何种金属？

(2) 第二章金属析出时第一种析出的离子的残留浓度为多少？

(3) 氢气是否有可能析出而影响分离效果？

注： $\psi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus=-0.4029\text{ V}$ ， $\psi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus=-0.7628\text{ V}$