

湖南师范大学

2005 年研究生入学考试试题

考试科目：物理化学

考试科目代码：

353

注意：所有答案（含选择题、填空题、判断题、作图题等）一律答在答题纸上；
写在试题纸上或其他地点一律不给分。

允许使用计算器。

一、填空题（填 $>$, $<$ 或 $=$, 每空 1 分, 每题 4 分, 共 20 分）

1. 理想气体真空膨胀

A. ΔU ____ 0 B. ΔH ____ 0 C. ΔS ____ 0 D. ΔG ____ 0

2. 水在 273.15 K, p^\ominus 下凝结成冰

A. ΔU ____ 0 B. ΔH ____ 0 C. ΔS ____ 0 D. ΔG ____ 0

3. $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在绝热钢瓶中发生反应生成水

A. Q ____ 0 B. ΔU ____ 0 C. ΔH ____ 0 D. ΔS ____ 0

4. 理想溶液

A. $\Delta_{mix} V$ ____ 0 B. $\Delta_{mix} H$ ____ 0 C. $\Delta_{mix} S$ ____ 0 D. $\Delta_{mix} G$ ____ 0

5. 等温等压下, 气体在固体表面发生吸附过程, 则

A. ΔV ____ 0 B. ΔU ____ 0 C. ΔS ____ 0 D. ΔG ____ 0

二、单选题（每题 3 分, 共 30 分）

1. 在 270 K, 101.325 kPa 下, 1 mol 过冷水经等温等压过程凝结为同样条件下的冰, 则体系及环境的熵变为

A. $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} < 0$ B. $\Delta S_{\text{体系}} < 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$
C. $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} < 0$ D. $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$

2. 已知某反应的 $(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p = 0$, 则当反应温度降低时其熵变 $\Delta_r S_m$ 的值

A. 减小 B. 增大 C. 不变 D. 不能确定

3. 将固体 $NH_4HCO_3(s)$ 放入真空容器中, 恒温到 400K, NH_4HCO_3 按下式分解:
 $NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$, 则该系统的组分数和 (条件) 自由度是

A. $C=2, f=1$ B. $C=2, f=2$ C. $C=1, f^*=0$ D. $C=3, f=2$

4. 在温度 T 时, 纯液体 A 的饱和蒸汽压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 并且已知在标准压力下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 上述三物理量分别为 p_A, μ_A, T_f , 则

A. $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$ B. $p_A^* > p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$
C. $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* > T_f$ D. $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$

5. 在刚性密闭容器中, 有下列理想气体反应达到平衡 $A(g) + B(g) = C(g)$, 若在恒温下加入一定量的惰性气体, 则平衡将

A. 向右移动 B. 向左移动 C. 不移动 D. 无法确定

6. 某反应速率常数与各基元反应反应速率常数的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$, 则该反应表观活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系为:
 A. $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_4$ B. $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$ C. $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$ D. $E_a = E_2 + E_1 - E_4$
7. Hittorff 法测迁移数的实验中, 用 Ag 电极电解 AgNO_3 溶液, 测出在阳极部 AgNO_3 的量增加了 $x \text{ mol}$, 而串联在电路中的 Ag 库仑计上有 $y \text{ mol}$ 的 Ag 析出, 则 Ag^+ 的迁移数为
 A. $(y-x)/y$ B. y/x C. $(x-y)/x$ D. x/y
8. 电解混合电解液时, 有一种电解质可以首先析出, 它的分解电压等于下列差值中的哪一个? (式中 φ_e 、 φ_c 、 φ_a 分别代表可逆电极电势和阴、阳极的实际析出电势)
 A. $\varphi_{e,a} - \varphi_{e,c}$ B. $\varphi_{e,a} + \varphi_{e,c}$ C. $\varphi_a(\text{最小}) - \varphi_c(\text{最大})$ D. $\varphi_a(\text{最大}) - \varphi_c(\text{最小})$
9. 称为催化剂毒物的主要行为是
 A. 和反应物之一发生化学反应 B. 增加逆反应的速率
 C. 使产物变得不活泼 D. 占据催化剂的活性中心
10. 半透膜的内外两侧分别为大分子电解质 NaR 的水溶液与水, 达到唐南 (Donnan) 平衡时, 膜外水的 pH
 A. 大于 7 B. 小于 7 C. 等于 7 D. 不能确定

三(20 分)、已知硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(l)$ 在正常沸点 483K 时的摩尔蒸发焓为 $40.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求
 (1) 1 mol 硝基苯在 483 K, 101.325kPa 定温定压完全汽化过程的 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG ;
 (2) 1 mol 硝基苯在 483 K, 130 kPa 定温定压完全汽化过程的 ΔG , 并判断该过程能否自动进行?

四(20 分)、将 298 K, p^\oplus 下的 $1 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$ (理想气体) 绝热不可逆压缩到 $5p^\oplus$, 消耗功 502J, 求终态的 T_2 、 S_2 、及过程的 ΔH 、 ΔG . 已知: $S_m^\oplus(\text{O}_2, 298 \text{ K}) = 205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

五(15 分)、实验测得在室温附近和标准压力下, 某化学反应的平衡常数随温度的变化可以整理为如下的数学表达方式:

$$K^\oplus = \exp\left[-\frac{3476}{T/(K)} + 20.44 - 3.190 \times 10^{-2} T/(K)\right]$$

- (1) 请计算 300K 时的 $\Delta_r H_m^\oplus$ 、 $\Delta_r S_m^\oplus$ 、 $\Delta_r G_m^\oplus$;
 (2) 在什么温度下, 温度有微小改变时平衡不发生移动(平衡常数不变)?

六(15 分)、电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(g, p^\oplus)|\text{HBr}(\text{aq})|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$

- (1) 写出电极反应和电池反应;
 (2) 已知 $E^\oplus/\text{V} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4}(T-298) - 3.45 \times 10^{-6}(T-298)^2$, 请计算反应在 298 K 和标准状态下的吉布斯自由能、焓和熵的变化 (通电量为 1 F);
 (3) 298 K, 在某一浓度下, 测得电池电动势为 0.324 V, 请计算溶液的 pH (设 $a_{\text{Cr}^-} = a_{\text{H}^+}$)

七(20分)、已知气相反应 $2A+B \rightarrow 2Y$ 的速率方程为 $-(dp_A/dt) = k_A p_A p_B$. 将气体 A 和 B 按物质的量比 2:1 引入一抽空的反应器中, 反应温度保持 400 K. 反应经 10 min 后测得系统的压力为 84 kPa, 经很长时间反应完后系统压力为 63 kPa. 试求:

- (1) 气体 A 的初始压力 $p_{A,0}$ 及反应经 10 min 后 A 的分压力 p_A ;
- (2) 反应速率常数 k_A ;
- (3) 气体 A 的半衰期。

八(10分)、请用统计热力学方法推导理想气体的状态方程式(提示: 仅考虑分子的平动)。