

湖南大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生

## 入学考试命题专用纸

招生专业 化学工艺、应用化学

考试科目 物理化学(2) 试题编号 421

注：答题(包括填空题、选择题)必须答在专用答卷纸上，否则无效。

一. 选择题：在下列各题的备选答案中，只有一个答案是正确的，请把你认为正确答案的题号，填入专用答卷纸上，多选不给分。(每小题3分，共42分)

1. 物质的量为  $n$  的理想气体等温压缩，当压力由  $P_1$  变到  $P_2$  时，其  $\Delta G$  是 ( )。

(A)  $nRT \ln P_1/P_2$  ;

(B)  $\int_{P_1}^{P_2} \frac{n}{RT} P dP$  ;

(C)  $nRT \ln P_2/P_1$  ;

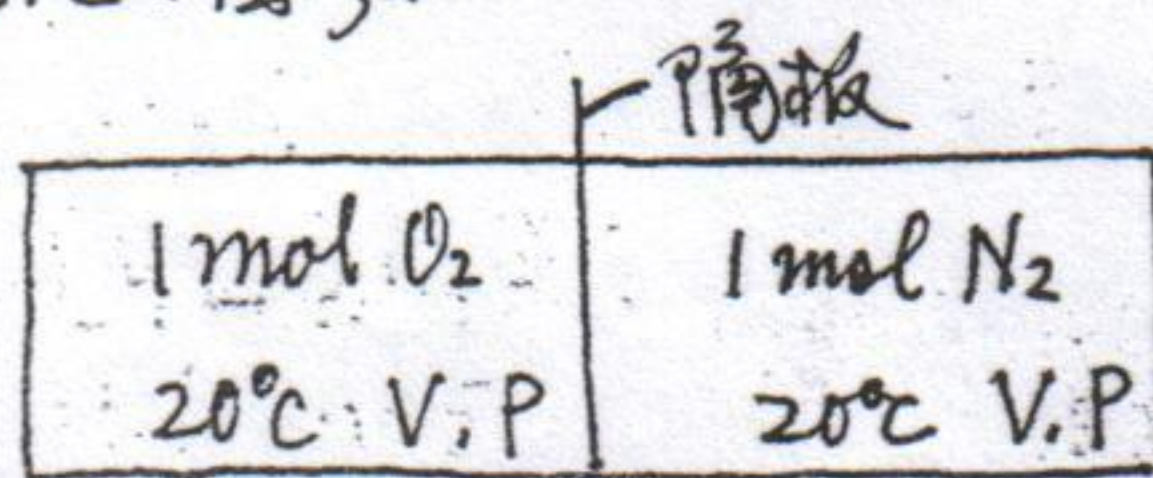
(D)  $V(P_2 - P_1)$  .

2. 1 mol 理想气体从  $P_1, V_1, T_1$  分别经 (1) 绝热可逆膨胀到  $P_2, V_2, T_2$ ; (2) 绝热中对外压膨胀到  $P_2', V_2', T_2'$ , 若  $P_2 = P_2'$ , 则 ( )。

(A)  $T_2' = T_2, V_2' = V_2, S_2' = S_2$ ; (B)  $T_2' > T_2, V_2' > V_2, S_2' > S_2$ ;

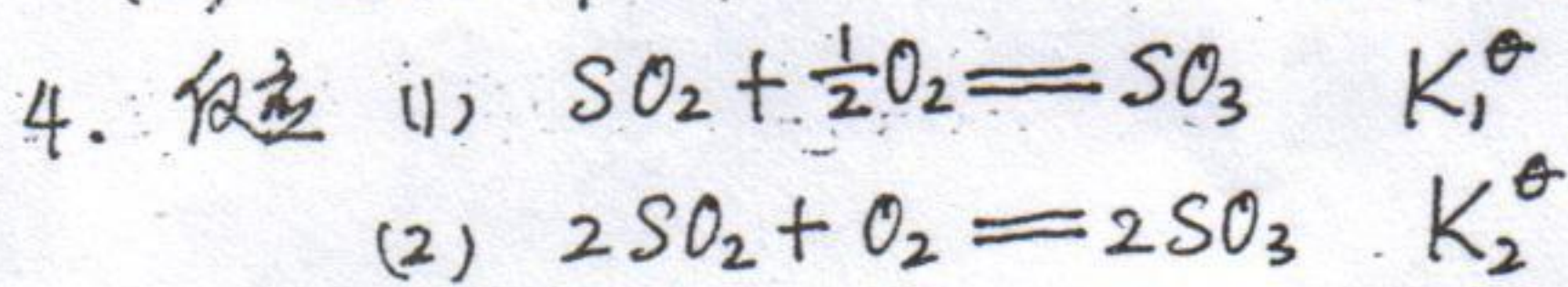
(C)  $T_2' > T_2, V_2' < V_2, S_2' < S_2$ ; (D)  $T_2' > T_2, V_2' > V_2, S_2' < S_2$  .

3. 某系统如图示



抽去隔板，则系统的 ( )。

3. (A)  $\Delta U=0, \Delta H=0, \Delta S=0$ ; (B)  $\Delta U<0, \Delta H<0, \Delta S<0$ ;  
 (C)  $\Delta U>0, \Delta H>0, \Delta S>0$ ; (D)  $\Delta U=0, \Delta H=0, \Delta S>0$ .



则  $K_1^\ominus$  与  $K_2^\ominus$  的关系是 ( )。

- (A)  $K_1^\ominus = K_2^\ominus$ , (B)  $K_1^{\ominus 2} = K_2^\ominus$ , (C)  $K_1^\ominus = K_2^{\ominus 2}$   
 (D)  $K_1^\ominus = 2K_2^\ominus$ .

5. 将克拉佩龙方程用于  $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$  两相平衡, 因为  $V_m(H_2O, s) > V_m(H_2O, l)$ , 所以随着压力的增大, 则  $H_2O(l)$  的凝固点将 ( )。

- (A) 上升; (B) 不变; (C) 下降; (D) 不能确定

6. 在 300K, 101325Pa 和  $W'=0$  的条件下, 反应  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$  过程的 ( )。

- (A)  $Q<0, \Delta H<0, \Delta U<0, W>0$ ; (C)  $Q<0, \Delta H>0, \Delta U<0, W=0$ ;  
 (B)  $Q<0, \Delta H<0, \Delta U>0, W>0$ ; (D)  $Q<0, \Delta H<0, \Delta U>0, W>0$ .

7. 在  $0^\circ C$ , 101325Pa 下, 过冷的液态苯凝固成固态苯, 则此过程的 ( )。

- (A)  $\Delta S(\text{系}) \geq 0$ ; (B)  $\Delta S(\text{环}) < 0$ ;  
 (C)  $\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) > 0$ ; (D)  $\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) < 0$ .

8. 一定量的某理想气体经节流膨胀, 此过程的 ( )。

- (A)  $\Delta U > 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0, \Delta G > 0, \Delta A > 0$ ;  
 (B)  $\Delta U < 0, \Delta H < 0, \Delta S < 0, \Delta G < 0, \Delta A < 0$ ;  
 (C)  $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta S = 0, \Delta G < 0, \Delta A < 0$ ;  
 (D)  $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0, \Delta A < 0$ .

湖南大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生

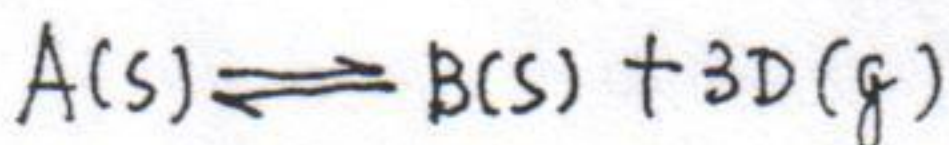
# 入学考试命题专用纸

招生专业 化学工艺、应用化学

考试科目 物理化学(工) 试题编号 421

注：答题(包括填空题、选择题)必须答在专用答卷纸上，否则无效。

9. 在 300K 下，一个抽空的容器中放入过量的 A(s)，发生下列反应



达到平衡时 D(g) 的压力  $P_D = 1.02 \text{ kPa}$ ，此反应的标准平衡常数  $K^\ominus(300\text{K}) = ( \quad )$ 。

- (A) 1.02; (B)  $1.061 \times 10^6$ ; (C)  $1.04 \times 10^{-4}$ ; (D) 3.06.

10. 某液体在毛细管内呈凹液面，则该液体在该毛细管中将 ( )。

- (A) 沿毛细管上升; (B) 沿毛细管下降;  
(C) 不上升也不下降; (D) 不能确定.

11. 某反应，反应物反应掉其 1/8 所需时间恰如是它反应掉 3/4 所需时间的 1.5 倍，则该反应的级数 ( )。

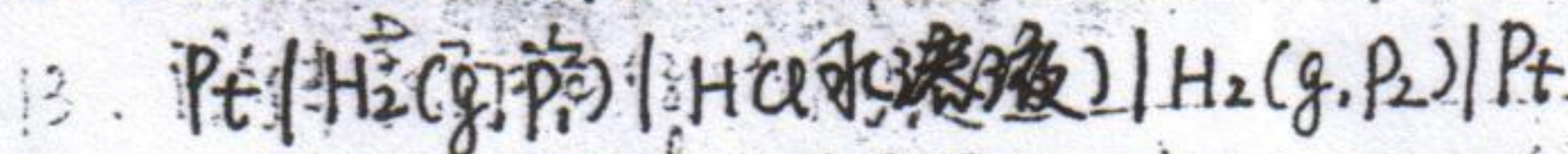
- (A) 零级反应; (B) 一级反应; (C) 二级反应;  
(D) 2.5 级反应.

12. 物质 A 发生两个平行的一级反应  $A \begin{cases} \xrightarrow{E_1} B \\ \xrightarrow{E_2} C \end{cases}$ ，若  $E_1 > E_2$ ，两反应的指前因子相近且与温度无关，则升温时，

下列叙述中正确的是 ( )。

(A) 对反应 (1) 有利; (B) 对反应 (2) 有利;  
(C) 对反应 (1), (2) 均有利; (D) 对反应 (1), (2) 均无影响.

13. 在下列条件下, 若要使电池



的电动势  $E$  为正值, 则必须使 ( ) 正负连接

- (A)  $p_1 = p_2$ ; (B)  $p_1 < p_2$ ; (C)  $p_1 > p_2$ ; (D)  $p_1, p_2$  可取任意值.

14. 25°C 时, 气相反应  $2A(g) \rightarrow C(g) + D(g)$

反应前  $A(g)$  的物质的量浓度为  $C_{A,0}$ , 速率常数为  $k_A$ , 此反应进行完全 (即  $C_A = 0$ ) 所需的时间是有限的, 用符号  $t_{\infty}$  表示, 而且  $t_{\infty} = C_{A,0} / k_A$ , 则此反应必为 ( ).

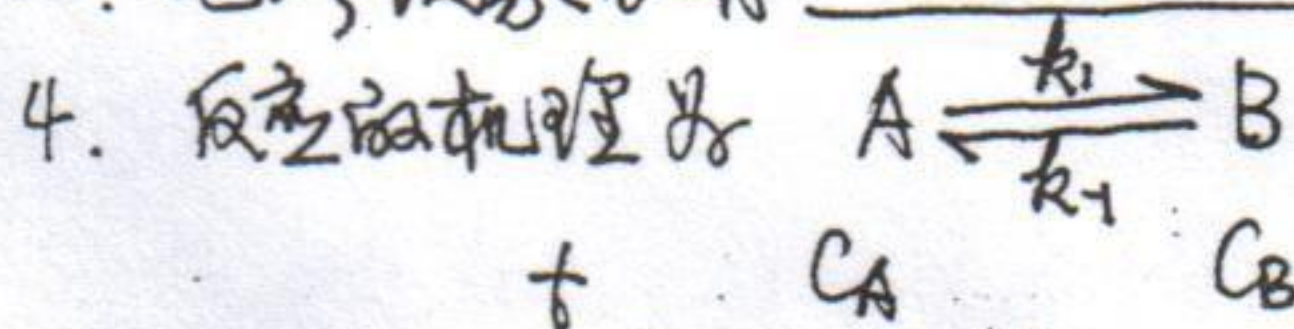
- (A) 一级反应; (B) 二级反应; (C) 0.5 级反应; (D) 零级反应.

二. 填空题. 将正确的答案填在题中画有 "\_\_\_\_\_" 处. 每题 2 分, 共 28 分.

1. 液滴越小, 饱和蒸气压越 \_\_\_\_\_; 而液体中的气泡越小, 气泡内液体的饱和蒸气压越 \_\_\_\_\_.

2. 胶体系统产生丁达尔现象的实质是 \_\_\_\_\_.

3. 电泳现象表明 \_\_\_\_\_.

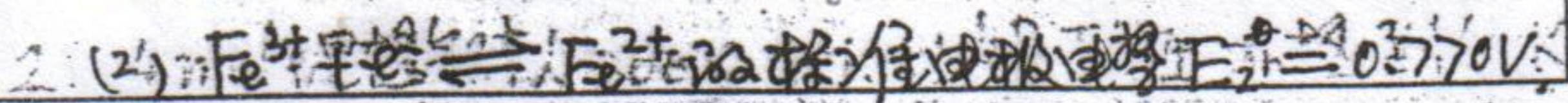


则此反应的速率方程  $dC_B/dt =$  \_\_\_\_\_.

5. 在化学动力学中, 质量作用定律只适用于 \_\_\_\_\_.

6. 对弯曲液面所产生的附加压力  $\Delta P$  一定是 \_\_\_\_\_.

7. 已知 25°C 时电对反应池反应的  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  及  $\Delta S$ .



湖南大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生

## 入学考试命题专用纸

招生专业 化学工艺·应用化学

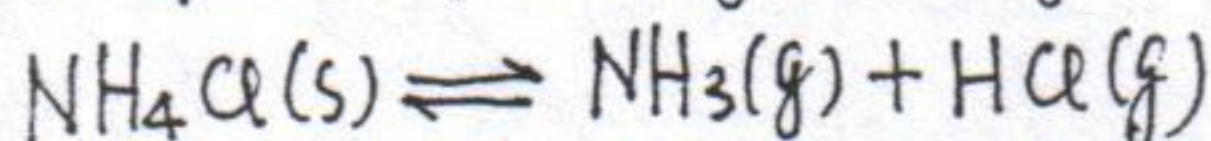
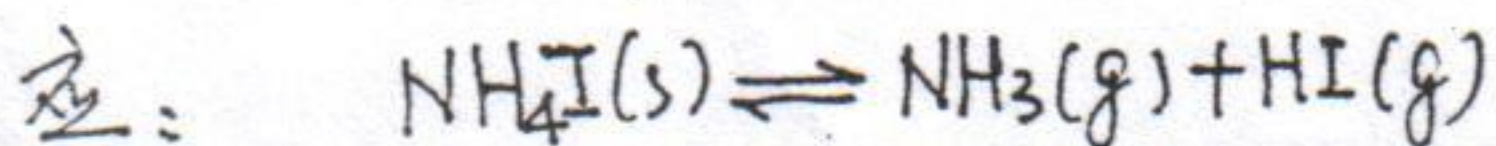
考试科目 物理化学(二) 试题编号 421

注:答题(包括填空题、选择题)必须答在专用答卷纸上,否则无效。

(3)  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$  对应电极的标准电极电势  $E_3^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

(A) 0.331 V; (B) -0.036 V; (C) -0.331 V; (D) 0.036 V.

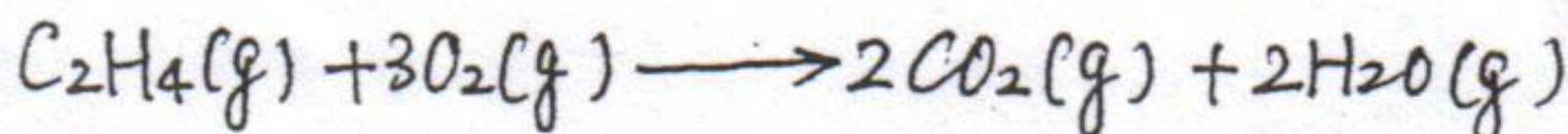
8. 在一个真空器中放入过量的  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , 并发生下列反



此平衡系统的相数  $P =$  \_\_\_\_\_, 组分数  $C =$  \_\_\_\_\_, 自由度  
数  $F =$  \_\_\_\_\_。

9. 对于反应  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . 在恒压下,  
反应系统的温度升高时, 此反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  \_\_\_\_\_,  
 $\text{CO}_2$  的摩尔分数  $y(\text{CO}_2)$  \_\_\_\_\_。

10. 在绝热, 恒压和不做非体积功的条件下, 反应



过程的  $Q$  \_\_\_\_\_;  $W$  \_\_\_\_\_;  $\Delta U$  \_\_\_\_\_;  $\Delta H$  \_\_\_\_\_。

(填入  $>0$ ,  $=0$ ,  $<0$ , 无法确定)

11. 在任意条件下, 任一基元反应的活化能  $E_a$  \_\_\_\_\_;

任一非基元反应的活化能  $E_b$  \_\_\_\_\_。

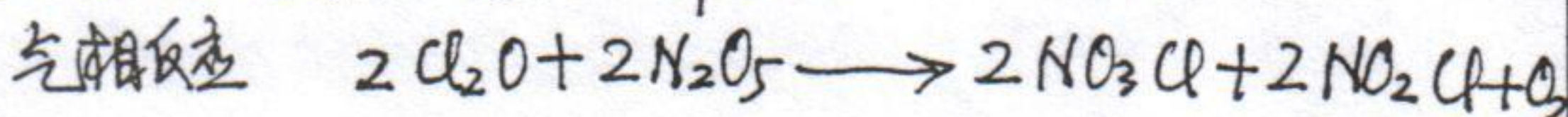
(填入  $>0$ ,  $<0$ , 或不能确定)

12. 表面张力方向如下。

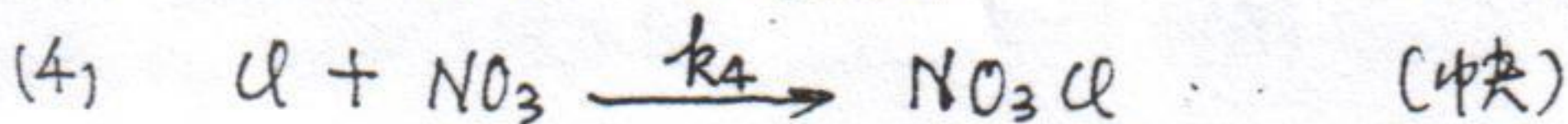
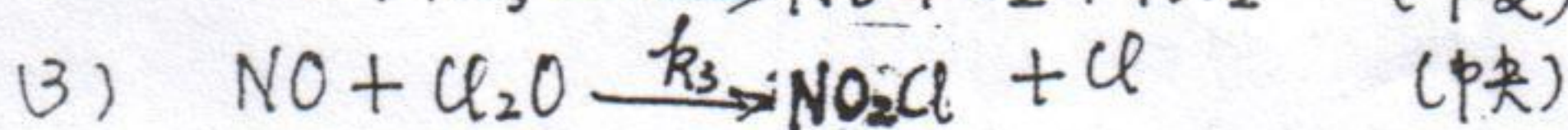
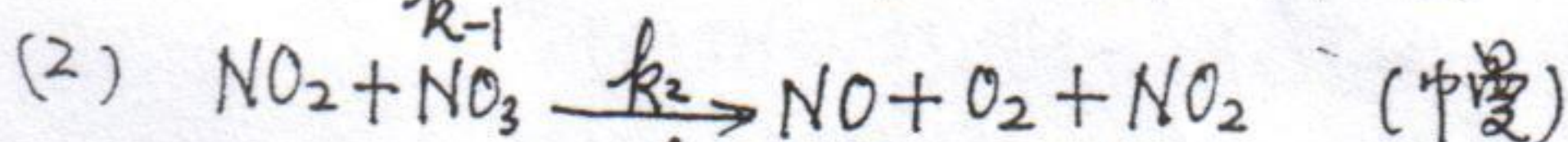
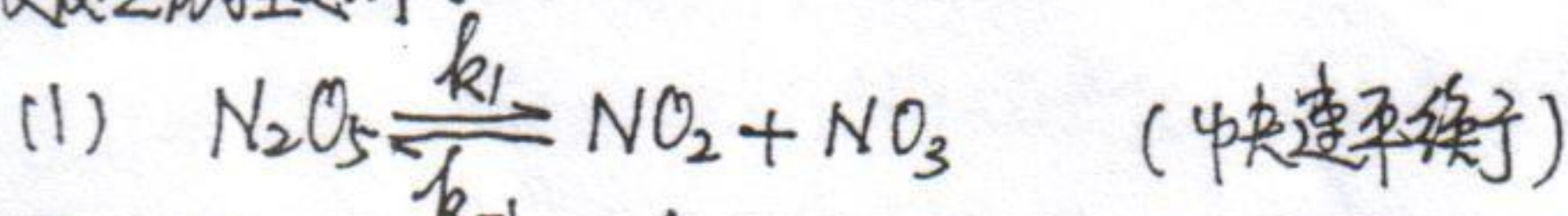
13. 液体表面张力的方向是

14. 某反应  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$ , 加催化剂后正反应速率常数增大  $10^5$  倍, 则逆反应速率常数也增加。可缩短到达平衡的时间, 但不能改变。

三. 用近似处理方法推导下列反应速率方程 (10分)



假设反应历程如下:



以后的反应, 为由反应物  $Cl_2O$  参与的若干快速反应组成, 请根据平衡假设, 写出其总速率方程表示式。

四. 计算题 (每小题12分, 共60分)

1.  $Pb | PbSO_4(s) | H_2SO_4 (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | PbSO_4(s), PbO_2(s) | Pt$   
在  $273.15K \sim 333.15K$  范围内测得电动势与温度  $T$  的关系为

$$E/V = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6} (T/K - 273.15) + 108 \times 10^{-8} (T/K - 273.15)^2 \quad (V)$$

(a) 指出电极的正、负极, 写出两电极反应及总电池反应式;

(b) 计算  $273.15K$  时电池反应的  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  及  $\Delta S$ 。

2.  $4 \text{ mol}$  理想气体从  $300K, 101.325 \text{ kPa}$  等压加热到  $600K$ ,

湖南大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生

## 入学考试命题专用纸

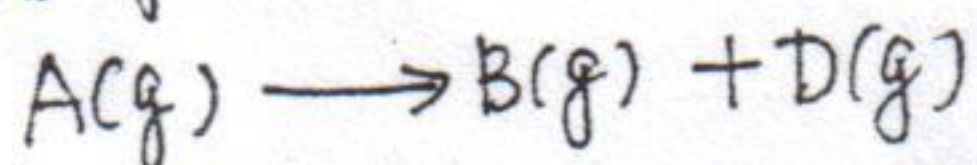
招生专业 化学工艺、应用化学

考试科目 物理化学(工) 试题编号 421

注:答题(包括填空题、选择题)必须答在专用答卷纸上,否则无效。

求此过程的  $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$ ; 已知理想气体的  
 $S_m^\ominus(300\text{K}) = 150.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m} = 30.00\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
 (101325 Pa 近似为  $10^5\text{Pa}$  处理)

3. 在 450K 的真空容器中, 放入初始压力为 213 kPa 的 A(g), 进行下列一级热分解反应



反应进行 100s 时, 实验测得系统的总压力为 233 kPa。试求此反应的速率常数及半衰期各为多少?

4. 指出下列各过程中  $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  和  $\Delta G$ , 何者为零?

- 理想气体的卡诺循环;
- $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  在绝热恒容的容器中发生化学反应;
- 非理想气体的节流膨胀;
- 某状态 1 绝热可逆压缩至状态 2;
- 液态水在 373.15 K, 101325 Pa 压力下蒸发。

5. 已知反应  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g})$  在 25°C

有关物质的热力学数据如下：

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-131.59	294.97
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52.26	219.6
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g})$	-185.56	358.57

求上述反应在 25°C 时的  $K^\ominus$

五. 画图 (10分)

将卡诺循环图绘成  $U-S$ ,  $T-S$  图.

