

湖南大学 2004 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 化学工程、应用化学、2 世催化

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。

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，填入题干的括号内，多选不给分，每题 2 分，共 26 分。)

1、吉布斯函数是系统的状态函数，若某系统从一始态出发经一循环过程又回到始态，则系统吉布斯函数的增量( )。

A、 $\Delta G = 0$ ； B、 $\Delta G < 0$ ； C、 $\Delta G > 0$ ； D、 $\Delta G$  无法确定。

2、某系统如图所示：

1mol $H_2$ 25°C V	1mol $N_2$ 25°C V
----------------------	----------------------

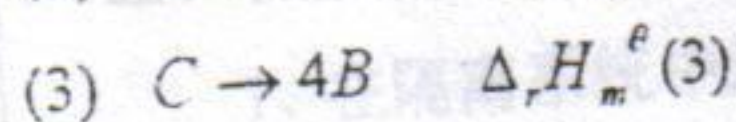
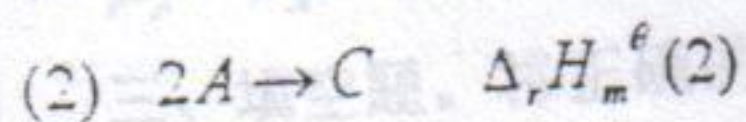
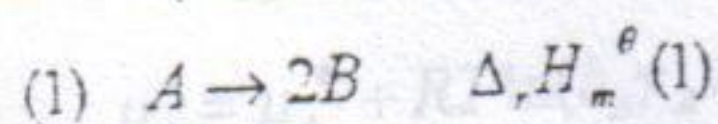
抽去隔板，则系统的焓( )。

A、减少； B、不变； C、增加； D、无法确定。

3、液体在温度、压力满足克劳修斯—克拉佩龙方程式的条件下进行气化的过程，以下各量中不变的是( )。

1、摩尔内能； B、摩尔体积； C、摩尔焓； D、摩尔吉布斯函数。

4、在温度为 T 的标准状态下，



它们之间的关系为  $\Delta_r H_m^\theta(3) = ( )$ 。

A、 $2\Delta_r H_m^\theta(1) + \Delta_r H_m^\theta(2)$ ； B、 $\Delta_r H_m^\theta(2) - 2\Delta_r H_m^\theta(1)$ ；

C、 $\Delta_r H_m^\theta(2) + \Delta_r H_m^\theta(1)$ ； D、 $2\Delta_r H_m^\theta(1) - \Delta_r H_m^\theta(2)$ 。



5、理想气体由  $P_1, V_1, T_1$  向真空膨胀到  $P_2, V_2, T_2$  状态, 下列热力学函数变化值为 ( )。

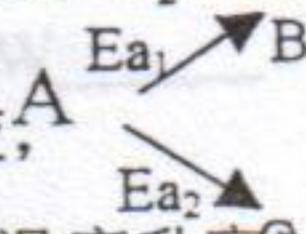
A、 $\Delta U=0, \Delta H=0, W>0$ ; B、 $\Delta U=0, \Delta H=0, W=0$ ;

C、 $\Delta U=0, \Delta H>0, W>0$ ; D、 $\Delta U>0, \Delta H>0, W=0$ 。

6、对反应  $A+3B=2C$ , 其速度方程可写为  $-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A][B]$ ,  $[A][B]$  或

$-\frac{d[A]}{dt}=k_2[A][B]$ , 则  $k_1$  和  $k_2$  间存在如下关系: ( )

A、 $k_1=k_2$ ; B、 $k_1=3k_2$ ; C、 $k_2=3k_1$  D、无法确定。

7、物质 A 发生两个平行的一级反应: , 设二反应的指前因子相近且与温度无关, 若  $E_{a1} < E_{a2}$ , 则当反应温度升高时。 ( )

A、对反应 1 更有利;

B、对反应 2 更有利;

C、对反应 1 与 2 的影响程度相同; D、无法确定。

8、下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为: ( )

$\text{NaNO}_3$ : 300  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 295  $\text{MgCl}_2$ : 25  $\text{AlCl}_3$ : 0.5。 (单位为  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) , 则该溶胶胶粒:

A、带正电; B、不带电; C、带负电; D、无法确定。

9、某液体物质和水完全互溶且水溶液表面的吸附为负吸附, 则在相同温度下该液体的表面能力比水的表面能力: ( )

A、大; B、小; C、相同; D、无法确定。

10、反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 在  $600^\circ\text{C}$ 、 $100\text{kPa}$  下达到平衡后, 将压力增大到  $5000\text{kPa}$ , 这时各气体的逸度系数为  $r_{\text{CO}_2}=1.09$ ,  $r_{\text{H}_2}=1.10$ ,  $r_{\text{CO}}=1.23$ ,  $r_{\text{H}_2\text{O}}=0.77$ 。这时平衡点应当: ( )

A、保持不变; B、无法判断; C、向正移动; D、向逆向移动。

11、较准确的说相律可应用于: ( )

A、封闭体系;

B、开放体系;

C、非平衡开放体系;

D、已达平衡的多相开放体系。

12、某种物质在某溶剂中的溶解度 ( )

A、仅是温度的函数;

B、仅是压力的函数;

C、同时是温度和压力的函数;

D、除了温度和压力外, 还是其他因素的



函数。

13、在一个固体的透明真空器中，装有少量单组分液体。如对其不断加热，可见到什么现象？（ ）

A、沸腾现象； B、三相共存在现象； C、临界现象； D、升华现象。

二、判断题：（下列各题你认为正确的，请在题干的括号内打“√”，错的打“×”，每题2分，共22分）

1、系统经历一个不可逆循环过程，其熵变 $\Delta S > 0$ 。（ ）

2、 $1\text{mol}$   $373.15\text{K}$   $101325\text{Pa}$  下的水变成同温同压下的水蒸气，该过程的 $\Delta G = 0, \Delta S > 0$ 。（ ）

3、质量为  $n$  的理想气体等温压缩，当压力由  $P_1$  变到  $P_2$  时， $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta A = \Delta G = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ 。（ ）

4、根据热力学第二定律可知，任一循环过程中的功可以完全转变为热，而热不能完全转变为功。（ ）

5、理想混合气体中任意组分 B 的速度  $f_B$  就等于其分压  $P_B$ 。（ ）

6、光化学反应的量子效率不可能大于 1。（ ）

7、催化剂能加快正反应速度，从而提高平衡产率。（ ）

8、爆沸现象产生的原因在于液体内部最初生成微小气泡很困难。（ ）

9、理想液态混合物的混合性质是  $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}S < 0, \Delta_{\text{mix}}G > 0$ 。（ ）

10、在  $\alpha$ 、 $\beta$  两相中都含有 A 和 B 两种物质，当达到相平衡时， $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ 。（ ）

11、在温度  $T$  时，理想稀溶液中溶剂 A 的化学势可表示为

$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln(b_A \gamma_A / b^\theta) \quad ( )$$

三、填空题。将正确的答案填在题中画有“\_\_\_\_\_”处。（29分）

1、在隔离系统中进行的过程  $\Delta S$  \_\_\_\_\_；进行的不可逆过程  $\Delta S$  \_\_\_\_\_。  
(填  $>0$ ;  $<0$ ;  $=0$ ) (2分)



2、用吉布斯函数  $\Delta G$   $\begin{cases} < 0, \text{能自动进行} \\ = 0, \text{平衡} \end{cases}$  作为过程判据的条件

是, \_\_\_\_\_。(3分)

3、在一定温度下, C (石墨) 的标准摩尔燃烧焓

$\Delta_c H_m^\theta \{ \text{C (石墨)} \} = \Delta_f H_m^\theta$  (\_\_\_\_\_ )。(2分)

4、真实气体在\_\_\_\_\_的条件下, 其行为与理想志气体相近, 可近似用

$PV = nRT$ 。(2分)

5、将  $1\text{mol}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  的水投入一密封的真空器中。恒温  $100^\circ\text{C}$ , 恰好全部蒸发为压力为  $101.325\text{kPa}$  的水蒸气, 则此过程的  $Q$  \_\_\_\_\_;  $\Delta H$  \_\_\_\_\_;  $\Delta S$  \_\_\_\_\_;  $\Delta G$  \_\_\_\_\_;  $\Delta U$  \_\_\_\_\_;  $W$  \_\_\_\_\_。(填入  $>0$ ,  $<0$ ,  $=0$ )。(3分)

6、反应  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_3} C$ , 设反应 1、3 为 1 级反应, 反应 2 为二级反应, 则

$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]^2$ ,  $-\frac{d[B]}{dt} =$  \_\_\_\_\_。(2分)

7、爆炸反应根据其产生的原因不同, 可分为\_\_\_\_\_爆炸和\_\_\_\_\_爆炸。(2分)

8、实验室中测液体的表面能力, 一般采用\_\_\_\_\_法。(2分)

9、液体里的气泡中的蒸气较同温下平面液体的蒸气压\_\_\_\_\_, 且气泡越小, 蒸气压越\_\_\_\_\_。(2分)

10、 $\text{CHCl}_3$  和  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  的双液系具有最高恒沸点, 恒沸混合物组成为  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

$21.5\%$ ,  $\text{CHCl}_3 78.5\%$ , 现有液态混合物组成为  $\text{CHCl}_3 18.5\%$ , 其余为丙酮, 当

其在一精馏塔中分馏时, 塔顶馏出物是\_\_\_\_\_, 塔尾为\_\_\_\_\_。(2分)

11、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  的水溶液, 此体系在常压下, 独立组份数为\_\_\_\_\_, 自由度数为\_\_\_\_\_, 该体系平衡共存时最大的相数为\_\_\_\_\_。(3分)

12、反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m$  为负值, 达平衡时, 若向体系加入惰性气体, 平衡将向\_\_\_\_\_移动; 加入氧气, 平衡将向\_\_\_\_\_移动; 升高温度, 平衡将向\_\_\_\_\_移动; 增加压力, 平衡将向\_\_\_\_\_移动。(4分)



## 四、简答题: (24 分)

1. 试分别提出系统发生下列状态变化时的  $\Delta U$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta G$  中何者必须为零:

(1) 任何封闭系统经历了一个循环过程;

(2) 在绝热密闭的刚性容器内进行的化学反应;

(3) 一定量理想气体的组成及温度都保持不变, 但体积和压力发生变化;

(4) 某液体由始态  $(T, p^*)$  变成同温、同压的饱和蒸气, 其中  $p^*$  为该液体在温度  $T$  时的饱和蒸气压;

(5) 任何封闭系统经任何绝热可逆过程到某一终态;

(6) 气体节流膨胀过程.

2. 简述 langmuir 吸附理论的基本假设及饱和吸附量  $\Gamma_m$  的意义. 如何测定  $\Gamma_m$ ? 测定  $\Gamma_m$  后在化学上有什么意义? (7 分)

3. 甲、乙、丙三个小孩共吃一支将要融化的冰棍. 三人约定:

(1) 各吃质量的三分之一. (2) 只准抿, 不准咬;

(3) 按年龄从小到大的顺序排先后.

结果  $\odot$  认为这支冰棍中没有糖; 甲则认为这冰棍非常甜; 丙觉得他们两人的说法都太绝对化. 问此三人中谁的年龄最大? 谁次之? 为什么? (7 分)

## 五、计算题: (共 49 分)

1. 带活塞气缸中有 10g  $He(g)$ , 起始状态为 127°C, 500kPa, 若在恒温下将施加在活塞上的环境压力突然加到 1000kPa, 求此压缩过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ . (已知  $M_{He} = 4.0026 g \cdot mol^{-1} = 4 g \cdot mol^{-1}$ ) (15 分)

2. 反应  $A + B = D$ , 速率表示  $k = 1.64 \times 10^{-3} mol^{-1} L s^{-1}$ , 设  $C_{A0} = C_{B0} = 0.1 mol L^{-1}$ , 求反应速率降至起始速率 1/4 的时间. (9 分)

3. 反应  $Na_2(g) = Na(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ , 速率表示  $k$  与温度  $T$  关系是:

$$\lg k = -\frac{25600}{4.576T} + 8.8 \quad (k \text{ 的单位 } 1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

求些反应的表观活化能  $E_a$  及指前因子  $A$ . (8 分)

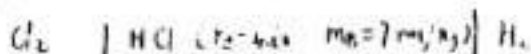
4. 反应  $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$  的机理是:





反应 (1) 为快速平衡, H 在反应中其浓度可以认为不随时间变化, 试导出的  $\frac{d[CH_4]}{dt}$  表示速率方程, 指出是几级反应及总反应表现活化能与各基元反应活化能之间二关系。 (8 分)

5. 25℃ 时 7 mol/kg 盐酸溶液中离子的平均活度系数为 4.66, 此溶液上方的  $HCl(g)$  分压为 46.39 Pa, 又知  $e^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = 1.359 V$  (氯电极的标准电极电势), 试求 25℃、101.325 kPa 下 2 mol  $HCl$  气体分解为  $H_2$ ,  $Cl_2$  二气体的解离常数。 (10 分)



$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) &= \frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT} \\ \Delta_r G_m^\circ &= -nFE^\circ \\ E^\circ &= E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{H^+/H_2} \\ E^\circ_{H^+/H_2} &= 0 \\ E^\circ &= E^\circ_{Cl_2/Cl^-} \\ \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) &= \frac{-nFE^\circ}{RT} \\ \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) &= \frac{-2 \times 96485 \text{ C/mol} \times 1.359 \text{ V}}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 298.15 \text{ K}} \\ \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) &= -10.07 \\ \frac{p_2}{p_1} &= e^{-10.07} = 4.66 \times 10^{-5} \end{aligned}$$