

湖南大学 2009 年招收攻读硕士学位研究生

## 入学考试命题专用纸

招生专业名称: 无机、有机、分析、物化和高分子专业考试科目代码: 818 考试科目名称: 物理化学(理科)

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、填空题(每空 1 分, 共 25 分)

1. 温度为  $T$ , 体积为  $V$  的容器中, 盛有 1 mol  $H_2$  与 1 mol  $N_2$ 。在  $T, V$  不变下, 再注入同温的  $O_2$  1 mol, 与原气体相比,  $H_2$  的分压 ( )。(填写增加、减小或不变)
2. 在一绝热刚性容器中进行某一化学反应, 该体系的热力学能变化为 ( )。
3. 在绝热条件下, 用大于气缸内的压力迅速推动活塞压缩气体, 此过程的熵变为 ( )。
4. 在一封闭的铝锅内装半锅水, 放在炉子上加热, 以水和蒸汽为体系, 则  $\Delta U$  ( ) 0。
5. 热力学基本方程  $dH = TdS + Vdp + \sum \mu_B dn_B$  的适用条件为: ( )。
6. 已知某可逆反应的  $(\partial \Delta_r H_m^\ominus / \partial T)_p = 0$ , 则当反应温度降低时其熵变  $\Delta_r S_m$  ( )。
7. 3 mol 冰在 273.15K, 101325Pa 下, 可逆相变成水, 已知冰的熔化热  $\Delta_{fus} H_m^\ominus = 6024 J \cdot mol^{-1}$ , 则过程的  $\Delta S$  应为 ( )。
8. 反应  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  是放热的, 当反应在某温度、压力下达平衡时, 若使平衡向右移动。则应采取的措施是: ( )。
9. 已知等温等压下化学反应:  $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$ , 则该反应的平衡条件若用化学势表示应为 ( )。
10. 25°C 时, 0.5 mol A 与 0.5 mol B 形成理想液态混合物, 则混合过程的  $\Delta S =$  ( )。
11. 二元溶液,  $x_A$  增大, 如果  $p_A$  增加, 那么  $(p_B/x_A)_T$  ( ) 0。
12. 在室温、 $p$  下,  $O_2$  比  $N_2$  在水中有较大的溶解度, 两者在水中的 Henry 系数分别为  $k(O_2)$  和  $k(N_2)$ , 则  $k(O_2)$  ( )  $k(N_2)$ 。
13. 若液体 A 与 B 混合形成非理想混合物, 产生正偏差, 则  $p_A$  ( )  $p_A^* x_A$ 。
14.  $CO_2$  的三相点为 216.15K,  $5.1 \times p^\ominus$ , 可见固体  $CO_2$  (干冰) 升华的压力范围是  $p$  ( )  $5.1 \times p^\ominus$ 。
15. 在  $H_2$  和石墨的体系中, 加一催化剂,  $H_2$  和石墨反应生成  $n$  种碳氢化合物, 此体系的独立组分数为 ( )。
16. 电解质溶液中离子迁移数 ( $t_i$ ) 与离子淌度 ( $U_i$ ) 成正比。当温度与溶液浓度一定时, 离子淌度是一定的, 则 25°C 时,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$  中  $\text{Na}^+$  的迁移数  $t_1$  与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$  溶液中  $\text{Na}^+$  的迁移数  $t_2$ ,  $t_1$  与  $t_2$  之间的关系为 ( )。
17. 电池  $\text{Pt} | H_2(p_1) | \text{HCl}(a_1) || \text{NaOH}(a_2) | H_2(p_2) | \text{Pt}$  的阴极反应是( ), 负极反应是 ( )。
18. 玻璃毛细管水面上的饱和蒸气压 ( ) 同温度下水平的水面上的饱和蒸气压。
19. 在恒温抽空的玻璃罩中封入两杯液面相同的糖水 (A) 和纯水 (B)。经历若干时间后, 两杯液面的高度将是 ( )。

20.  $T = 298\text{K}$ , 水 - 空气表面张力  $\gamma = 71.97 \times 10^{-4} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $(\partial\gamma/\partial T)_{p,A} = -1.57 \times 10^{-4} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 在  $T, p$  下可逆地增加  $60 \text{ m}^2$  表面, 对体系所作的功  $W = ( \quad )$ ,  $(\partial S/\partial A)_{T,p} = ( \quad )$ 。
21. 已知二级反应半衰期  $t_{1/2}$  为  $1/(k_2 C_0)$ , 则反应掉  $1/4$  所需时间  $t_{1/4}$  为( )。
22. 在新生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀中, 加入少量的稀  $\text{FeCl}_3$  溶液, 可使沉淀溶解, 这种现象是 ( )。
23.  $298\text{K}$  时, 苯蒸气在石墨上的吸附符合兰缪尔吸附等温式, 在苯蒸气压力为  $40 \text{ Pa}$  时, 覆盖度  $\theta = 0.5$ , 覆盖度为  $0.95$  时苯蒸气的平衡压力为 ( )。

二、单项选择填空题 (每小题 1 分, 共 25 分)

1. 在一个绝热良好、抽成真空的容器中, 灌满压力为  $101.325 \text{ Pa}$ , 温度为  $100^\circ\text{C}$  的纯水 (容器内无气体存在), 此时水的饱和蒸气压  $p^*(\text{H}_2\text{O})$  ( )  $101.325 \text{ kPa}$ 。  
(a) >; (b) <; (c) =; (d) 无法确定
2. 被绝热材料包围的房间内放有一电冰箱, 将电冰箱门打开的同时向冰箱供给电能而使其运行。室内的温度将 ( )。  
(a) 逐渐降低; (b) 逐渐升高; (c) 不变; (d) 无法确定
3. 在温度为  $T$  的标准状态下反应(1)  $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 、反应(2)  $2\text{A} \rightarrow \text{C}$  及反应(3)  $\text{C} \rightarrow 4\text{B}$  的标准摩尔反应焓分别为  $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$  及  $\Delta_r H_m^\ominus(3)$ 。  
它们之间的关系为  $\Delta_r H_m^\ominus(3) = ( \quad )$ 。  
(a)  $2\Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2)$ ; (b)  $\Delta_r H_m^\ominus(2) - 2\Delta_r H_m^\ominus(1)$ ;  
(c)  $\Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(1)$ ; (d)  $\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$
4. 在绝热、恒压和不做非体积功的条件下, 反应  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  过程的  $\Delta U$  ( )  
(a) > 0; (b) = 0; (c) < 0; (d) 无法确定
5. 一定量的某理想气体经过节流膨胀, 此过程的  $\Delta G$  ( )。  
(a) > 0; (b) = 0; (c) < 0; (d) 无法确定
6.  $2 \text{ mol}$  冰在  $273.15\text{K}$ 、 $101.325\text{kPa}$  下熔化为  $2 \text{ mol}$  的水。此过程的体积功  $W$  ( )。  
(a) > 0; (b) = 0; (c) < 0; (d) 无法确定
7. A 和 B 皆为理想气体, 当经历如下图所示的过程后, 则系统的  $\Delta H$  ( )。

A 100kPa, 0°C 10dm <sup>3</sup>	B 100kPa, 0°C 10dm <sup>3</sup>	除去隔板, 恒温 压缩混合	A + B 200kPa, 0°C 10dm <sup>3</sup>
---------------------------------------	---------------------------------------	------------------	---

- (a) > 0; (b) = 0; (c) < 0; (d) 不能确定
8. 在  $300\text{K}$  下, 一个抽空的容器中放入过量的  $\text{A}(\text{s})$ , 发生下列反应:  $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{s}) + 3\text{D}(\text{g})$  达到平衡时  $\text{D}(\text{g})$  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
9.  $445^\circ\text{C}$ , 反应  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = 11.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = ( \quad ) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。  
(a) 0; (b) 11.20; (c) -11.20; (d) 不能确定
10.  $903\text{K}$  时反应  $\text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -12.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在  $903\text{K}$  时, 反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$   $\Delta_r G_{m,2}^\ominus = ( \quad ) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
(a) -12.70; (b) 12.70; (c) -25.40; (d) 25.40
11. 在一定温度下,  $p_B^* > p_A^*$ , 由纯液态物质 A 和 B 形成理想液态混合物, 当气-液两相达到平衡

- 时, 气相组成  $y_B$  总是 ( ) 液相组成  $x_B$ 。  
 (a) >; (b) <; (c) =; (d) 正比于
- 12、在 101.325kPa 的大气压力下, 将蔗糖溶于纯水中所形成的稀溶液缓慢地降温时, 首先析出的为纯冰。相对于纯水而言糖水将会出现蒸气压 ( )。  
 (a) 升高; (b) 降低; (c) 不变; (d) 无一定变化规律
- 13、在一定压力下, 在 A、B 二组分的温度-组成图的最高(或最低)恒沸点处, 气-液两相组成的关系为  $y_B$ ( )  $x_B$ 。 $y_B$  和  $x_B$  分别为气、液两相组分 B 的摩尔分数。  
 (a) 大于; (b) 小于; (c) 等于; (d) 远远大于。
- 14、在一个真空容器中, 固态碘与其蒸气成平衡:  $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$  此平衡系统的组分数  $C=$  ( )。  
 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4
- 15、在一个抽空容器中放入足够多的水、 $CCl_4(l)$  及  $I_2(g)$ 。水和  $CCl_4$  共存时完全不互溶,  $I_2(g)$  可同时溶于水和  $CCl_4$  之中, 容器上部的气相中同时含有  $I_2(g)$ 、 $H_2O(g)$  及  $CCl_4(g)$ 。此平衡系统的自由度  $F=$  ( )。  
 (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3
- 16、在一定条件下, 强电解质 AB 的水溶液中只存在  $A^+$  和  $B^-$  两种离子 ( $H^+$ 、 $OH^-$  与它们相比较完全可忽略不计)。已知  $A^+$  与  $B^-$  运动的速率存在下列关系:  $u_+ = 1.5u_-$ 。则  $B^-$  的迁移数  $t_- =$  ( )。  
 (a) 0.40; (b) 0.50; (c) 0.60; (d) 0.70
- 17、在 300K、无限稀释的水溶液中, 极限摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$  最大的负离子是 ( )。  
 (a)  $Br^-$ ; (b)  $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ; (c)  $C_2H_5COO^-$ ; (d)  $OH^-$
- 18、在 25°C 时, 若要使电池  $Pt|H_2(g, p_1)|HCl \text{ 水溶液}|H_2(g, p_2)Pt$  的电动势  $E$  为正值, 则必须使 ( )。  
 (a)  $p_1 = p_2$ ; (b)  $p_1 > p_2$ ; (c)  $p_1 < p_2$ ; (d)  $p_1$  和  $p_2$  都可任意取值
- 19、已知 25°C 时电极反应  $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$  所对应电极的标准电极电势  $E^\ominus(Ba^{2+}|Ba) = -2.90V$ , 此电极反应过程的  $\Delta_r G_m^\ominus =$  ( )  $kJ \cdot mol^{-1}$ 。  
 (a) -559.61; (b) 559.61; (c) 279.81; (d) -279.81
- 20、在一定  $T$ 、 $p$  下, 当润湿角  $\theta$  ( ) 时, 液体对固体表面不能润湿。  
 (a)  $> 90^\circ$ ; (b)  $< 90^\circ$ ; (c) 趋近于  $0^\circ$ ; (d) 趋近于  $180^\circ$
- 21、在一定温度和大气压力下, 水中微小气泡内水的蒸气压力 ( ) 水的饱和蒸气压。  
 (a) >; (b) <; (c) =; (d) 可能大于也可能小于
- 22、绝大多数液态物质的表面张力  $\sigma_{g-l}$  都是随着温度  $T$  的升高而逐渐地 ( )。  
 (a) 变大; (b) 变小; (c) 趋于极大值; (d) 变化无常
- 23、在  $T$ 、 $V$  恒定的条件下, 基元反应  $A(g) + B(g) \rightarrow D(g)$ , 若初始浓度  $c_{A,0} \gg c_{B,0}$ , 即在反应过程中物质 A 大量过剩, 其反应掉的物质的量浓度与  $c_{A,0}$  相比较, 完全可以忽略不计。则此反应的级数  $n =$  ( )。  
 (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 0
- 24、在 25°C 的水溶液中, 分别发生下列反应:  
 (1)  $A \rightarrow C+D$ , 为一级反应, 半衰期为  $t_{1/2,A}$ 。  
 (2)  $2B \rightarrow L+M$ , 为二级反应, 半衰期为  $t_{1/2,B}$ 。  
 已知 A 和 B 的初始浓度之比  $c_{A,0}/c_{B,0} = 2$ , 反应系统中无其它反应发生。当反应 (1) 进行的时间  $t_1 = 2 t_{1/2,A}$ , 反应 (2) 进行的时间  $t_2 = 2 t_{1/2,B}$  时, 则 A、B 物质的量浓度  $c_A$  和  $c_B$  之间的关系为 ( )。  
 (a)  $c_A = c_B$ ; (b)  $c_A = 2c_B$ ; (c)  $4c_A = 3c_B$ ; (d)  $c_A = 1.5c_B$
- 25、在一定温度下, 在 4 个装有相同体积的  $As_2S_3$  溶胶的试管中, 分别加入  $c$  和  $V$  相同的下列不同的电解质溶液, 能够使  $As_2S_3$  溶胶最快发生聚沉的是 ( )。  
 (a)  $KCl$ ; (b)  $NaCl$ ; (c)  $ZnCl_2$ ; (d)  $AlCl_3$

三、简要回答问题（每小题 4 分，共 20 分）（要求：表述通顺精炼，回答问题准确。）

- 1、373.15K, 101.325 kPa 的水向真空蒸发成 373.15K, 101.325 kPa 的水蒸汽, 此过程的  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 。又  $W = p\Delta V$ , 且此过程  $W = 0$ , 所以上述过程  $\Delta H = \Delta U$ , 对吗? 为什么?
- 2、“理想稀溶液与理想混合物属于一个概念”, 这句话你以为如何?
- 3、试从吸附力、吸附分子层、吸附选择性以及吸附热这几方面来说明物理吸附和化学吸附的主要区别。(请列表简要回答)
- 4、为什么说反应的标准平衡常数仅是温度的函数?
- 5、克劳修斯不等式与熵的定义式有何区别? 二者各有什么意义?

四、某液相反应  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ , 其正逆反应均为一级反应, 已知 (20 分)

$$\lg(k_1/s^{-1}) = -2000/(T/K) + 4.0, \quad \lg K_c = 2000/(T/K) - 4.0$$

反应开始时  $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_{B,0} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。求:

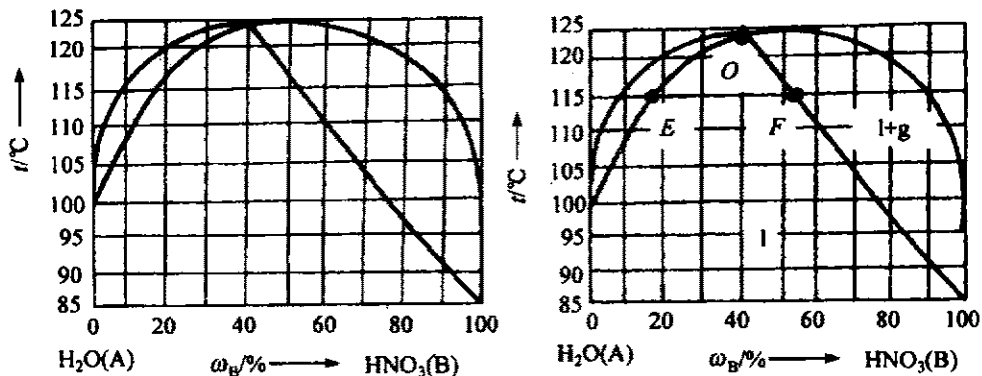
- (1) 逆反应的活化能;
- (2) 在 400 K 下, 反应经 10 s 时的 A, B 浓度;
- (3) 400 K 下, 反应达平衡时 A, B 的浓度。

五、反应  $3\text{CuCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与 T 的关系如下:

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -528858 - 52.34(T/K)\lg(T/K) + 438.2(T/K)$$

求 2000K 时, 此反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。(20 分)

六、在  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$  系统的温度—组成图中表示了具有最高恒沸点的  $\text{HNO}_3$  水溶液下的沸点与其组成的关系, 同时也表示出了在不同的沸点下, 气、液两相平衡的蒸气的组成。(20 分)



- (1) 求硝酸恒沸点溶液的沸点和组成;
- (2) 确定在 115 °C 时沸腾溶液的组成;
- (3) 确定由 ① 10 mol  $\text{HNO}_3$  和 40 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和 ② 30 mol  $\text{HNO}_3$  和 20 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  所组成的溶液中, 什么组分可以纯粹形式分离出来。

七、298.15 K 用 Pb 作电极材料来电解  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (离子平均活度系数  $\gamma_{\pm} = 0.265$ )。在电解过程某一时刻把阴极与另一摩尔甘汞电极接到电位计上, 测得电动势为 1.0685 V, 试求此时  $\text{H}_2$  在 Pb 电极上的超电势。已知摩尔甘汞电极的可逆电极电势为 0.2801 V。(20 分)