

江苏大学  
硕士研究生入学考试样题

科目代码： 858

A卷

科目名称 物理化学

满分：150分

注意：①认真阅读答题纸上的注意事项；②所有答案必须写在答题纸上，写在本试题纸或草稿纸上均无效；③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回！

一、选择题（本题共 20 分，其中每小题 2 分）

1. 某化学反应在 300K、100kPa 的条件下进行，放热 60000J，若在相同条件下通过可逆电池来完成，则吸热 6000J，该化学反应的 $\Delta S$  为 ( )  
A.  $-200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$       B.  $20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$   
C.  $-20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$       D.  $200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
2. 已知理想气体反应  $aA + bB = yY + zZ$  的 $\Delta v > 0$ ，则在等温、等压下向该反应中添加惰性组分，平衡将 ( )  
A. 向左移动      B. 不移动  
C. 向右移动      D. 无法确定
3. 25℃时电池反应  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  对应的电池标准电动势为  $E^\ominus_1$ ，则反应  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  所对应的电池的标准电动势  $E^\ominus_2$  是 ( )  
A.  $E^\ominus_2 = -2 E^\ominus_1$       B.  $E^\ominus_2 = 2 E^\ominus_1$   
C.  $E^\ominus_2 = E^\ominus_1$       D.  $E^\ominus_2 = -E^\ominus_1$
4. 一个基元反应，正反应的活化能是逆反应活化能的 2 倍，反应时吸热  $120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则正反应的活化能是 ( )  
A.  $240\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       B.  $120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
C.  $60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$       D.  $360\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5. 对催化剂叙述其中错误的是 ( )  
A. 催化剂不能改变平衡常数；

- B. 催化剂在反应前后其化学性质和物理性质都不改变;  
C. 催化剂的加入不能实现热力学上不可能进行的反应;  
D. 对正反应的优良催化剂同样作为逆反应的优良催化剂。

6. 一个玻璃毛细管分别插入  $25^{\circ}\text{C}$  和  $75^{\circ}\text{C}$  的水中，则毛细管中的水在两个不同温度水中上升的高度 ( )

A. 相同 B. 无法确定  
C.  $25^{\circ}\text{C}$  水中高于  $75^{\circ}\text{C}$  水中 D.  $75^{\circ}\text{C}$  水中高于  $25^{\circ}\text{C}$  水中

7. 在  $298\text{K}$  和  $101.325\text{kPa}$  条件下，水的化学势  $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l})$  和水蒸气的化学势  $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$  之间的关系是 ( )

A.  $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l}) > \mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$  B.  $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l}) < \mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$   
C.  $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = \mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$  D. 无法确定

8. 将固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  放入真空容器中，恒温到  $400\text{K}$ ， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  按下式分解并达到平衡： $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，系统的组分数 C 和自由度数 F 为 ( )

A.  $C=2, F=1$  B.  $C=2, F=2$   
C.  $C=1, F=0$  D.  $C=3, F=2$

9. 电解金属盐的水溶液时，在阴极上 ( )

A. 还原电势越正的粒子越容易析出；  
B. 还原电势与其超电势代数和越负的粒子越容易析出；  
C. 还原电势越负的粒子越容易析出；  
D. 还原电势与其超电势代数和越正的粒子越容易析出。

10. 电化学装置中常用饱和  $\text{KCl}$  溶液做盐桥是因为 ( )

A.  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的迁移数相近 B. 受温度影响较小  
C.  $\text{KCl}$  不易与其他物质反应 D.  $\text{KCl}$  是强电解质

二、简答题（本题共 40 分，其中每小题 8 分）

1. 自发过程与不可逆过程有什么不同？

2. “对于绝热过程有  $\Delta S \geq 0$ ”，那么由 A 态出发经过绝热可逆与绝热不可逆过程

都到达 B 态，这样同一状态 B 就有两个不同的熵值，熵就不是状态函数了”。显然，这一结论是错误的，错在何处？请用理想气体绝热膨胀过程阐述之。

3. A 与 B 构成的溶液对拉乌尔定律产生最大正偏差，已知一定温度下  $p_A^* > p_B^*$  试画出其 T-x-y 相图示意图，若想通过精馏得到纯 A 组分，对溶液组成有什么要求？

4. 液体加热时有时会产生过热现象，简述其原因并说明怎样防止液体产生过热现象。

5. 若反应物分子的能量高于产物分子的能量，则此反应就不需要活化能，这种说法对吗？

三、计算题：（本题共 90 分，其中每小题 10 分）

1. 1mol  $H_2O(l)$  在  $100^\circ C$ 、 $101.325kPa$  下变成同温同压下的  $H_2O(g)$ ，然后恒温可逆膨胀到  $4 \times 10^4 Pa$ ，求整个过程的 Q、W、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。已知水的蒸发焓为  $40.67 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

2. 一个带活塞（摩擦及质量都可忽略）的绝热气缸中有 1mol  $300K$ 、 $1MPa$  的理想气体，令其反抗恒定  $0.2MPa$  的外压膨胀至平衡，计算此过程的 Q、W、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

(已知:  $C_v.m = 12.471 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

3. 由 A 和 B 可以形成理想液态混合物，在  $85^\circ C$ 、 $101325Pa$  下，该混合物达到沸腾，试求刚开始沸腾时混合物的液相组成。已知 B 的正常沸点为  $80.10^\circ C$ ，摩尔气化焓为  $34.27 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $85^\circ C$  时，A 的饱和蒸汽压为  $46.00 kPa$ ，设饱和蒸汽为理想气体。

4. 液体 A 和 B 形成理想液态混合物，在某一温度下与其气相达到平衡，此时，测得气相的摩尔分数为  $y_A = 0.40$ ，而液相中  $x_A = 0.60$ ，蒸汽压为  $60.5 kPa$ ，求该温度下两纯液体的饱和蒸汽压。

5. 某气体反应  $A(g) == B(g) + C(g)$  在  $298.15K$  时的标准平衡常数  $K^\ominus = 1$ ，该反应为吸热反应，问：

(1) 在  $298.15K$  时其  $\Delta rGm^\ominus$  是多少？

(2) 在同样的标准态下，其 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是正，还是负？

(3) 在 313.15K 时的  $K^\ominus$  比 1 大，还是小？

(4) 在 313.15K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  是正，还是负？

6. 电 池  $Pb|PbCl_2(s)|KCl(l)|AgCl(s)|Ag$  在 25°C 时  $E^\ominus=0.4900V$ ，  
 $\partial E / \partial T = -1.86 \times 10^{-4} V/K$ 。

(1) 写出电极反应及电池反应；

(2) 计算该电池在 25°C 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$

7. 已知反应  $Fe^{2+} + Ag^+ = Ag + Fe^{3+}$  在 298K 时的平衡常数  $K^\ominus=3.215$ ，  
 $E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.77V$ 。

(1) 在 298K 标准态下，以上述正向反应组成原电池，写出电极反应，并计算  $E^\ominus(Ag^+/Ag)$ 。

(2) 若将  $c(Ag^+)$  降为  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，而其他条件不变，则上述反应组成的原电池的两电极能否发生变化，请写出此条件下的电极反应，计算电池的电动势和电池反应的  $\Delta_r G_m$ ，并写出电池符号。

(3) 对比 (1) 和 (2) 的结果，并用一句话归纳出结论。

8. 设某化合物分解反应为一级反应，若此化合物分解 30% 则算失效，今测得温度 323K、333K 时分解反应速率常数分别是  $7.08 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$  与  $1.7 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$ ，计算这个反应的活化能，并求温度为 298K 时此化合物有效期是多少？

9. 硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应，其速率常数可用下式表示：

$$\ln k = -\frac{7284.4}{T/K} + 27.383$$

时间以 min 为单位，浓度单位用  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  表示。

(1) 计算反应的活化能。

(2) 在 283K 时，若硝基异丙烷与碱的浓度均为  $0.008 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，求反应的半衰期。