

**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

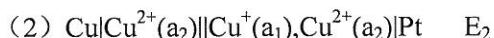
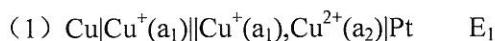
注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

**一、选择题: (20 分, 每题 2 分)**

1. 某化学反应在烧杯中进行, 放热 2000J, 若设计在电池中进行, 该系统做电功 800J, 若两过程的始终态相同, 而且不做非体积功, 在电池中进行反应的 Q(单位:J)为 ( )  
A. -1200      B. 1200  
C. -2800      D. 2800
2. 下列叙述中, 不具备可逆过程特征的是 ( )  
A. 过程的每一步都接近平衡态, 故进行得无限缓慢  
B. 沿原途径反方向进行时, 每一小步系统与环境均能复原  
C. 过程的初态与终态必定相同  
D. 过程中, 若做功则做最大功, 若耗功则耗最小功
3. 关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是 ( )  
A. 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零  
B. 溶液中每一种广度性质都有偏摩尔量, 而且都不等于其摩尔量  
C. 除偏摩尔吉布斯函数外, 其他偏摩尔量都不等于化学势  
D. 溶液中各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式
4. 从多孔硅胶的强烈吸水性能说明在多孔硅胶的吸水过程中, 自由水分子与吸附到硅胶表面的水分子比较, 两者化学势的高低为 ( )  
A. 前者高      B. 前者低  
C. 相等      D. 不可比较
5.  $N_2(g)$ 、 $O_2(g)$ 系统加入一种固体催化剂, 可生成几种气态氧化物, 则系统的组分数为 ( )  
A. 1      B. 2  
C. 3      D. 4

6. 将 20g  $\text{CaCO}_3(s)$  和 60g  $\text{CaCO}_3(s)$  分别放入抽真空、同容积的 a 容器和 b 容器中，且与同一温热源相接触，达到化学平衡时  $\text{CaCO}_3(s)$  部分分解为  $\text{CaO}(s)$  与  $\text{CO}(g)$ ，若忽略固体体积，则两容器中  $\text{CaCO}_3(s)$  的分解量为 ( )
- A. a 容器中的多      B. b 容器中的多  
C. 一样多      D. 不确定
7. 电解金属盐溶液时，在阴极上 ( )
- A. 还原电势越正的金属离子越容易析出  
B. 还原电势与超电势之和越正的金属离子越容易析出  
C. 还原电势越负的金属离子越容易析出  
D. 还原电势与超电势之和越负的金属离子越容易析出
8. 某一反应只有一种反应物，其转化率达到 75% 的时间是转化率达到 50% 的时间的两倍，反应转化率达到 64% 的时间是转化率达到 x 的时间的两倍，则 x 为 ( )
- A. 32%      B. 36%  
C. 40%      D. 60%
9. 某平行反应含有主、副两个反应，主反应的产物为 Y，活化能为  $E_1$ ；副反应的产物为 Z，活化能为  $E_2$ ，且  $E_1 > E_2$ ，则升高温度 ( )
- A. 对生成 Y 有利      B. 对生成 Z 有利  
C. 无影响      D. 无法确定
10. 在一支干净的粗细均匀的 U 形玻璃毛细管中注入一滴纯水，两侧液柱的高度相同，然后用微量注射器从右侧注入少许正丁醇水溶液，两侧液柱的高度将是 ( )
- A. 相同      B. 左侧高于右侧  
C. 右侧高于左侧      D. 不能确定
- 二、简答题 (40 分，每题 8 分)
1. -3°C、101.325kPa 下，1mol 过冷水凝结成同样条件下的冰，则系统、环境及总熵变的正负号怎样？
2. 35°C 时，纯丙酮的蒸汽压力为 43.063kPa。今测得氯仿的摩尔分数为 0.3 的氯仿-丙酮溶液上，丙酮的蒸汽分压力为 26.77kPa，问此混合物是否为理想液态混合物？为什么？
3. 某固体吸附剂，25°C 下吸附气体 A 达到覆盖度  $\theta=0.5$  时，对应的平衡压力  $p_A=10\text{kPa}$ ；但吸附气体 B 达到覆盖度  $\theta=0.5$  时，对应的平衡压力  $p_B=40\text{kPa}$ 。假设均为单分子层吸附，求 25°C 下两种气体在该吸附剂上的吸附系数之比 ( $k_A/k_B$ )。哪种气体在该吸附剂上吸附能力强？

4. 若将反应  $\text{Cu}^{2+}(a_2) + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+(a_1)$  设计成如下两个电池：



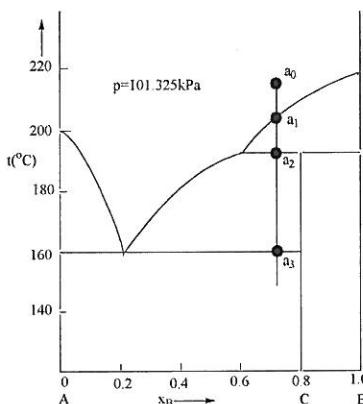
则两个电池电动势有何关系？并解释原因。

5. 下图为二组分凝聚系统平衡相图。

(1) 定性绘出  $a_0$  点对应混合物降温过程的冷却曲线，并标出在  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  点系统相态发生的变化。

(2) 今由 3molA 和 7molB 组成系统，根据  $T-x_B$  图，列表填出系统在 220°C、180°C、140°C 时系统的平衡相态及自由度数。

(3) 估算混合系统冷却时最多可以得到多少纯固体 C。



三、计算题（90 分，每题 10 分）

1.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  的正常沸点为 308K，标准摩尔气化焓  $\Delta_f^\text{g}H_m^\ominus(308\text{K})=25.104\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，将下图左边系统置于 308K 热源中，设在等容下变为右边的混合理想气体。

0.1mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (l)
0.3957mol, $\text{N}_2$ (g)
308K, $p^\ominus$ , 10 dm <sup>3</sup>

$\rightarrow$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 与 $\text{N}_2$ 的理想气体混合物 308K, 10 dm <sup>3</sup>

(1) 求算系统的  $\Delta S$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta H$

(2) 用熵增原理判断系统能否经等温等容过程由始态变到终态？能用赫姆霍斯函数或吉布斯函数减少原理来判断吗？

2. 2mol 单原子理想气体由 300K、100kPa 的始态，经等温可逆膨胀至终态压力为 50kPa，求该过程的 Q、W、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$

3. 已知某物质 B 在液体和固体状态的饱和蒸汽压  $p(l)$  及  $p(s)$  与温度的关系式分别为：

$$\ln \frac{p(l)}{Pa} = -\frac{2013}{T/K} + 22.405$$

$$\ln \frac{p(s)}{Pa} = -\frac{3133}{T/K} + 27.650$$

计算下述过程的 $\Delta G$ : B (s, 1mol, 300kPa, 200K)  $\rightarrow$  B (1, 1mol, 300kPa, 200K), 并判断在200K、300kPa下物质B在液态能否稳定存在。

4. 液体A和液体B形成理想液态混合物, 在某温度下, A和B的饱和蒸汽压分别为 $0.4p^\ominus$ 和 $1.2p^\ominus$ 。现将一个含有A为0.4摩尔分数的蒸汽置于一个带有活塞的气缸内, 恒温下缓慢压缩。计算:

(1) 当液体开始凝聚出来时的蒸汽总压。

(2) 该溶液在正常沸点时的组成。

5. 已知反应 A  $\rightarrow$  B, 在一定温度范围内,

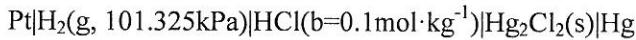
$$\lg(k/\text{min}^{-1}) = -\frac{4000}{T/K} + 7.0$$

(1) 求此温度范围内反应的活化能;

(2) 当反应时间为30秒时, 反应物消耗掉50%, 问反应温度是多少?

(3) 若某一反应温度条件下, 上述反应可视为可逆反应, A  $\rightleftharpoons$  B, 正、逆反应均为一级反应,  $k_1=10^{-2}\text{min}^{-1}$ , 标准平衡常数  $K^\ominus=4$ , 反应开始只有A,  $c_{A,0}=0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 计算反应时间为30分钟时, 产物B的浓度 $c_B$ 。

6. 有如下电池:



其电动势E与温度T的关系为:

$$E/V = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}(T/K) - 2.9 \times 10^{-6}(T/K)^2$$

(1) 写出电极反应、电池反应。

(2) 计算25°C下该反应的 $\Delta rG_m$ 、 $\Delta rSm$ 、 $\Delta rHm$ 及电池恒温可逆放电时的 $Q_{r,m}$ 。

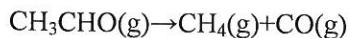
7. 已知反应  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$  在298K时的平衡常数  $K^\ominus=3.215$ ,  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ 。

(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 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 。

(2) 若将 $c(\text{Ag}^+)$ 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 $\Delta rG_m$ , 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. 乙醛 (A) 蒸汽的热分解反应为二级反应:



在 518°C 下在一定容积中开始仅有乙醛蒸汽，且其初始压力  $p_{A,0}=53.329\text{kPa}$ ，现测得 100s 后系统总压  $p=66.661\text{kPa}$ 。请计算：

(1) 518°C 时气态乙醛分解反应的速率常数。

(2) 实验测得 537°C 时的速率常数是 518°C 时的 2 倍，求该分解反应的活化能。

9. 反应  $\text{A} \rightarrow \text{B}+\text{D}$ ，已知 800°C 时速率常数  $k=3.43\text{s}^{-1}$ 。

(1) 确定反应的反应级数。

(2) 计算 800°C 时 A 转化掉 75% 所需时间。

(3) 计算 800°C 时 A 的半衰期。

(4) 若在 900°C 时，反应的速率常数  $k=9.78\text{s}^{-1}$ ，求该反应的活化能。