

2020 年硕士研究生招生考试（初试）试题

科目代码：808

科目名称：物理化学 II

- 说明：1. 本试题为招生单位自命题科目。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在本试题单上的一律无效。
3. 考生答题时不必抄题，但必须写明题号。
4. 本试题共计 六 大题，满分 150 分。

【本试题共计 5 页，此为第 1 页】

一、单项选择题（每题 2 分，共 30 分）

- 热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$ 只适用于（ ）。
A. 单纯状态变化 B. 相变化
C. 化学变化 D. 封闭系统的任何变化
- 理想气体绝热真空膨胀过程，下列热力学函数变化正确的是（ ）。
A. $dS=0, dA=0$ B. $dH=0, dU=0$
C. $dG=0, dH=0$ D. $dU=0, dG=0$
- 下述说法正确的是（ ）。
A. 水的生成焓即是氧气的燃烧焓 B. 水蒸汽的生成焓即是氧气的燃烧焓
C. 水的生成焓即是氢气的燃烧焓 D. 水蒸汽的生成焓即是氢气的燃烧焓
- 下述过程，体系的 ΔG 为零的是（ ）。
A. 理想气体的等温膨胀 B. 孤立体系的任意过程
C. 在 100°C 、 101325Pa 下 1mol 水蒸发成水蒸汽 D. 绝热可逆过程
- 在 298K 、标准大气压下，两瓶含萘的苯溶液，第一瓶为 2dm^3 （溶有 0.5mol 萘），第二瓶为 1dm^3 （溶有 0.25mol 萘），若以 μ_1 和 μ_2 分别表示两瓶中萘的化学势，则有（ ）。
A. $\mu_1 = 10\mu_2$ B. $\mu_1 = 2\mu_2$ C. $\mu_1 = 1/2\mu_2$ D. $\mu_1 = \mu_2$
- 苯和甲苯在恒温恒压条件下混合形成理想液体混合物，下列热力学函数变正确的是（ ）。
A. $\Delta_{\text{mix}}S > 0; \Delta_{\text{mix}}G < 0$ B. $\Delta_{\text{mix}}V > 0; \Delta_{\text{mix}}G = 0$
C. $\Delta_{\text{mix}}H = 0; \Delta_{\text{mix}}G = 0$ D. $\Delta_{\text{mix}}V = 0; \Delta_{\text{mix}}H > 0$

考试科目代码: 808 考试科目名称: 物理化学 II

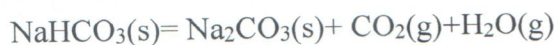
7. 在刚性的密闭容器中, 有下列理想气体反应达到平衡 $A(g) + 2 B(g) \rightleftharpoons C(g)$, 若在恒温下加入一定惰性气体, 则平衡将 ()。

- A. 向右移动 B. 向左移动 C. 不移动 D. 无法确定

8. 已知温度为 T 时反应: $H_2O(g) = H_2(g) + 1/2 O_2(g)$ 的平衡常数为 K_1 和反应: $CO(g) + 1/2 O_2(g) = CO_2(g)$ 的平衡常数为 K_2 , 则反应 $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ 的平衡常数 K 为 ()。

- A. $K = K_1 + K_2$ B. $K = K_1 \times K_2$
C. $K = K_1 / K_2$ D. $K = K_2 / K_1$

9. 将过量的 $NaHCO_3(s)$ 放入真空密封容器中, 在 $50^\circ C$ 下, $NaHCO_3$ 按下式进行分解:



系统达到平衡后, 则其组分数、自由度数为()。

- A. 3, 2 B. 3, 1 C. 2, 0 D. 2, 1

10. A-B 液体混合物在 $p-x$ 相图上出现最高点, 则该混合物对拉乌尔定律产生 ()。

- A. 正偏差 B. 负偏差 C. 无偏差 D. 无规则

11. $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液的质量摩尔浓度为 b , 用 b 表示溶液的离子强度 $I =$ ()。

- A. $3b$ B. $6b$ C. $30b$ D. $15b$

12. 某化学反应在 $300K$, $101.325kPa$ 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 ΔS 为()。

- A. $-200J \cdot K^{-1}$ B. $200J \cdot K^{-1}$ C. $-20J \cdot K^{-1}$ D. $20J \cdot K^{-1}$

13. 对于反应 $A \rightarrow C + D$, 如果 A 的起始浓度减小或增加一倍, 其半衰期均不发生变化, 则反应的级数为()。

- A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 三级

14. 质量作用定律适用于()。

- A. 对峙反应 B. 平行反应 C. 基元反应 D. 连串反应

15. 温度对反应速率的影响很大, 温度变化主要改变 ()。

- A. 活化能 B. 速率常数
C. 物质浓度或分压 D. 指前因子

考试科目代码: 808 考试科目名称: 物理化学 II

二、填空题 (每空 1.5 分, 共 30 分)

- 热力学基本公式中 $dH=$ _____ ; $dG=$ _____。
- ΔA 作为系统变化方向及限度判据的条件是_____、_____及_____。
- 纯水的凝固点为 T_f^* , 沸点为 T_b^* , 食盐稀溶液的凝固点为 T_f , 沸点为 T_b 则 T_f^* _____ T_f , T_b^* _____ T_b (填“大于”或“小于”或“等于”)。
- 20°C 时, $H_2+D_2=2HD$, 平衡常数 $K_1^\ominus=3.27$;
 $H_2O+D_2O=2HDO$, 平衡常数 $K_2^\ominus=3.18$;
 $H_2O+HD=HDO+H_2$, 平衡常数 $K_3^\ominus=3.40$;
 求 20°C 时, 反应 $H_2O+D_2=D_2O+H_2$ 的平衡常数 $K^\ominus=$ _____ ; $\Delta G^\ominus=$ _____ ;
- 在 298K, 101.325kPa 下, 将 5 mol 苯和 5 mol 甲苯混合形成理想液体混合物, 该过程的 $\Delta_{mix}V$ _____ 0, $\Delta_{mix}H$ _____ 0, $\Delta_{mix}S$ _____ 0, $\Delta_{mix}G$ _____ 0 (填“大于”或“小于”或“等于”)。
- 100°C, $NH_4Cl(s)$ 部分分解为 $NH_3(g)$ 和 $HCl(g)$ 达平衡 $[NH_4Cl(s)=NH_3(g)+HCl(g)]$, 该系统此时的相数 $P=$ _____, 独立组分数 $C=$ _____ 和自由度 $F=$ _____。
- 已知 $Cu^{2+}|Cu, E^\ominus=0.52 V$ vs. RHE; 在标准反应状态下, 可知 Cu^{2+} 还原成 Cu 单质反应的 $\Delta_r G^\ominus=$ _____ kJ/mol。
- 对于基元反应 $2A+B=C$, 该反应的反应分子数为_____, 反应的级数_____。速率方程式可写为_____。

三、判断题 (每小题 2 分, 共 20 分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

- 理想气体与实际气体之间最本质的区别是理想气体分子间极强的相互作用。()
- 根据化学势判据可知化学势决定着电解质溶液中离子传递的方向。()
- 卡诺热机在科技飞速发展的今天依然无法成功制备。()
- 纯水的相图告诉我们水的三相点和冰点不同。()
- 以标准氢电极为参考电极得到的电极电势又称为氧化电势。()
- 实际气体的状态方程 $pV=ZnRT$ 中 Z 的数值不可能大于 1。()
- 离子的摩尔电导率是离子的本身特性。()
- 节流过程不改变系统的焓值。()

考试科目代码: 808 考试科目名称: 物理化学 II

9. 等温等压条件下配置理想溶液的过程不改变系统的焓值。 ()
10. 一级化学反应的速率常数的单位是 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 。 ()

四、计算题 (共 48 分)

1. (15 分) 4mol 单原子理想气体从始态 750K, 150kPa 先等容冷却使得压力降低到 50kPa, 再等温可逆压缩到 100 kPa。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

2. (9 分) $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 分解反应为: $2\text{NaHCO}_3(\text{s})=\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})+\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})$ 。有关数据如下:

物质	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta$ (298K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-947.4	-1131	-241.8	-393.5
S_m^θ (298K) / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	102.0	136.0	189.0	214.0

已知在 298K~373K 之间, $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 及 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 均可近似视为与 T 无关。

求 100kPa、371.0K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\theta, K^\theta$ 。

3. (12 分) 25°C 时, 实验测得电池 $\text{Pb}|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{H}_2(\text{g}, p^\theta)|\text{Pt}$ 的电动

势为 0.1705V。已知 25°C 时, $\Delta_f G_m^\theta(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{水溶液}) = \Delta_f G_m^\theta(\text{SO}_4^{2-}, \text{水溶液}) = -744.53$

kJ/mol , $\Delta_f G_m^\theta(\text{PbSO}_4, \text{s}) = -813.0 \text{ kJ/mol}$ 。

(1) 写出电池反应和电极反应。

(2) 求 25°C 时 $E^\theta[\text{SO}_4^{2-}|\text{PbSO}_4|\text{Pb}]$ 。

4. (12 分) 65°C 时 N_2O_5 气相分解(一级反应)的速率常数为 0.292 min^{-1} , 活化能为 103.3 kJ/mol , 求 80°C 时的 k 和 $t_{1/2}$ 。

考试科目代码：808 考试科目名称：物理化学 II

五、简答题（每题 5 分，共 10 分）

1. 请简述理想稀溶液的定义及其依数性中的一个性质。
2. 由热力学原理说明，自同一始态出发经过绝热可逆过程与绝热不可逆过程不可能达到同一末态。

六、相图分析（12 分）

已知两组分固态不互溶系统的相图如下，请根据相图：

- (1) 指出 I 至 IV 相区的平衡相组成及自由度。
- (2) 指明相图中的三相线和平衡相组成。
- (3) 绘制出物系点 b、c 和 d 的步冷曲线。

