

## 2021 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 7 页，此为第 1 页】

---

### 一、选择题（每题 2 分，共 40 分）

1. 真实气体在（ ）情况下可当做理想气体处理。  
A. 高温高压    B. 低温高压    C. 高温低压    D. 低温低压
2. 下列表述哪个不是自发过程的特征（ ）。  
A. 自发过程是单向朝着平衡的    B. 自发过程都能做功  
C. 自发过程都是不可逆过程    D. 自发过程都是可逆过程
3. 关于热和功的转化，下列表述正确的是（ ）。  
A. 热不能转化为功    B. 功可以不需要外界帮助全部转换为热  
C. 热可以不需要外界能量全部转换为功  
D. 功与热的转化是等价的
4. 以下哪个过程与卡诺循环无关（ ）。  
A. 理想气体的等温可逆压缩    B. 理想气体的绝热可逆压缩  
C. 理想气体的绝热可逆膨胀    D. 理想气体的不可逆膨胀
5. 理想气体的等温膨胀过程，下列答案错误的是（ ）。

- A.  $\Delta H = \Delta U$    B.  $\Delta A < 0$    C.  $\Delta S > 0$    D. 热容等于 0
6. 熵增加原理表述的  $\Delta S_{\text{系统}} > 0$ , 则系统中的过程自发进行, 那么系统是 ( )。
- A. 封闭系统   B. 敞开系统   C. 孤立系统   D. 非隔离系统
7. 恒温恒压下不做非体积功条件下, 过程自发进行的条件是 ( )。
- A.  $\Delta H < 0$   $\Delta S < 0$    B.  $\Delta H > 0$   $\Delta S = 0$   
C.  $\Delta H < 0$   $\Delta S > 0$    D.  $\Delta H > 0$   $\Delta S < 0$
8. 热力学基本关系式  $dU = TdS - PdV$  的前提条件中不需要的是 ( )。
- A. 不做非体积功的封闭系统   B. 双变量系统  
C. 可逆过程   D. 若存在相变则需要达到相平衡
9. 下列化学势的公式中, 不正确的是 ( )
- A.  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} = \mu_B$    B.  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_{B,m}$   
C.  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_{B,m}$    D.  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}$
10. 沸点升高, 说明在溶剂中加入挥发性溶质后, 该溶剂的化学势与加入前比较会 ( )
- A. 升高   B. 不变   C. 降低   D. 无法确定
11. 相图上物系点处于 ( ) 时系统内只有一相。
- A. 恒沸点   B. 熔点   C. 临界点   D. 低共融点
12. 将  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  置于抽真空容器中, 加热到 597K 使其分解,  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  达到平衡时系统总压力为 100kPa, 则标准平衡常数  $K^\circ$  为 ( )。
- A. 0.5   B. 0.025   C. 0.05   D. 0.25

13. 在 298K 时, 某化学反应的标准 Gibbs 自由能变化的变化值  $\Delta_r G_m^\ominus < 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则反应对应的标准平衡常数  $K^\ominus$  将 ( )
- A. = 0      B. < 0      C.  $0 < K^\ominus < 1$       D. > 1
14. 下列电池中, 电动势 E 与 Cl<sup>-</sup> 的浓度无关的是 ( )
- A.  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{Pt}$
- B.  $\text{Ag} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{Pt}$
- C.  $\text{Ag} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$
- D.  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$
15. 系统经历一个不可逆过程, 值一定大于零的是 ( )。
- A.  $\Delta U$       B.  $\Delta H$       C.  $\Delta S_{\text{隔离}}$       D.  $\Delta G$
16. 在一定温度范围内, 某化学反应的  $\Delta_r H_m$  与温度无关, 那么该反应的  $\Delta_r S_m$  随温度升高而 ( )。
- A. 升高      B. 降低      C. 不变      D. 可能升高也可能降低
17. 偏摩尔量集合公式  $X = \sum_B n_B X_B$  的适用条件是 ( )。
- A. 等温, 等容过程      B. 等温过程
- C. 等压过程      D. 等温, 等压过程
18. 对于化学反应, 温度升高时, 下面说法正确的是 ( )。
- A. 活化能明显降低      B. 平衡常数变大
- C. 正、逆反应的速率系数成比例变化      D. 反应到达平衡的时间变短
19. 将两个活化能不同的反应在同一升温区间内升温, 若  $E_{a,1} > E_{a,2}$ , 则速率系数

随温度变化的关系为 ( )。

- A.  $\frac{d \ln k_1}{dT} > \frac{d \ln k_2}{dT}$     B.  $\frac{d \ln k_1}{dT} < \frac{d \ln k_2}{dT}$     C.  $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT}$     D. 无法确定

20. 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. 反应物的量    D. 指前因子

## 二、填空题 (每题 2 分, 共 30 分)

1. 真实气体液化过程的难易程度与温度和压力有关, 其中临界压力是液体的最\_\_\_\_\_饱和蒸气压。
2. 热力学第二定律中的亥姆霍兹函数 ( $A$ ) 判据适用于在\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_条件下的\_\_\_\_\_系统。
3. 焦耳定律的内容是理想气体的热力学能 ( $U$ ) 只是\_\_\_\_\_的函数。
4. 热力学的研究内容是热力学过程的\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_, 而不管过程的速度问题。
5. 系统的\_\_\_\_\_才有相应的偏摩尔量, 偏摩尔量为系统的\_\_\_\_\_性质。
6. 温度升高, 系统的化学势\_\_\_\_\_, 压力增大, 系统的化学势\_\_\_\_\_。
7. 系统的组分数  $K$  和物种数  $S$ , 独立化学反应个数  $R$ , 及浓度限制条件  $R'$  间的关系的表达式为\_\_\_\_\_。
8. 化学反应的等温方程式的表达式为: \_\_\_\_\_。
9. 电解液的极限摩尔电导率与离子的极限摩尔电导率间的关系是\_\_\_\_\_。
10. 电化学系统中引入盐桥是为了消除\_\_\_\_\_对电动势的干扰。
11. 在各种甘汞电极中\_\_\_\_\_是最常用的参比电极。
12. 零级反应中反应物 (或产物) 的浓度与\_\_\_\_\_成线性关系, 速率常数  $k$  的单位是\_\_\_\_\_, 半衰期与反应物的初始浓度成\_\_\_\_\_关系。

13. 一级反应的动力学特征包括\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, 和\_\_\_\_\_。
14. 反应分子数是只有\_\_\_\_\_反应特有的概念。
15. 反应物初始浓度相等的二级反应的\_\_\_与反应时间  $t$  呈直线关系, 该直线斜率为反应速率常数  $k$ 。

### 三、判断题 (每题 1 分, 共 10 分)

1. 热力学的主要研究对象是大量粒子组成的宏观体系。( )
2. 理想气体分子间相互作用是个定值, 具体数值需根据体系确定。( )
3. 热力学标准状态是指体系的温度恒定为 0 K。( )
4. 通常要使气体液化可采用降压和升温的方式, 也可两者结合。( )
5. 系统的热力学性质分为很多种, 其中  $A$  和  $T$  是非容量性质。( )
6. 对确定的稀溶液, 溶质 B 的化学势会随着溶液的温度升高而升高。( )
7. 电化学电极命名时阳极对应正极, 阴极对应负极 ( )
8. 一级反应的半衰期和反应物的初始浓度无关。( )
9. 理想液态混合物的溶剂和溶质分别满足亨利定律和拉乌尔定律。( )
10. 复杂反应是指由两个或两个以上基元反应组成的化学反应。( )

### 四、计算题 (共 42 分)

1. 3mol 双原子理想气体从始态 100kPa、75dm<sup>3</sup> 先恒温可逆压缩使体积缩小至 50 dm<sup>3</sup>, 再恒压加热至 100 dm<sup>3</sup>。求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及  $\Delta S$ 。(本题 12 分)
2. 在 994K, 使纯氢气慢慢地通过过量的 CoO (s), 则氧化物部分地被还原为

Co (s)。出来的平衡气体中的氢的体积分数  $\varphi(\text{H}_2) = 2.5\%$ 。同一温度下, 若用 CO 还原 CoO(s), 平衡后气体中一氧化碳的体积分数  $\varphi(\text{CO}) = 1.92\%$ 。求相等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在 994K, 通过适当催化剂进行反应, 其平衡转化率为多少? (本题 10 分)

3. 应用德拜-休克尔极限公式计算 25°C 时  $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{CaCl}_2$  溶液中的  $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\gamma(\text{Cl}^-)$  和  $\gamma_{\pm}$ 。(本题 10 分)

4. 某二级反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , 两种反应物的初始浓度皆为  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 经 10min 后反应掉 25%, 求  $k$ 。(本题 10 分)

### 五、简答题 (每题 5 分, 共 10 分)

1. 请简述可逆过程定义和特点。
2. 简述偏摩尔 Gibbs 函数的表达式和物理意义。

### 六、相图题 (18 分)

某 A-B 两组分凝聚系统相图如下, 其中 C 为不稳定化合物。

1. 请标出图中各相区的稳定相和自由度数。(8 分)
2. 请指出图中的三相线及平衡关系。(6 分)
3. 绘出图中物系点为  $a$  的样品的冷却曲线, 并注明相变化。(4 分)

