

2022 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. 本试题共计五大题，满分 150 分。

【本试题共计 5 页，此为第 1 页】

一、单项选择题（每小题 2 分，共 40 分）

1. 下列函数属于状态函数的是()。

A. U 、 S 、 μ 、 C

B. G 、 A 、 Q 、 p

C. U 、 H 、 T 、 S

D. T 、 m 、 η 、 W

2. 有一容器四壁导热，上部有一可移动的活塞，在该容器中同时放入锌粒和盐酸，发生化学反应后活塞将上移一定距离，以锌粒和盐酸为系统，则()。

A. $Q < 0$, $W < 0$, $\Delta U < 0$

B. $Q < 0$, $W = 0$, $\Delta U > 0$

C. $Q = 0$, $W < 0$, $\Delta U < 0$

D. $Q = 0$, $W < 0$, $\Delta U = 0$

3. 气相反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热反应，当反应达到平衡时，可采用下列() 条件使平衡向右移动。

A. 降低温度和降低压力

B. 升高温度和增大压力

C. 升高温度和降低压力

D. 降低温度和增大压力

4. 稀溶液的沸点比纯溶剂高，说明在溶剂中加入非挥发性溶质后，该溶剂的化学势与加入前比较将()。

A. 升高

B. 不变

C. 降低

D. 无法确定

5. 下列物质中，标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为零的是()。

A. C(石墨)

B. $\text{O}_3(\text{g})$

C. $\text{CO}(\text{g})$

D. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

6. 1mol 理想气体在绝热条件下，经恒外压压缩至稳定，此变化中系统和环境的熵变为()。

A. $\Delta S_{\text{系统}} > 0$, $\Delta S_{\text{环境}} > 0$

B. $\Delta S_{\text{系统}} < 0$, $\Delta S_{\text{环境}} < 0$

C. $\Delta S_{\text{系统}} > 0$, $\Delta S_{\text{环境}} = 0$ D. $\Delta S_{\text{系统}} < 0$, $\Delta S_{\text{环境}} = 0$

7. 热力学第三定律可以表述为 ()。

- A. 在 0 K 时, 纯物质任何晶体的熵等于零
 B. 在 0 K 时, 纯物质任何完整晶体的熵等于零
 C. 在 0 °C 时, 纯物质任何晶体的熵等于零
 D. 在 0 °C 时, 纯物质任何完整晶体的熵等于零

8. 石墨 (C) 和金刚石 (C) 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-395.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则金刚石 (C) 的标准摩尔生成焓为 () $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- A. -393.4 B. 1.9 C. 0 D. -395.3

9. 液体 E 和 F 形成完全互溶二组分系统, 该二组分的蒸气压对拉乌尔定律发生很大的正偏差, 在精馏塔中精馏时, 塔釜(底)得到的是 ()。

- A. 恒沸混合物 B. 纯 E C. 纯 F D. 纯 E 或纯 F

10. 某真实气体的压缩因子 $Z > 1$, 则表示该气体比理想气体 ()。

- A. 难液化 B. 易液化 C. 难被压缩 D. 易被压缩

11. 298K 时, 要使下列电池成为自发电池, $\text{Na(Hg)}(a_1) | \text{Na}^+(\text{aq}) | \text{Na(Hg)}(a_2)$ 则必须使两个活度关系为 ()。

- A. a_1 和 a_2 可取任意值 B. $a_1 = a_2$ C. $a_1 < a_2$ D. $a_1 > a_2$

12. 稀溶液中, 下列离子的电导率最大的是 ()。

- A. K^+ B. Mg^{2+} C. OH^- D. Cl^-

13. 某化学反应为 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, 实验测定得到其速率系数 $k = 0.36 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应的级数为 ()。

- A. 零级反应 B. 一级反应 C. 二级反应 D. 三级反应

14. 由水 (1) 与乙醇 (2) 组成的二组分溶液, 下列各偏导数中是偏摩尔量的有 ()。

- A. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S,p,n_1}$ B. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$ C. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{T,V,n_1}$ D. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S,V,n_1}$

15. 二组分理想液态混合物的蒸气总压 ()。

- A. 与溶液的组成无关 B. 小于任一纯组分的蒸气压
 C. 大于任一纯组分的蒸气压 D. 介于两个纯组分的蒸气压之间

16. KNO_3 溶液的质量摩尔浓度为 $2b$, KNO_3 的活度 a 为 ()。

- A. $(b/b^\ominus)^2 \gamma_{\pm}^2$ B. $2(b/b^\ominus)^2 \gamma_{\pm}^2$ C. $4(b/b^\ominus)^2 \gamma_{\pm}^2$ D. $8(b/b^\ominus)^4 \gamma_{\pm}^4$

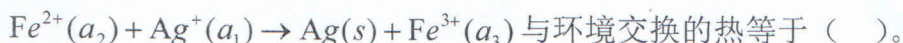
17. 零级反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的半衰期 $t_{1/2}$ 与 A 的起始浓度 c_0 及速率常数 k 的关系是 ()。

- A. $t_{1/2} = 2kc_0$ B. $t_{1/2} = c_0/2k$ C. $t_{1/2} = 2k/c_0$ D. $t_{1/2} = 1/2kc_0$

18. 在温度 323K, 压力 100kPa 下, 液态水和固态水的化学势 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$ 的关系是 ()。

- A. $\mu(l) > \mu(s)$ B. $\mu(l) = \mu(s)$ C. $\mu(l) < \mu(s)$ D. 无法确定

19. 一可逆原电池, 其中进行下述反应



- A. $T\Delta S$ B. ΔH C. 零 D. $-zFE$

20. 某基元反应为 $3\text{A} \rightarrow \text{P}$, 该反应的分子数为 () 及反应的级数为 ()。

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

二、填空题 (每小题 2 分, 共 20 分)

- 热力学系统必须同时实现_____平衡、_____平衡、_____平衡和_____平衡, 才能达到热力学平衡。
- 纯液体向真空蒸发为气体时, 该过程 ΔU _____ 0, ΔG _____ ΔH (填 “<、=或>”)
- 吉布斯函数的判据公式 $\Delta G < 0$ 使用条件是: _____, _____, _____。
- 给自行车打气时, 把气筒内的空气作为系统, 如果气筒、橡皮管和轮胎均不导热, 则该打气过程 Q _____ 0, W _____ 0。(填 “<、=或>”)
- 已知 A(l)和 B(l)混合液蒸气压对_____定律发生最大正偏差, 则其温度组成 ($T-x$) 图具有_____恒沸点。
- 在 298K, 101.325kPa 下, 将等量的 CCl_4 和 CHCl_3 混合形成理想液体混合物, 该过程的 ΔH _____, ΔS _____。(填 “大于零” 或 “小于零” 或 “等于零”)
- 原电池是将_____能转化为_____能的装置。
- 气态的 N_2 和 O_2 溶于水中且达到相平衡, 此多相系统的独立组分数 $C=$ _____; 自由度 $F=$ _____。
- 溶液 AlCl_3 的浓度为 0.01mol/kg, 该溶液的离子强度 I 为_____。

10. 有一个放射性元素, 其质量等于 8 g, 已知它的半衰期 $t_{1/2} = 10 \text{ d}$, 则经过 40 d 后, 其剩余质量等于_____。

三、简答题 (共 26 分)

1. 水的冰点为 273.15K, 水的三相点温度为 273.16K, 为什么冰点温度比三相点低 0.01K?

(本题 6 分)

2. 简述热力学第二定律和第一定律, 它们分别解决了什么问题? 并举例说明。(本题 10 分)

3. 实际过程很多都是不可逆的, 学习可逆过程的意义是什么? 并举例说明。(本题 10 分)

四、计算题 (共 46 分)

1. 本小题 14 分

5mol N_2 可看作理想双原子气体, 该气体在 298K, 200 kPa 条件下, 克服恒外压 600kPa 恒温压缩到终态, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

2. 本小题 10 分

已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 在 298K 下的数据如下:

物质	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110.7	0	-200.7
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	187.0	125.0	137.0

已知: 温度在 298K~500K 之间 $\Delta_r C_p = 0$ 。

(1) 试求该反应在 500 K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 试求该反应在 500 K 的 K^\ominus 。

3. 本小题 10 分

65°C 时 N_2O_5 气相分解的速率常数为 0.292 min^{-1} , 活化能为 $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 80°C 时的速率常数和半衰期。

4. 本小题 12 分

考试科目代码: 808 考试科目名称: 物理化学 II

298K 时, 浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CH_3COOH 溶液在某电导池中测得其电阻为 $2220\ \Omega$, 已知该电导池常数为 $K_{\text{cell}(1/A)}=36.7\text{m}^{-1}$ 。试求该条件下 CH_3COOH 的解离度和解离平衡常数。(已知: $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) = 3.498 \times 10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.409 \times 10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

五、相图题 (共 18 分)

已知某二元凝聚态系统在某一压力下的相图如下:

- (1) 指出图中 I、II、III、IV、V 区的平衡相及自由度;
- (2) 指出图中的三相线及其平衡相;
- (3) 画出物系点 a、b、c 的步冷曲线;
- (4) 若物系点由 10g A 和 40g B 构成, 当物系点自 c 点冷却到 k 点时, 物系平衡相的相对量为多少?

