

# 北京科技大学

## 2005 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 404 物理化学 A (共 5 页)

适用专业: 材料物理化学、材料学、钢铁冶金、有色金属冶金、  
冶金物理化学、工业生态、材料科学与工程

说明: ① 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

② 考试用具: 直尺、计算器;

③ 试题中标准大气压  $p^\ominus$  为 101325 Pa;

④ 统考生回答第一题、第二题、第三题中的 1, 3-8;

单考生回答第一题、第二题、第三题中的 2-7, 9。

### 一、选择题 (20 分, 每小题仅有一个正确答案)

1. 在定压下某化学反应  $\Delta C_p < 0$ , 则该过程的  $\Delta H$  随温度升高而:

- (A) 不变 (B) 升高 (C) 下降 (D) 无规律

2. 公式  $\Delta H = Q_p$  适用于下列哪一个过程:

(A) 理想气体从 101325 Pa 反抗恒定的外压膨胀到 10132.5 Pa

(B) 在 0°C、101325 Pa 下, 冰融化成水

(C) 电解  $\text{CuSO}_4$  的水溶液

(D) 气体从 (298 K, 101325 Pa) 可逆变化到 (373 K, 10132.5 Pa)

3. 若  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  都视为理想气体, 在等温等压下, 1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  和 2 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  混合后不发生变化的一组热力学性质是:

- (A)  $A, H, S$  (B)  $G, H, V$  (C)  $S, U, G$  (D)  $U, H, V$

4. 关于克劳修斯-克拉佩龙方程下列说法错误的是:

(A) 该方程仅适用于液-气平衡

(B) 该方程既适用于液-气平衡又适用于固-气平衡

(C) 该方程假定气体的体积远大于液体或固体的体积

(D) 该方程假定与固相或液相平衡的气体为理想气体

5. 下列四个关系式中哪一个不是麦克斯韦关系式?

(A)  $(\partial T / \partial V)_S = (\partial P / \partial S)_V$

(B)  $(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$

(C)  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$

(D)  $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$



6. 某反应速率系数与各基元反应速率系数的关系为  $k = k_3 \left( \frac{k_1}{2k_2} \right)^{\frac{1}{3}}$ , 则该反应的表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能

的关系为:

(A)  $E_a = E_3 + \frac{1}{3} (E_1 - 2E_2)$

(B)  $E_a = E_3 + \frac{1}{3} (E_1 - E_2)$

(C)  $E_a = E_3 + E_1 - E_2$

(D)  $E_a = E_3 + (E_1 - 2E_2)^{1/3}$

7. 涉及溶液表面吸附的说法中正确的是:

(A) 定温下, 表面张力不随浓度变化时, 浓度增大, 吸附量不变

(B) 饱和溶液的表面不会发生吸附现象

(C) 溶液表面发生吸附后表面自由能增加

(D) 溶质的表面张力一定小于溶剂的表面张力

8. 描述电池  $\text{Ag}, \text{AgCl(s)} | \text{KCl(aq)} | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$  特点不正确的是:

(A) 此电池是热力学可逆的

(B) 电池的正极电极电势和负极电极电势与 KCl 溶液的浓度均有关

(C) 电池的正极标准电极电势与负极标准电极电势与 KCl 浓度均无关

(D) 电池的电动势只与 KCl 的浓度有关

9. 400K 时, 液体 A 的蒸气压为  $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 液体 B 的蒸气压为  $6 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 二者组成理想液体混合物。当达到气-液平衡时, 在溶液中 A 的摩尔分数为 0.6, 则在气相中 B 的摩尔分数为:

(A) 0.31 (B) 0.40 (C) 0.50 (D) 0.60

10. 过饱和溶液中溶质的化学势比纯溶质的化学势:

(A) 低 (B) 高 (C) 相等 (D) 不定

## 二. 填空题 (20 分)

1. 一定量的理想气体, 从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为  $V_1$ 、 $V_2$ , 二者的关系为\_\_\_\_\_。

2. 固体碘化银(AgI)有  $\alpha$  和  $\beta$  两种晶型, 这两种晶型的平衡转化温度为 419.7K, 由  $\alpha$  型转化为  $\beta$  型时, 转化热等于  $6462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由  $\alpha$  型转化为  $\beta$  型时的熵变  $\Delta S$  应为\_\_\_\_\_。

3. 在一个抽空的容器中放入  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , 并存在下列平衡:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 则该平衡体系中物种数为\_\_\_\_\_, 独立组分数为\_\_\_\_\_, 自由度为\_\_\_\_\_。

4. 某反应, 其速率系数  $k$  (在 313 K—473 K 范围内) 与温度  $T$  关系如下:

$$k / \text{s}^{-1} = 1.58 \times 10^{15} \exp(-128.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT), \text{ 则该反应的级数为 } \underline{\hspace{2cm}}, \text{ 443K 时半衰期}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \underline{\hspace{2cm}}.$$

5. 气相基元反应  $2\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$  在一恒容的容器中进行,  $p_0$  为 A 的初始压力,  $p_t$  为时间  $t$  时反应体系总压, 则此反应速率方程  $dp/dt = \underline{\hspace{2cm}}.$



6. 在 298 K 时, 正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图, 其斜率为  $-0.103 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ , 正丁醇在浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的表面超额  $\Gamma$  为: \_\_\_\_\_。
7. 已知 25°C 时,  $\varphi_{\text{饱和甘汞}} = 0.2412 \text{ V}$ , 则电池反应  $\text{Pt}, \text{H}_2 (101.3 \text{ kPa}) | \text{HCl} (a_{\text{H}^+} = 0.1) | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}$  的电池电动势  $E/\text{V} =$  \_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (110 分)

#### 1. (15 分, 只限统考生做)

1 mol 水, 在 373 K、标准大气压  $p^\ominus$  下等温向真空容器蒸发, 使终态压力为  $0.5 p^\ominus$ 。已知水在  $p^\ominus$  下的汽化热为  $40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求该过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta A$  各为多少?

#### 2. (15 分, 只限单考生做)

1 mol 锌蒸气在其沸点 907°C 时凝结成液态锌, 求该过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta A$ 。已知: 该温度下锌的蒸发热  $\Delta H = 114200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并设液态锌的摩尔体积可忽略, 锌蒸气可视为理想气体。

#### 3. (15 分)

在 -5°C 时, 过冷液体苯的蒸汽压为 19.8 mmHg, 而固态苯的蒸汽压为 17.1 mmHg。已知 1 mol 过冷液体苯在 -5°C 时凝固, 其  $\Delta S = -35.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 假设苯蒸气为理想气体, 求该凝固过程的  $\Delta G$  和  $\Delta H$ 。

#### 4. (15 分, 单考生仅做 (1) (2) 题)

700°C、101325 Pa 下做碳的气化反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  的平衡实验。在该条件下, 由炉内收集 100 ml 平衡混合气体, 通过气体分析器, 经 KOH 吸收后剩余气体体积为 60 ml。

- (1) 试计算 700°C 时该反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ ;
- (2) 试计算 700°C 时该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;
- (3) 若在炉内改为装入 Fe-C 合金, 问在 700°C, 101325 Pa 条件下, 反应再度平衡时, 合金中碳的活度及活度系数为多少? 相应的活度的标准状态是什么?

已知: ①  $C_{(\text{s})} = [\text{C}]_{1\%(\text{质量})}$        $\Delta_r G_m^\ominus = [21340 - 41.84T/\text{K}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

② 上述条件下反应达平衡时, 合金中含  $[\text{C}] = 0.8\%$  (质量), 气相中  $\left( \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right) = 0.1 p^\ominus$ 。

#### 5. (20 分)

根据定压下 A-B 二元相图回答下列问题: