

2006 年天津工业大学硕士研究生入学考试试题
试题编号：405（物理化学）

**考生注意：本试卷共六大题，满分 150 分。考试时间为 3 小时；
所有答案均写在答题纸上，在此答题一律无效。**

一、 选择题（本题共 15 小题，每小题 4 分，满分 60 分。）

- (1) 下列说法中不符合热力学第一定律的是 ()。
- A. 在孤立物系内发生的任何过程中，物系的内能不变；
 - B. 在任何等温过程中物系的内能不变；
 - C. 在任一循环过程中， $W=-Q$ ；
 - D. 在理想气体自由膨胀过程中， $Q=\Delta U=0$ 。
- (2) 关于 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ，下列说法中正确的是 ()。
- A. 它适用于任意热力学过程；
 - B. 它适用于任意等温热力学过程；
 - C. 它只适用于等温下的化学反应；
 - D. 它只适用于无化学反应的等温过程。
- (3) 在绝热不可逆过程中，体系和环境熵变为 ()。
- A. $\Delta S_{\text{体系}}=0, \Delta S_{\text{环境}}=0$
 - B. $\Delta S_{\text{体系}}>0, \Delta S_{\text{环境}}>0$
 - C. $\Delta S_{\text{体系}}>0, \Delta S_{\text{环境}}=0$
 - D. $\Delta S_{\text{体系}}=0, \Delta S_{\text{环境}}>0$
- (4) 下列叙述中错误的是 ()。
- A. 水的三相点的温度是 273.15K，压力是 610.62Pa；
 - B. 三相点的温度和压力仅由系统决定，不能任意改变；
 - C. 水的冰点温度是 0°C (273.15K)，压力是 101325 Pa；
 - D. 水的三相点 $f=0$ ，而冰点 $f=1$ 。
- (5) 室温下氨基甲酸铵分解反应 $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
若在 300K 时给体系中加入一定量的 $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(\text{s})$ 固体，则此体系的物种数 S 和组分数 C 应为 ()。
- A. $S=1, C=1$
 - B. $S=3, C=2$
 - C. $S=3, C=1$
 - D. $S=3, C=3$
- (6) 化学反应体系的 $\Delta_r G_m$ 是指 ()。
- A. 反应体系处于平衡状态下，体系 G 的改变量；
 - B. 由标准状态下各自独立的反应物变为标准状态下各自独立的产物， $\Delta \xi = 1\text{mol}$ 假想变化中体系 G 的改变量；
 - C. $\Delta_r G_m^\circ$ 与 K° 有相同的物理含义及数值；
 - D. 总压力为 101.325kPa 下， $\Delta \xi = 1\text{mol}$ 的化学反应体系 G 的改

2006 年天津工业大学硕士研究生入学考试试题
试题编号：405（物理化学）

变量。

- (7) 无限稀释的水溶液中，离子摩尔电导率最大的是（ ）。
A. CH_3CO^- ;
B. OH^- ;
C. Cl^- ;
D. Br^-
- (8) $0.3\text{mol/kg Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液中的离子强度是（ ）。
A. 0.1 B. 1.8 C. 0.3 D. 1.2
- (9) 应用电势差计测定电池电动势的实验中，必须使用下列（ ）电池或溶液。
A. 标准氢电极组成电池；
B. 甘汞电极组成电池；
C. 活度为 1 的电解质溶液；
D. 标准电池；
- (10) 链反应三大步骤：①链引发，②链持续，③链终止之中，对总反应活化能贡献最大的是（ ）。
A. ① B. ② C. ③ D. ①或②
- (11) 某反应的速率常数为 0.099min^{-1} ，反应物的初始浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，则反应的半衰期为
A. 7min
B. 1.01min
C. 4.04min
D. 50.5min
- (12) 有一露于空气中的圆球型液膜，其直径为 d ，表面张力为 γ ，则该液膜所受的附加压力为（ ）。
A. $\Delta p = 4\gamma/d$
B. $\Delta p = 6\gamma/d$
C. $\Delta p = 8\gamma/d$
D. $\Delta p = 2\gamma/d$
- (13) 由过量 KBr 与 AgNO_3 溶液混合可制得溶胶，以下说法正确的是（ ）

2006 年天津工业大学硕士研究生入学考试试题
试题编号：405（物理化学）

A. 电位离子是 Ag^+ ；

B. 反号离子是 NO_3^- ；

C. 胶粒带正电；

D. 它是负溶胶。

(14). 对胶体分散体系，其分散相颗粒（ ）。

A. 能透过半透膜但不能透过滤纸；

B. 能透过滤纸但不能透过半透膜；

C. 能透过滤纸和半透膜；

D. 不能透过滤纸和半透膜。

(15). 在用最大气泡法测定液体表面张力的实验中，下述操作规定是错误的（ ）

A. 毛细管壁必须清洗干净；

B. 毛细管口必须平整；

C. 毛细管必须垂直放置；

D. 毛细管插入液体内部一定深度。

二、（本题满分 15 分）

5mol 某理想气体，其 $C_{V,m} = 2.5R$ ，由体积为 $41.57 dm^3$ 、温度为 400K 的始态，经绝热反抗环境的压力恒定为 200kPa 膨胀到 $50 dm^3$ 后，再恒容加热到 400kPa 的末态。求整个过程的 Q、W、 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 各为若干？

三、（本题满分 20 分）

在 293.2K 时，HCl (g) 溶于苯达平衡后，气相中 HCl (g) 的分压为 101.325kPa 时，HCl 在苯中的摩尔分数为 0.0425。已知 293.2K 时纯苯的蒸气压为 9959Pa。若 HCl (g) 和苯蒸气的总压力为 101.325kPa，问在 293.2K 时 100g 苯里溶解有多少克 HCl？

四、（本题满分 15 分）

在 298K 时，A，B 和 C 三种物质互不发生反应，这三种物质形成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时构成平衡。

(1) 试问此体系的自由度数为多少？

(2) 试问此体系中能平衡共存的最大相数为多少？

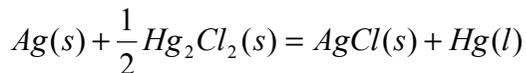
(3) 在恒温条件下，如果向此溶液中加入组分 A，体系的

2006 年天津工业大学硕士研究生入学考试试题
试题编号：405（物理化学）

压力是否改变？如果向体系中加入组分 B，体系的压力是否改变？

五、（本题满分 20 分）

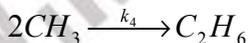
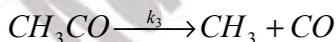
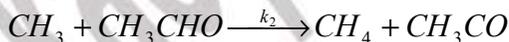
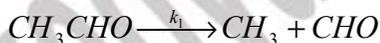
电池 $Ag|AgCl(s)|KCl\text{溶液}|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)|Pt$ 的电池反应为



已知 25°C 时此反应的标准反应焓 $\Delta_r H_m^\theta = 5435\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，标准反应熵变 $\Delta_r S_m^\theta = 33.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。试求 25°C 时此电池的电动势 E ，电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p$ 和标准平衡常数 K_a^θ 各为若干？

六、（本题满分 20 分）

乙醛的离解反应 $CH_3CHO = CH_4 + CO$ 是由下面几个步骤构成的



试用稳态近似法导出：

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$