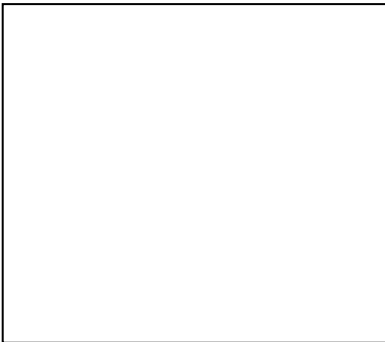


# 华东理工大学

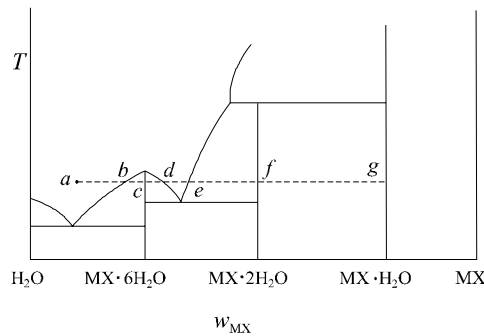
## 《物理化学》期终模拟试题(1)

### 一、概念题(20分, 每空格1分)

1. 1mol 理想气体的温度由  $T_1$  变为  $T_2$  时, 它的焓变  $\Delta H$  与热力学能的变化  $\Delta U$  之差为\_\_\_\_\_。
2. 石墨的标准摩尔燃烧焓等于二氧化碳气体的标准摩尔生成焓。\_\_\_\_\_ (对、错)
3. 公式  $\Delta H = Q_p$  的适用条件是\_\_\_\_\_。
4. 按照规定, 物质  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$  中, 标准摩尔燃烧焓不为零的物质是\_\_\_\_\_。
5. 任何气体进行恒温膨胀后, 热和功之间的关系均为  $Q = -W$ 。\_\_\_\_\_ (对, 错)
6. 在温度为 300K 和 800K 的两热源间工作的热机, 以可逆热机的效率为最大。\_\_\_\_\_ (对, 错)
7. 在实际气体的节流过程中, 系统的 \_\_\_\_\_ 值不变。(选填:  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ )
8. 反应  $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$  在恒压绝热的条件下进行, 反应后温度升高, 则反应的  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 零。(大于、小于、等于)
9. 试在右图中示意画出理想溶液系统的恒温气液平衡相图。
10. 组分 A 和 B 能形成两种固态稳定化合物  $\text{A}_4\text{B}$ 、 $\text{A}_2\text{B}$ , 则在该系统完整的液固平衡相图中应有几个最低共熔点?  
\_\_\_\_\_ 个
11. 当反应  $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{D}(\text{g})$  达到化学平衡时, 系统的自由度  $f =$  \_\_\_\_\_。
12. 试写出理想溶液中组分  $i$  的化学势的表达式: \_\_\_\_\_。
13. 真空容器中的纯固体  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  受热分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$  及  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , 并且达到分解平衡, 该

系统的自由度  $f =$  \_\_\_\_\_。

14. 多相多组分系统达到相平衡时，每个组分在各相的化学势 \_\_\_\_\_。（相等，不相等）
15. 物质A和B形成具有最高恒沸点的系统，当该系统在塔板数足够多的精馏塔中精馏时，塔底得到 \_\_\_\_\_。（纯A或纯B、恒沸混合物）
16. 理想稀溶液中的溶质服从\_\_\_\_\_。（拉乌尔定律，亨利定律）
17. 实际气体向真空绝热膨胀时，其熵变  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 零。（大于，小于，等于）
18. 化学反应  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  的化学平衡条件是 \_\_\_\_\_。
19. 由下列相图可知，  $MX \cdot 2H_2O$  是一个不稳定的水合物。\_\_\_\_\_（对，错）



20. 合成氨反应为：  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$  标准平衡常数为  $K_{(1)}^\ominus$   
 或  $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$  标准平衡常数为  $K_{(2)}^\ominus$   
 则  $K_{(1)}^\ominus$  与  $K_{(2)}^\ominus$  之间的关系为 \_\_\_\_\_。

二、（14 分）

物质 A 和 B 组成溶液，其中 B 是不挥发的，A 服从拉乌尔定律。实验测得 300K 时溶液的蒸气压为 11250Pa，溶液组成  $x_{A1} = 0.9955$ ； 350K 时溶液的蒸气压为 12450Pa，溶液组成  $x_{A2} = 0.9055$ 。。

- (1) 设 A 的摩尔蒸发焓不随温度而变化，试求此摩尔蒸发焓；（7 分）
- (2) 温度为 340K 时，溶液的蒸气压为 10950 Pa，试求此溶液的组成。（7 分）

### 三、(15 分)

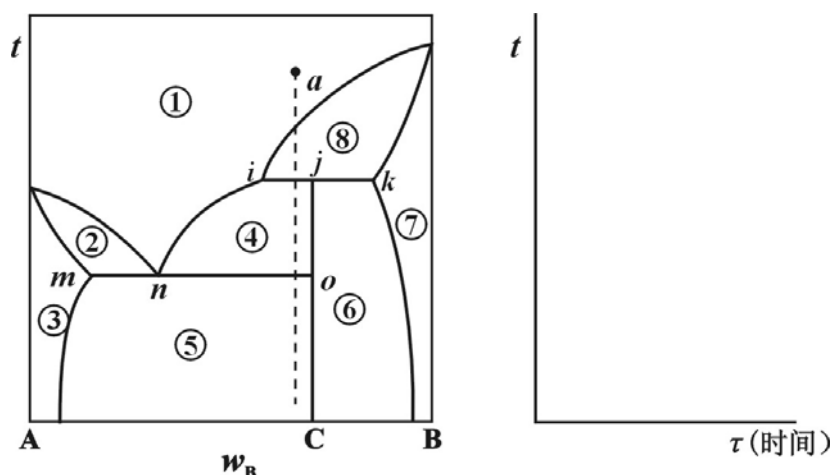
$D(g) + E(g) = G(g) + R(g)$  为理想气体化学反应，300K时的标准平衡常数  $K^\circ = 1.45$ ，

350K时的  $K^\circ = 1.05$ 。设该反应的  $\Delta_r H_m^\circ$  不随温度而变化。

- (1) 求该反应在300K时的  $\Delta_r H_m^\circ$ ， $\Delta_r S_m^\circ$ ， $\Delta_r G_m^\circ$ ；(5分)
- (2) 试判断当温度为 300K、反应系统中  $p_D = 0.125\text{MPa}$ 、 $p_E = 0.225\text{MPa}$ 、 $p_G = 0.185\text{MPa}$ 、 $p_R = 0.325\text{MPa}$ 时化学反应的方向；(5分)
- (3) 当340K反应系统达化学平衡状态时D、E、G 的平衡分压分别为  $p_D = 0.125\text{MPa}$ 、 $p_E = 0.125\text{MPa}$ 、 $p_G = 0.105\text{MPa}$ 。试求此状态R的平衡分压  $p_R$ 。(5分)

### 四、(16 分)

下图是物质 A 和 B 的液固平衡相图。



- (1) 试写出相图中各相区的相态：(8 分)

① \_\_\_\_\_；② \_\_\_\_\_；③ \_\_\_\_\_；④ \_\_\_\_\_；  
⑤ \_\_\_\_\_；⑥ \_\_\_\_\_；⑦ \_\_\_\_\_；⑧ \_\_\_\_\_。

- (2) 在图中  $mno$  和  $ijk$  线上各有哪些相平衡共存？(4 分)

$mno$ ：\_\_\_\_\_； $ijk$ ：\_\_\_\_\_。

- (3) 在相图右侧的坐标中画出以  $a$  点为代表的系统的冷却曲线。(2 分)

- (4) 略去压力对凝聚系统平衡的影响，计算在相区④系统的自由度

$f =$  \_\_\_\_\_。(先列出算式，再进行计算)(2 分)

### 五、(15 分)

(1) 1 mol、100℃、101325 Pa 的单原子理想气体经恒温可逆膨胀压力降至 20265 Pa。计算过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。(5 分)

(2) 1 mol、100℃、101325 Pa 的单原子理想气体通过节流装置压力降至 20265 Pa。计算

过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。(5分)

(3) 1 mol、100℃、101325 Pa 的单原子理想气体经绝热可逆膨胀压力降至 20265 Pa。计算过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。(5分)

## 六、(12分)

已知 25℃时硝基甲烷  $\text{CH}_3\text{NO}_2(\text{l})$  的标准摩尔熵为  $171.75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，摩尔蒸发焓为  $38.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，饱和蒸气压为 4.887 kPa。求  $\text{CH}_3\text{NO}_2(\text{g})$  在 25℃时的标准摩尔熵。设蒸气服从理想气体状态方程。

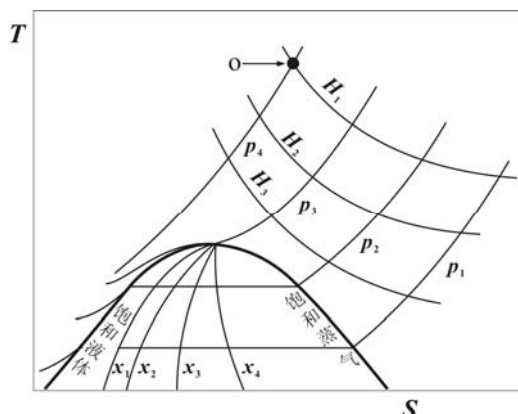
## 七、(8分)

1. 下面是某物质的  $T$ - $S$  图。标有  $H$  的曲线是恒焓线，标有  $p$  的曲线是恒压线。

(1) 画出物质从状态 O 点出发，经节流装置由  $p_4$  到  $p_2$  的过程；(2分)

(2) 画出物质从状态 O 点出发，经绝热可逆膨胀过程由  $p_4$  到  $p_3$  的过程；(2分)

(注意：解答时需有表示过程方向的箭头和终点的标识)



2. 某气态物质的  $pVT$  关系可用状态方程表示成： $pV_m = A + Bp + Cp^2 + \dots$ ，其中  $A, B, C \dots$  等均为温度的函数。

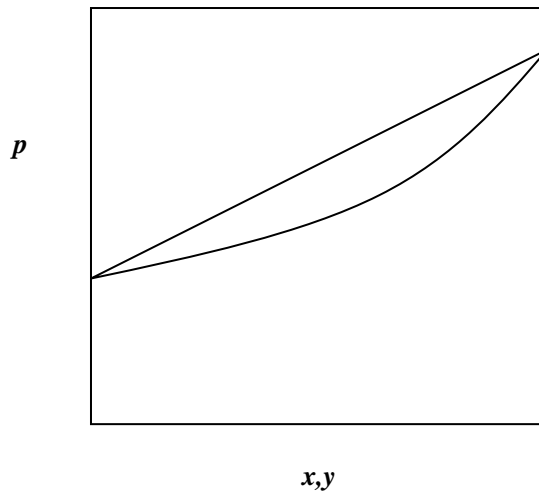
(1) 计算当温度  $T=300\text{K}$  时  $A$  等于多少；(注意当压力趋于零时压缩因子  $Z$  的特点)  
(2分)

(2) 已知  $T=300\text{K}$  时  $\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = -0.00153$ ，试求该温度下  $B$  等于多少。(2分)

# 答 案

## 一、概念题

1.  $R(T_2 - T_1)$       2. 对      3. 恒压只做体积功、封闭系统
4.  $\text{CO(g)}$       5. 错
6. 对      7.  $H$       8. 等于      9.
10. 3      11. 1      12.  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$
13. 1      14. 相等
15. 恒沸混合物      16. 亨利定律
17. 大于      18.  $2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} = 0$
19. 对      20.  $K_{(1)}^\ominus = (K_{(2)}^\ominus)^2$



## 二、(1)

$$p_{A1}^* = \frac{p_1}{x_{A1}} = \frac{11250}{0.9955} = 1.1301 \times 10^4 \text{ Pa}, \quad p_{A2}^* = \frac{p_2}{x_{A2}} = \frac{12450}{0.9055} = 1.3749 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{p_{A2}^*}{p_{A1}^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \frac{R \ln \frac{p_{A1}^*}{p_{A2}^*}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.3145 \times \ln \frac{1.1301 \times 10^4}{1.3749 \times 10^4}}{\frac{1}{350} - \frac{1}{300}} = 3424 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## (2)

$$\ln \frac{p_{A3}^*}{1.1301 \times 10^4} = -\frac{3424}{8.3145} \left( \frac{1}{340} - \frac{1}{300} \right)$$

$$p_{A3}^* = 1.3282 \times 10^4 \text{ Pa} \quad x_3 = \frac{p_3}{p_{A3}^*} = \frac{10950}{1.3282 \times 10^4} = 0.8244$$

## 三

$$(1) \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad \Delta_r H_m^\ominus = \frac{R \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \left( \frac{8.3145 \times \ln \frac{1.05}{1.45}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{350}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5635 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 300 \ln 1.45 = -926.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{-5635 + 926.8}{300} = -15.69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad K_p = K^\ominus = 1.45, \quad J_p = \frac{0.185 \times 0.325}{0.125 \times 0.225} = 2.14 > K_p \quad \text{反应逆向进行}$$

$$(3) \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{1.45} = -\frac{-5635}{8.314} \left( \frac{1}{340} - \frac{1}{300} \right), \quad K_p = K_2^\ominus = 1.11$$

$$\frac{p_R \times 0.105}{0.125 \times 0.125} = 1.11, \quad p_R = 0.165 \text{ MPa}$$

四、

- (1) 1. L    2. L+S<sub>α</sub>    3. S<sub>α</sub>    4. L+S<sub>C</sub>  
           5. S<sub>α</sub>+S<sub>C</sub>    6. S<sub>C</sub>+S<sub>β</sub>    7. S<sub>β</sub>    8. L+S<sub>β</sub>

- (2) L    S<sub>α</sub>    S<sub>C</sub>,            L    S<sub>β</sub>    S<sub>C</sub>

(3)

$$(4) 2-2+1=1$$

五、

$$(1) \quad \Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8.314 \times \ln \frac{101325}{20265} = 13.381 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta A = -T\Delta S = -373.15 \times 13.381 = -4993 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8.314 \times \ln \frac{101325}{20265} = 13.381 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta A = -T\Delta S = -373.15 \times 13.381 = -4993 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3)

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$T_2 = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left( \frac{101325}{20265} \right)^{\frac{-2/3}{5/3}} \times 373.15 = 196.02 \text{ K}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \times 8.314 \times (196.02 - 373.15) = -2209 \text{ J}$$

$$\Delta H = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (196.02 - 373.15) = -3682 \text{ J}$$

$$\Delta S = 0$$

六、

$$\text{解: } \Delta S_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T} = \left( \frac{38.36 \times 10^3}{298.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 128.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 8.3145 \times \ln \frac{4.887}{100} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -25.10 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore S_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15\text{K}) = S_{\text{m}}^{\circ}(\text{l}, 298.15\text{K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= (171.75 + 128.66 - 25.10) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 275.31 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

七、

1、

2.

$$(1) \quad V_{\text{m}} = \frac{A + Bp + Cp^2 + \cdots}{p}$$

$$Z = \frac{pV_{\text{m}}}{RT} = \frac{A + Bp + Cp^2 + \cdots}{RT}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = \frac{A}{RT} = 1 \quad A = RT = 8.314 \times 300 = 2494 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = \frac{B + 2Cp + \cdots}{RT}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = \frac{B}{RT} = -0.00153$$

$$B = -0.00153 \times 8.314 \times 300 = -3.816 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

