

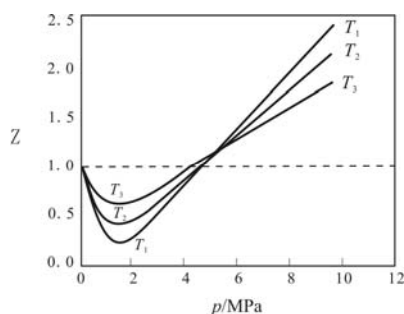
《物理化学》(上) 期中模拟试题 A 卷

班机\_\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_\_ 学号\_\_\_\_\_ 成绩\_\_\_\_\_ 2005.4.

一	二	三	四	五	六	七	八	总分

一、概念题 (20 分)

- 1、试写出  $n$  摩尔范德华气体的状态方程 \_\_\_\_\_。
- 2、水的正常冰点与水的三相点温度相差 \_\_\_\_\_ K。
- 3、根据状态函数的基本假定, 对一定量的均相纯物质系统, 其  $U, S, T$  三个状态函数间的关系为  $U = U(S, T)$  或  $S = S(U, T)$  或  $T = T(U, S)$ 。\_\_\_\_\_。(对、错、无法确定)
- 4、实际气体的压缩因子  $Z$  不可能等于 1。\_\_\_\_\_ (对、错)
- 5、下图为某物质的压缩因子图, 图中标有三条等温线, 则三条线上注明的温度  $T_1, T_2, T_3$  由高到低的顺序是\_\_\_\_\_。



- 6、气体液化的必要条件是它的温度必须低于某一温度, 这一温度称为\_\_\_\_\_。(临界温度、露点温度、沸点温度)
- 7、有机物质的标准摩尔燃烧焓与它的聚集状态\_\_\_\_\_。(有关、无关)
- 8、一般来说纯物质的摩尔蒸发焓随着温度的升高\_\_\_\_\_。(降低、升高、不变)
- 9、 $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓\_\_\_\_\_C(金刚石)的标准摩尔燃烧焓。(等于、不等于)
- 10、一封闭系统经一循环过程热和功分别为  $Q$  和  $W$ , 则  $(Q+W)$  \_\_\_\_\_ 0。(>、=、<)
- 11、热不可能从低温物体传向高温物体。\_\_\_\_\_。(对、错)
- 12、在 1000K 的高温热源和 300K 的低温热源间运转的热机, 当它从高温热源吸热 1000J 时, 则它所做的功不可能超过多少焦耳? \_\_\_\_\_
- 13、如系统经历一不可逆绝热过程, 则系统的熵变  $\Delta S$  \_\_\_\_\_ 0。(>、=、<)
- 14、在只做体积功的情况下,  $\Delta A \leq 0$  作为平衡判据的适用条件是 \_\_\_\_\_。

15、一定量的理想气体在恒温下体积由  $V_1$  膨胀到  $V_2$ ，其  $\Delta G =$  \_\_\_\_\_。

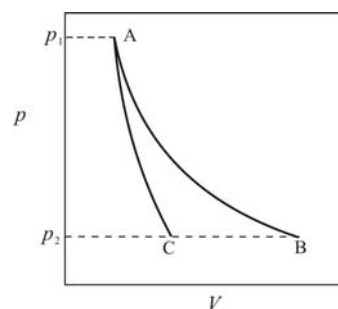
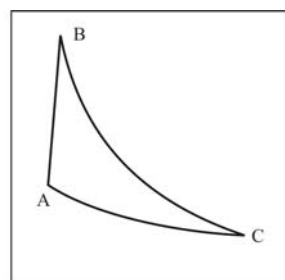
16、对于理想气体式  $\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$  的适用条件是\_\_\_\_\_。

17、对于理想气体  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T = 0$ 。\_\_\_\_\_。（对、错）

18、理想气体由相同的初态 A 分别经历两过程：一个到达终态 B，一个到达终点 C。过程可表示在如下的  $p$ - $V$  图中，其中 B 和 C 刚好在同一条恒温线上，则  $\Delta U_{AB}$  \_\_\_\_\_  $\Delta U_{AC}$ 。（>、=、<）

19、试写出组成恒定的均相封闭系统的一个热力学基本方程\_\_\_\_\_。

20、图中两条曲线分别表示气体由压力  $p_1$  恒温可逆膨胀到  $p_2$  与气体由压力  $p_1$  绝热可逆膨胀到  $p_2$ 。则哪一条曲线表示恒温可逆膨胀过程？\_\_\_\_\_（AC 曲线，AB 曲线）



二、（14 分）

25℃时，液态物质 A 的标准摩尔生成焓为  $-484.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，气态物质 A 的标准摩尔生成焓为  $-460.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设液态和气态物质的恒压热容可视为常数，且液态物质 A 的  $\bar{C}_{p,m}^\circ = 85.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，气态物质 A 的  $\bar{C}_{p,m}^\circ = 45.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 1mol、75℃、0.1MPa 的液态物质 A 变为 100℃，0.1MPa 气态物质时的  $\Delta H$ 。

三、（14 分）

25℃时丙烯腈  $\text{CH}_2\text{CHCN}(\text{l})$ 、C (石墨)和  $\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔燃烧焓分别为  $-1759.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在相同温度下，丙烯腈的摩尔蒸发焓为  $32.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求 25℃时反应  $\text{HCN}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\circ$ 。HCN(g)、 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓分别为  $135.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $226.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

四、（12 分）

1mol、300K、1MPa 的理想气体通过节流装置时压力降为 0.1MPa，试求该过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta A$ 。

五、（14 分）

在外压为 100 kPa 的带有活塞的绝热气缸中，装有 1mol 温度为 30℃，压力为 100 kPa 的某单原子理想气体。现将外压从 100 kPa 突然升高到 500 kPa，直至气缸内外的压力相等。试求终态温度及过程的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

## 六、(14 分)

某物质的饱和蒸汽压与沸点的关系为： $\ln\{p^*\} = -\frac{4979.5525}{T} + C$ ，这里  $C$  为积分常数，公式中所有物理量均为 SI 制。已知该物质在  $90.0^\circ\text{C}$  时的饱和蒸汽压为  $70.1\text{kPa}$ 。假设蒸气为理想气体，摩尔蒸发焓与温度无关。试求：

- (1) 该物质的摩尔蒸发焓。
- (2) 该物质在  $100.0^\circ\text{C}$  时的饱和蒸汽压。

## 七、(4 分)

证明下列各式：

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ;$$

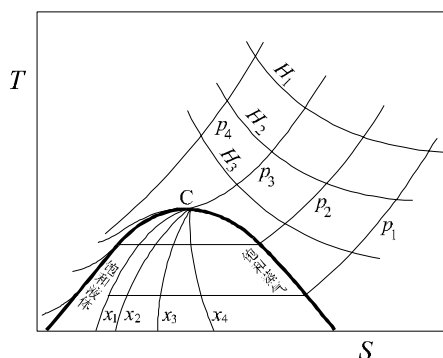
$$(2) \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T ;$$

## 八、(8 分)

(1) 在绝热系统中，发生了一个从状态 A 到状态 B 的不可逆过程。试以适当的可逆性判据说明，在该绝热系统中逆过程不能发生。

(2) 从热力学基本方程  $dU = TdS - pdV$  出发，运用  $dU = nC_{V,m}dT$ 、 $pV = nRT$  及  $C_{V,m}$  不随温度而变，证明理想气体熵变的计算公式为  $\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$ 。

(3) 下图为流体的  $T-S$  图（其中熵的单位为  $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ），图中有一系列的等焓线和等压线。请通过读图及分析回答：焓由小到大的顺序和压力由小到大的顺序如何？

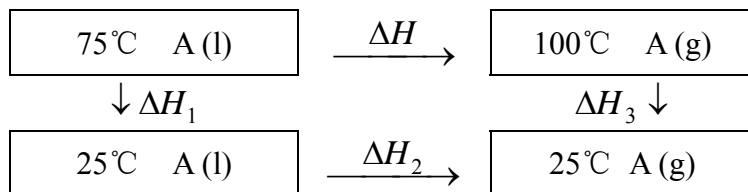


## 答 案

一、

1.  $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$
2. 0.01
3. 对
4. 错
5.  $T_3 > T_2 > T_1$
6. 临界温度
7. 有关
8. 降低
9. 不等于
10. =
11. 错
12.  $-\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0.7, -W = 700 \text{ J}$
13. >
14. 恒温恒容
15.  $\Delta G = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$
16. 一切过程
17. 对
18. =
19.  $dU = TdS - pdV$
20. AB 曲线

二、



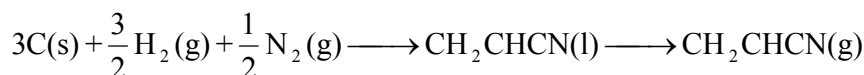
$$\Delta H_1 = (1 \times 85.3 \times (25 - 75)) \text{ J} = -4.27 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = (-460.3 - (-484.5)) \text{ kJ} = 24.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = (1 \times 45.3 \times (75 - 25)) \text{ J} = 3.40 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 23.33 \text{ kJ}$$

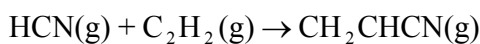
三、



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_2\text{CHCN, g}) \approx \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_2\text{CHCN, l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m$$

$$= \left[ 3 \times (-393.5) + \frac{3}{2} \times (-285.8) - (-1759.5) + 32.84 \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 183.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\begin{aligned}\Delta H &\approx \Delta_r H_m^\ominus = [183.1 - (135.1 + 226.73)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -178.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

四、

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 8.3145 \times \ln \frac{1}{0.1} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{ J} = -5.742 \text{ kJ}$$

五、

$$\Delta U = W, \quad nC_{V,m}\Delta T = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$C_{V,m}\Delta T = -p_{\text{外}} \left( \frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1} \right), \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

$$1.5(T_2 - T_1) = -T_2 + 5T_1$$

$$T_2 = 788.19 \text{ K}$$

$$\Delta U = W = \left( 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (788.19 - 303.15) \right) \text{ J} = 6.049 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \left( 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (788.19 - 303.15) \right) \text{ J} = 10.081 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2 p_1}{p_2 T_1} = 6.479 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

六、

$$(1) \ln \{p^*\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}} H_m = (8.314 \times 4979.5525) \text{ J} = 41.4 \text{ kJ}$$

$$(2) \text{ 由 } \ln \frac{p_2^*}{p_1^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ 得}$$

$$p_2^* = 101.2 \text{ kPa}$$

七、

$$(1) \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (H - pV)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$(2) dU = TdS - pdV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

八、

(1)  $A \rightarrow B$  是绝热不可逆过程,  $\Delta S_{A \rightarrow B} > 0$ ;  $B \rightarrow A$ ,  $\Delta S_{B \rightarrow A} < 0$ , 这是一个不可能发生的过程。

$$(2) dU = TdS - pdV \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = \frac{nC_{V,m}}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

$$\therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T}dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V}dV = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(3)  $T$  升高,  $p$  (饱和蒸气压) 升高。  $\therefore p_4 > p_3 > p_2 > p_1$

$$dH = TdS + Vdp \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_s = V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \quad \text{由图知} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_s > 0$$

$$\therefore H_1 > H_2 > H_3$$