

物理化学期末考题(A) 2001-06-17

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

第一部分 基础知识测试 (80 分)

一、(10 分) 注明下列公式适用条件

1 $Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$ _____。

2 $pV^\gamma = \text{常数}$ $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$ _____。

3 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$ _____。

4 $p_A = p_A^* \cdot x_A$ _____。

二、(23 分) 填空

1. 一定量纯理想气体在单纯 pVT 变化过程中 (填 >0, =0 或 <0)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (\quad) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad (\quad) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (\quad)$$

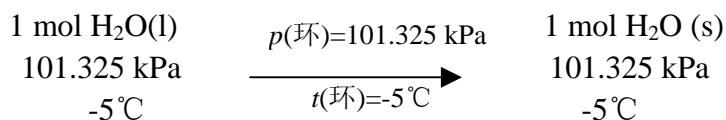
2. 某化学反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 且 298K 时 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 那么 (填 >0, =0 或 <0)

$$\left(\frac{\partial (\Delta_r H_m^\ominus)}{\partial T} \right)_p \quad (\quad) \quad \left(\frac{\partial (\Delta_r S_m^\ominus)}{\partial T} \right)_p \quad (\quad) \quad \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p \quad (\quad)$$

3. 在一定外压下将 100 g、质量分数为 $w_B = 0.5$ 的理想液态混合物加热至某一温度达到气液平衡, 测得气相组成为 $w_{B(g)} = 0.5$, 液相组成为 $w_{B(l)} = 0.2$ 。此时气相质量为 _____ g, 液相质量为 _____ g。

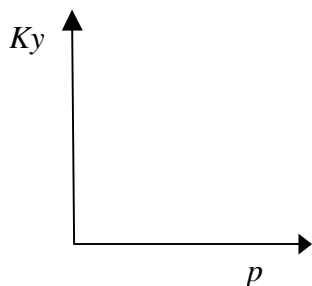
4. 理想气体绝热可逆过程中 $pV^\gamma = \text{常数}$, 若以 T 、 V 为变量, 则方程为 _____。
若以 p 、 T 为变量, 则方程为 _____。过程的熵变为 _____。

5. 水在常压下的凝固点为 0°C , 对下列凝固过程 (在括号内填 >0, =0 或 <0)

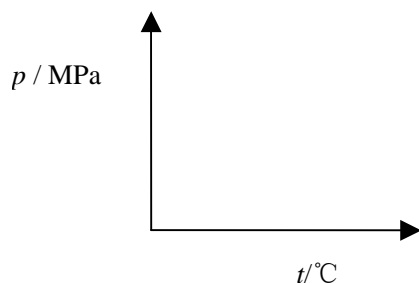


则 ΔU () Q_p ; ΔS () $\frac{\Delta H}{T}$; ΔG () 0 。

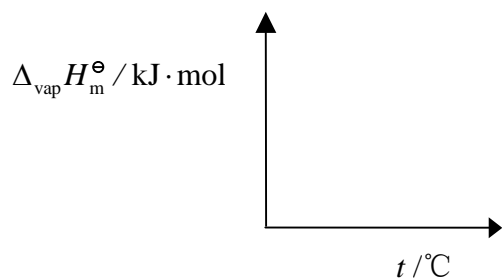
6. 在某恒定温度下向预先抽空的容器中充入等摩尔比的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 达平衡时, 系统中有如下反应存在: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 该平衡系统的组分数 $C=\underline{\hspace{2cm}}$, 相数 $P=\underline{\hspace{2cm}}$, 自由度 $F=\underline{\hspace{2cm}}$ 。
7. 物质的量为 n 的理想气体在温度 T 下恒温膨胀, 当从 p_1 变化 p_2 时, 其 $\Delta_r G$ 是(写出公式) $\underline{\hspace{4cm}}$ 。
8. 某封闭系统中($W'=0$)在 298 K和 100 kPa 下进行一化学反应, 其 $\Delta_r H_m^\ominus = -110.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -140.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。则该反应的 $\Delta_r S_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
9. 在所给的坐标系中画出不同条件时的示意图。
- (1) 分别在 $\sum \nu_B(g)=0$, $\sum \nu_B(g)>0$, $\sum \nu_B(g)<0$ 条件下, p 对 K_y 的影响(T 恒定)



- (2) 二氧化碳(CO_2)的临界温度 $t_c = 31.06^\circ\text{C}$, 临界压力 $p_c = 7.385 \text{ MPa}$, 三相点的温度和压力分别为 -56.6°C 和 0.52 MPa 。请画出 CO_2 的相图(示意)。并根据相图判断: 若将钢瓶中高压气液共存的 CO_2 快速放出, CO_2 可能会以什么状态出现。



- (3) 若某液体的摩尔蒸发焓与温度有关, 那么它们的关系可示意表达为: (设 $C_{p,m}(\text{l})$ 、 $C_{p,m}(\text{g})$ 与 T 无关。)



(4) 将理想气体的卡诺循环过程在下列两种坐标系中表示出来，并标出过程的方向和顺序。



三、(10 分)

273 K、0.5 MPa、2 dm³的N₂(g) 在恒定的 0.1 MPa 的外压下恒温膨胀至与外压平衡。若N₂(g) 可视为理想气体，试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

四、(12 分)

液体 A 和 B 可形成理想液态混合物。已知

$t / ^\circ\text{C}$	p_A^* / kPa	p_B^* / kPa
90	135.06	27.73
100	178.65	39.06

若二者的摩尔蒸发焓都不随温度而变化，试计算混合物在外压为 100 kPa、温度为 95 °C 沸腾时的液体组成。

五、(13 分)

已知 298 K 时有关物质的热力学数据如下：

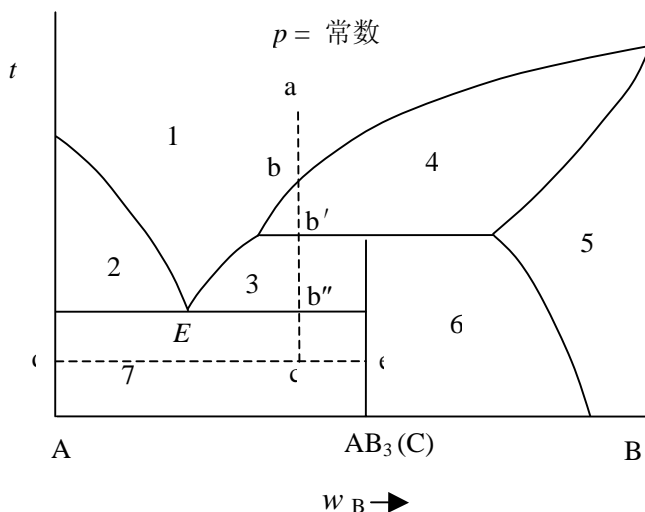
物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag ₂ CO ₃	-505.80	167.4
Ag ₂ O	-31.05	121.3
CO ₂	-393.51	213.7

若反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度而变化，且 $\Delta_r C_{p,m} = -10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求：Ag₂CO₃固

体在 200 °C 时的分解压。

六、(12 分)

A—B 二元凝聚系统相图示意如下：



1. 标出各相区的稳定相态；
2. 熔融液从 a 点出发冷却，经 $a \rightarrow b \rightarrow b' \rightarrow b''$ 再到 c 点。试画出该过程的步冷曲线，并描述冷却过程中的相变化情况。
3. 当冷却到 c 点时，系统中存在哪两相？两相物质的质量比如何表示？
4. E 点的自由度是多少？写出该点的相平衡关系。

第二部分 综合能力测试 (20 分)

七、(4 分)

选择一：在 T - S 坐标系中画出卡诺循环示意图，并利用此图证明该循环过程的效率为 $\eta = 1 - T_2 / T_1$

选择二：已知 A 和 B 能形成理想液态混合物。试求 25 °C 时将 1 mol A 和 mol B 混合过程的 ΔG_{mix} 。

八、(4 分)

选择一：用学过的知识解释：

1. 工业上难液化气体（如 N_2 、 O_2 、空气等）中的含水量可以用混合气的露点来表示。
2. 在难溶电解质溶液中加入含有相同离子的强电解质时，难溶电解质的溶解度

会下降，这就是同离子效应。用相平衡和化学势的概念加以解释。

选择二：范德华方程可写为 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ 。当压力不太大时，试对该气体证明：

1. $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b - \frac{2a}{RT}$

2. $T = \frac{2a}{Rb}$ 时，其焦耳-汤姆生系数为零。

九、(6分)

选择一：原子能工业中生产 U^{235} 的工艺路线是：先将从矿中得到的 $UO_2(s)$ 转化为 $UF_4(l)$ ，再转化为 $UF_6(g)$ ，利用 $U^{235}F_6(g)$ 和 $U^{238}F_6(g)$ 的扩散速度不同富集 U^{235} 。其中对于 $UO_2(s)$ 转化为 $UF_4(l)$ 的过程，曾设想利用反应 $UO_2(s) + 2F_2(g) \rightleftharpoons UF_4(l) + O_2(g)$ 来实现，但转化率极低。后改为在反应系统中加入固态的碳(C)，利用产物中 $CO(g)$ 的生成使得 UF_4 的收率得以极大提高。已知 298K 时 $\Delta_f G_m^\ominus(CO, g) = -137.168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试分析原因并估算后一种工艺中的标准平衡常数 K_2^\ominus 比前一种工艺中的标准平衡常数 K_1^\ominus 提高的数量级。

选择二：对单纯的 pVT 变化过程，试证明 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$

十、(6分)

选择一：

- (1) 根据水的相图说明人工降雨和人工防雹可采取的措施；
- (2) 简单说明进行一产品生产的工艺设计时，从热力学和相平衡角度必须事先进哪些有关化学反应的计算（或估算）

选择二：

- (1) 物理化学讲了理想气体、理想液态混合物和可逆过程，但从严格意义上讲，它们在自然界均不存在。请简单阐述它们的科学意义。
- (2) 谈谈你对化学势的理解以及它在相变化和化学变化中的应用。