

物理化学期末考题(A)答案 2004-06-18

1.

$$(1) \quad p = \frac{nRT}{V}; \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}; \quad p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

$$(2) \quad \Delta U = 0; \quad \Delta H > 0; \quad \Delta S > 0; \quad \Delta A < 0.$$

(3) b.

$$(4) \quad V_m(g) - V_m(l, s) \approx V_m(g); \quad \text{气相为理想气体; } \Delta_{\text{vap}}H_m \text{ 或 } \Delta_{\text{sub}}H_m \text{ 不随温度变化.}$$

$$(5) \quad \text{溶质的摩尔分数; 纯溶剂的凝固点降低常数; } K \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}.$$

$$(6) \quad \Delta_{\text{mix}}H = 0; \quad \Delta_{\text{mix}}S = 11.526 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(7) \quad 40.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad 89.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(8) \quad \Delta_{\text{mix}}S = 2mC_{p,m} \ln [(T_1 + T_2)/2(T_1 T_2)^{0.5}].$$

$$2. \quad Q = \Delta H = n \Delta_{\text{vap}}H_m = 35.32 \times 10^3 \text{ kJ}$$

$$W = -p\Delta V = 101.325 \times (-V_g) = -2804.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 32.71 \times 10^3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta H/T = 105.15 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$3. (1) \quad \text{COCl}_2(g) = \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$$

$$\text{始:} \quad 1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{平衡:} \quad 1 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$$K^\theta = K_n \left(\frac{p}{p^\theta n_{\text{总}}} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \left(\frac{p}{p^\theta (1 + \alpha)} \right) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{200}{100}$$

$$\alpha = 6.97 \times 10^{-5}$$

$$(2) \quad \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = 373.15 \times 125.6 - 8.314 \times 373.15 \times \ln 8.1 \times 10^{-9} = 105.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \alpha_2 = 0.001 \text{ 代入:}$$

$$K_2^\theta = K_n \left(\frac{p}{p^\theta n_{\text{总}}} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \left(\frac{p}{p^\theta (1 + \alpha)} \right) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{200}{100} = 2 \times 10^{-6}$$

$$K_1^\theta = 9.1 \times 10^{-9}, \quad T_1 = 373.15 \text{ K} \text{ 代入:} \quad \ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$T_2 = 446 \text{ K}$$

$$4. (1) y_B = p_B / p, \quad p = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = 110 \text{ kPa}$$

$$\therefore y_B = 20 / 110 = 0.1818$$

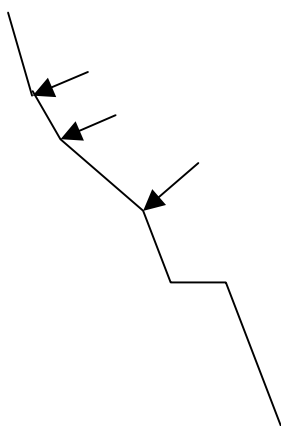
$$(2) p_B = p_B^* x_B f_B, \quad \therefore f_B = 24 / (200 \times 0.1) = 1.2$$

$$P_A = p_A^* x_A f_A, \quad \therefore f_A = (123 - 24) / (100 \times 0.9) = 1.1$$

5. (1) 1. g; 2. l+g; 3. l; 4. B(s)+l; ①5. A(s)+B(s)

(2) ① 气相线, 或露点线; ② 液相线, 或泡点线;
③ 溶剂 A 的凝固点降低曲线; ④ 溶剂 B 的凝固点降低曲线;
⑤ 低共熔线, 或三相线。

(3) 系统点 a 的冷却曲线:



气相降温至第一个拐点, 开始有液体冷凝, 至第二个拐点, 气相消失, 液体冷却至第三个拐点有 A (S) 析出, 达三相线开始有 B(s)析出, 三相平衡共存温度不变, 至液相消失, 温度继续下降。

(4) 首先将系统点为 b 的液体混合物冷却至 (B (s) +l) 两相区内, 有一定量纯 B (s) 析出, 过滤得到 B (s);

将滤液升温至 (g+l) 两相区内, 即进入蒸馏塔内, 塔顶气相中 B 的含量增大, 再冷却至 (B (s) +l) 两相区, 又可有 B (s) 析出;

塔底液相中 A 的含量增大, 再冷却至 (A (s) +l) 两相区, 可有 A (s) 析出, 过滤得到 A (s)。

这种结晶和蒸馏联合操作, 比单纯用蒸馏方法能耗低, 而且也可避免因高温使 A 或 B 组份分解。

$$6. (1) \text{ 偏摩尔量定义: } X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

偏摩尔量性质: 广度量才有偏摩尔量, 偏摩尔量是强度性质

与摩尔量区别：纯物质的摩尔量只是 T, p 的函数， X_B 既是 T, p 的函数，又是混合物组成的函数

运用：计算混合系统的广延量： $X = \sum n_B X_B$

(2) 求标准摩尔反应焓方法：

① 利用物质的标准摩尔生成焓计算 $\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(T)$

② 利用物质的标准摩尔燃烧焓计算 $\Delta_r H_m^\theta(T) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(T)$

③ 利用相关反应的标准摩尔反应焓计算

若反应 1 \pm 反应 2 = 反应 3 ,

则 $\Delta_r H_m^\theta(3) = \Delta_r H_m^\theta(1) \pm \Delta_r H_m^\theta(2)$

④ 利用等压方程计算

$$\ln K^\Theta = -\frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT} + C$$

求标准平衡常数方法：

① 利用物质的标准摩尔生成吉布斯函数计算

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta$$

② 利用物质的标准摩尔生成焓及标准摩尔生成熵计算

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) - T \Delta_r S_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(T)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \sum \nu_B S_m^\theta(T)$$

③ 利用相关反应的标准平衡常数计算

若 反应 1 \pm 反应 2 = 反应 3 ,

则 $K^\theta(3) = K^\theta(1) \times \div K^\theta(2)$

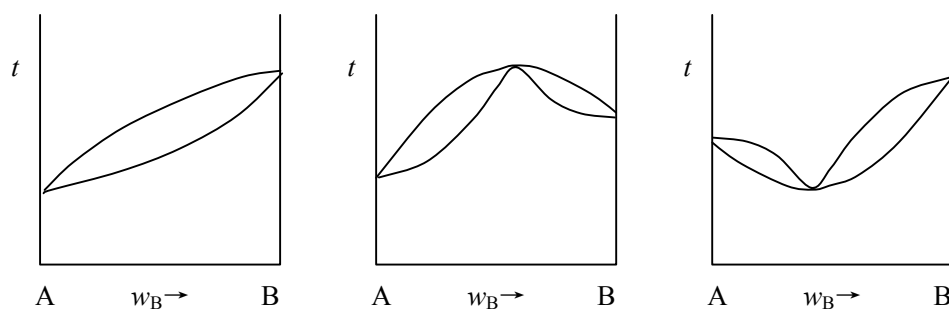
④ 利用等压方程计算

$$\ln K^\Theta = -\frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT} + C$$

⑤ 由实验测定一定温度下反应的平衡组成计算

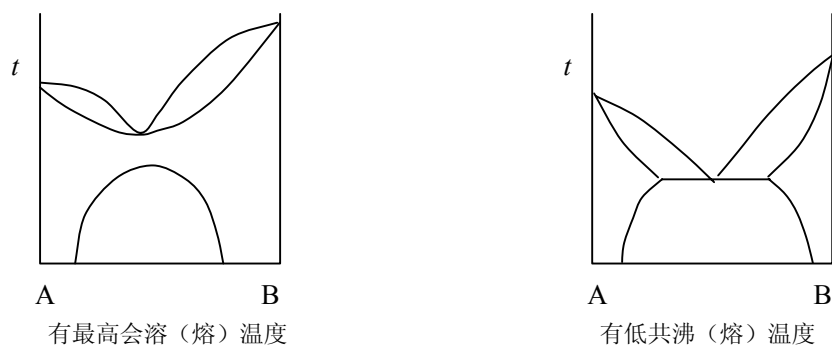
$$K^\Theta = \prod_B (p_B / p^\Theta)^{\nu_B(g)}$$

(3) a. 二组分液态（或固态）完全互溶系统相图

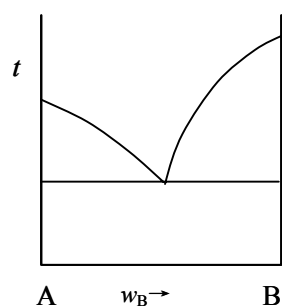


(i) 无恒沸（熔）点 (ii) 具有最高恒沸（熔）点 (iii) 具有最低恒沸（熔）点

b. 二组分液态（或固态）部分互溶的气液或固液系统相图



c. 二组分液态（或固态）完全不互溶系统相图



(4)

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V-nb} \right) dV = -nRT \ln \frac{V_1-nb}{V_2-nb} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

由 $dU = TdS - pdV$ 及 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$,

$$\text{得 } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{nRT}{V - nb} = 0$$

$$\text{即 } \Delta U = 0$$

$$\therefore Q_r = -W_r = -nRT \ln(V_2 - nb)/(V_1 - nb) = -nRT \ln(p_2/p_1)$$

$$\Delta S = Q_r / T = -nR \ln(p_2/p_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = (nRT + nbp_2) - (nRT + nbp_1) = nb(p_2 - p_1)$$

$$\Delta A = -T\Delta S = W_r = nRT \ln(p_2/p_1)$$

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(pV) = nRT \ln(p_2/p_1) + nb(p_2 - p_1)$$