

# 物理化学期末考题(A) 2004-06-18

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

## 1. 填空题 (20 分)

(1) 描述均相平衡系统宏观量间存在的函数关系式称为状态方程，常见的是  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系方程。

① 1mol 理想气体:  $p = ( \quad )$ ;

② 1mol 真实气体的范德华方程:  $p = ( \quad )$ ;

③ 1mol 真实气体的维里方程:  $p = ( \quad )$ 。

(2) 在一个绝热恒容的系统中发生了爆炸反应, 使系统的温度和压力皆显著升高, 则反应前后系统的  $\Delta U$  (  $\quad$  )、 $\Delta H$  (  $\quad$  )、 $\Delta S$  (  $\quad$  )、 $\Delta A$  (  $\quad$  ) (填入  $>0$ 、 $=0$ 、或  $<0$ )。

(3) 在  $\alpha$ 、 $\beta$  两相中都含有 A 和 B 两种物质, 当达到相平衡时, 下列三种结论只有一种是正确的, 它是 (  $\quad$  )。

$$\text{a. } \mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha; \quad \text{b. } \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta; \quad \text{c. } \mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$$

(4) 由克拉佩龙方程  $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_\alpha^\beta V_m}{\Delta_\alpha^\beta H_m}$  可导出适用于蒸发平衡和升华平衡

的克劳修斯 - 克拉佩龙方程的定积分式:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ 推导中引入的三个基本假设分别是:}$$

(  $\quad$  ) ;

(  $\quad$  ) ;

(  $\quad$  ) 。

(5) 溶液中溶剂 (A) 的蒸气压下降, 凝固点降低 (析出纯溶剂) 和沸点升高 (加入不挥发物质) 的数值, 仅与溶液中溶质 (B) 的质

点数目有关而与溶质性质无关，称这种性质为稀溶液的依数性：

蒸气压下降公式  $\Delta p_A = p_A^* \cdot x_B$ ；其中  $x_B$  是：  
( )；凝固点降低公式  $\Delta T_f = K_f \cdot b_B$ ；其中  $K_f$  的物理意义是：( )；沸点升高公式

$\Delta T_b = K_b \cdot b_B$ ，其中  $K_b$  的单位（量纲）是：

- (6) 在一定的温度下将 1molA 和 1molB 两种液体混合形成理想液态混合物，则混合过程的  $\Delta_{\text{mix}}H = ( )$ ； $\Delta_{\text{mix}}S = ( )$ 。（填入具体数值）

- (7) 已知某化学反应的  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ ，且标准平衡常数  $K^\theta$  与温度  $T$  的关系为：

$$\lg K^\theta = -\frac{2100}{T/K} + 4.67$$

，则该反应在 400℃ 时的

$\Delta_r H_m^\theta = ( )$ ， $\Delta_r S_m^\theta = ( )$ （填入具体数值）

- (8) 质量同为  $m$  的两份同种液体，温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ ，比热皆为  $C_p$ ，将二者混合起来，则该过程的熵变  $\Delta S = ( )$ （给出  $\Delta S$  与  $m$ ， $C_p$ ， $T_1$  和  $T_2$  的关系式。

## 2. (15 分)

甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 是重要的化工原料，在高温下通过分子筛可以脱水变为二甲醚 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )，其工艺中首先要将甲醇气化。已知甲醇在 101.325kPa 下的沸点为 64.65℃，此时摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 35.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求在上述条件下将 32 kg 的液体甲醇变为甲醇蒸气时的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

## 3. (15 分)

光气 ( $\text{COCl}_2$ ) 是一种具有烂苹果气味的无色气体，其毒性比氯气大 10 倍。1951 年侵朝美军曾在朝鲜半岛投下光气炸弹，造成数百人死亡和数千人中毒。

已知：100℃ 时，光气分解反应： $\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  的

$$\Delta_r S_m^\theta = 125.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad K^\theta = 8.1 \times 10^{-9},$$

求：(1) 100℃，总压为 200 kPa 时  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的解离度；

(2) 100℃，上述分解反应的  $\Delta_r H_m^\theta$ ；

(1) 总压为 200 kPa 时，若使  $\text{COCl}_2(\text{g})$  的解离度达 0.1% 的温度为多少？（设  $\Delta_r C_{p,m}=0$ ）

4. (15 分)

如同对于一定状态下的真实气体可用不同的状态方程来描述当然有不同的精度一样，对于真实溶液（或液态混合物）也可以用不同的模型处理。

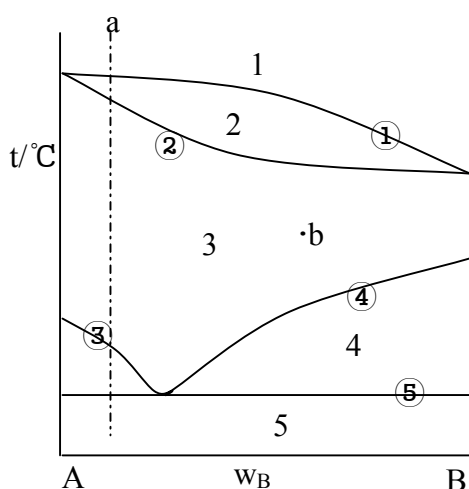
已知在温度  $T$  时纯 A(1) 和 B(1) 的饱和蒸气压分别为  $p_A^* = 100\text{kPa}$  和  $p_B^* = 200\text{kPa}$ ，现有该温度下  $x_B = 0.1$  的 A 和 B 互溶液体且达气液平衡，气相可视为理想气体。

(1) 若按理想液体混合物处理，求气相组成  $y_B$  及蒸气总压力  $p$ ；

(2) 实际测定气相总压为 123 kPa，其中 B 的分压为 24 kPa，若以拉乌尔定律为参考，分别求出液态混合物中 A 和 B 的活度系数。

5. (15 分)

工业生产中有时需要结晶与蒸馏联合运用方可得到纯净物质，已知 A 和 B 二组分形成的液态互溶、固态完全不互溶的气、液、固相图如下：



(1) 标出 1、2、3、4、5 相区内的稳定相；

(2) 图中①、②、③、④、⑤五条线的名称各是什么？

(3) 画出系统点 a 的冷却曲线，并描述过程中的相变化

(4) 现工业中由化学反应只能得到状态为 b 的混合物。据相图，要得到纯 B 和纯 A 应如何操作？

6. (20 分)

(1) 从定义、性质与纯物质摩尔量的区别、应用等方面谈谈你对偏摩尔量的理解。

(2) 一定温度下的某化学反应的摩尔反应焓的求法有多种，至少给出三种计算方法或计算公式：

①：\_\_\_\_\_

②：\_\_\_\_\_

③：\_\_\_\_\_

一定温度下的某化学反应的标准平衡常数 $K^\theta$ 的求法有多种，至少给出三种计算方法或计算公式：

①：\_\_\_\_\_

②：\_\_\_\_\_

③：\_\_\_\_\_

(3) 对于不形成化合物的二组分系统，按两组分相互溶（熔）解度分类，相图主要可以分为三种基本类型，分别画出示意图：

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

（i）低温时液（固）态部分互溶且具有高会溶点，高温时液（固）态完全互溶且具有最低恒沸（熔）点；

（ii）低温时液（固）态部分互溶但无高会溶点，高温时具有低共沸（熔）点。

c. 二组分液态（或固态）完全不互溶系统相图

(4) 若某实际气体的状态方程可用  $p = \frac{nRT}{V - nb}$  表示，式中 $b$ 只是与气

体性质和温度有关的常数，若该气体定温下由 $p_1$ 可逆变化为 $p_2$ ，  
试推导出过程的 $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 及 $\Delta G$ 与 $T$ 、 $p$ 的关系式。