

2001 年 6 月 17 日 答案

第一部分 基础知识测试

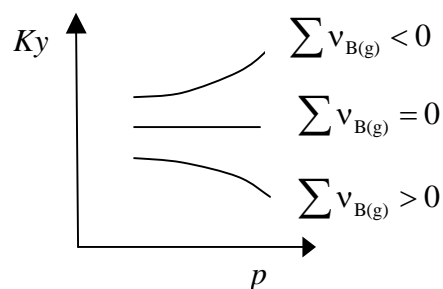
一、注明下列公式适用条件

1. 单纯 pVT 变化、恒压、 $C_{p,m}$ 为常数、 $W'=0$;
2. 理想气体绝热可逆过程, $C_{p,m}$ 、 $C_{v,m}$ 为常数;
3. 纯理想气体; 纯凝聚态物质 B 气液平衡、气态为纯理想气体;
4. 可逆相变;
5. 理想液态混合物任一组分; 理想稀溶液中的溶剂

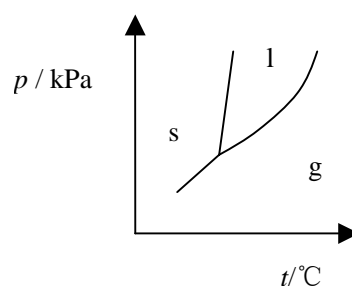
二、填空

1. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ (>0) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ (>0) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ (<0)
2. $\left(\frac{\partial(\Delta_r H_m^\ominus)}{\partial T}\right)_p$ ($=0$) $\left(\frac{\partial(\Delta_r S_m^\ominus)}{\partial T}\right)_p$ ($=0$) $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p$ (>0)
3. 气相质量 50 g, 液相质量 50 g;
4. $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_{v,m}}$; $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/C_{p,m}}$; $\Delta S = 0$
5. ΔU ($<$) Q_p ; ΔS ($>$) $\frac{\Delta H}{T}$; ΔG ($<$) 0 。
6. $C = \underline{1}$, 相数 $P = \underline{2}$, 自由度 $F = \underline{0}$ 。
7. $\Delta_r G = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1}\right)$
8. $\Delta_r S_m^\ominus = \underline{100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ 。
- 9.

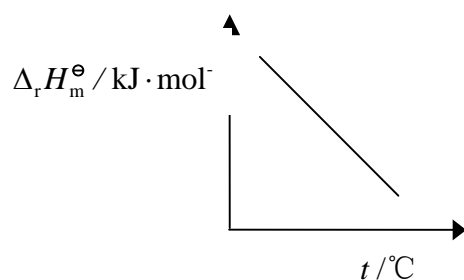
(1)



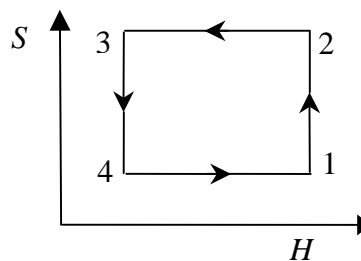
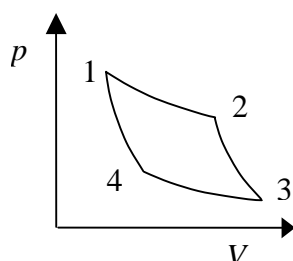
(2)



(3)



(4)



三、解： $\Delta U = 0$ ， $\Delta H = 0$ ， $V_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot V_1 = \frac{0.5}{0.1} \times 2 \text{ dm}^3 = 10 \text{ dm}^3$

$$W = -p_{\text{amb}} \Delta V = -0.1 \times 10^6 \times (10 - 2) \times 10^{-3} \text{ J} = -800 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 800 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{0.5 \times 10^6 \times 2 \times 10^{-3}}{273.15} \ln \frac{0.5}{0.1} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.892 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -273.15 \times 5.892 \text{ J} = -1609 \text{ J}$$

四、解： 对于 A：

$$\ln \frac{p_{A,2}^*}{p_{A,1}^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{178.65}{136.06} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{1}{363.15 \text{ K}} \right) \quad \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* = 31.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算 95°C 下的饱和蒸气压：

$$\ln \frac{178.65}{p_{A(363.15\text{K})}^* / \text{kPa}} = -\frac{31.52 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{368.15} \right) \quad p_{A,95}^* = 155.63 \text{ kPa}$$

同理，对于 B，有 $\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}^* = 38.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

95°C 下的饱和蒸气压： $p_{B,95}^* = 32.99 \text{ kPa}$

在 100 kPa、95℃时，有 $p = p_A + p_B = p_{A,95}^* x_A + p_{B,95}^* (1 - x_A)$

代入数据可得： $x_A = 0.557$ $x_B = 0.443$

五、解： $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

298.15K 时，

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \\ &= (-31.05 - 393.509 + 505.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 81.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus \\ &= (121.3 + 213.74 - 167.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 167.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

298.15K 时，

$$\Delta_r H_m^\ominus(473.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^{473.15} \Delta_r C_{p,m} dT = 79.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(473.15\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^{473.15} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT = 162.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

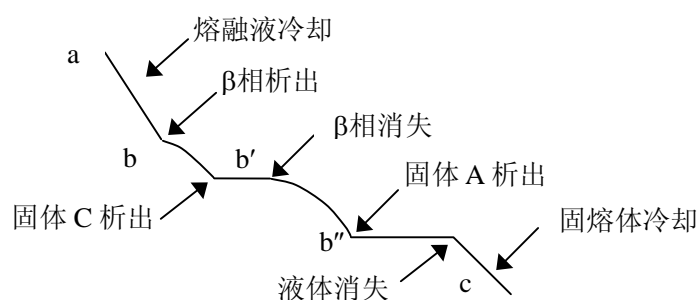
$$\Delta_r G_m^\ominus(473.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(473.15\text{K}) = 2.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{2336}{8.314 \times 473.15} = 0.593 \quad K^\ominus = 1.811 = p_{\text{CO}_2} / p^\ominus$$

可得： $p_{\text{CO}_2} = 181.1 \text{ kPa}$

六、解答： 1. 1---1; 2---1+A; 3---1+C; 4---1+β; 5---β; 6---C+β; 7---A+C

2.



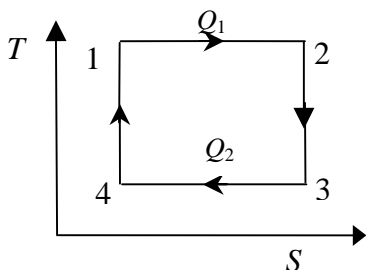
$$3. \frac{m_A}{m_B} = \frac{ce}{dc}$$

$$4. F=0; 1==A+C$$

第二部分 综合能力测试

(说明: 共四题, 每题都有两种选择, 可任选其一)

七、选择一: 在 T - S 坐标系上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 $\eta=1-T_2/T_1$



$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad Q_1 = T_1(S_2 - S_1) \quad \text{且} \quad Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$$

$$\eta = \frac{T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

选择二 解:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}} &= \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}} - T \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}} = -T \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= 8.314 \times 298.15 \times (0.5 \times \ln 0.5 + 0.5 \times \ln 0.5) \text{ J} = -1717.32 \text{ J} \end{aligned}$$

八、

选择一 解: 1. 在难凝结气体中若有水, 则冷却到一定程度时就会有 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 凝出。由于 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 相当于单组分的气液平衡, 在一定的压力下, 二者就会

有一定的平衡温度。空气中水的含量一般用 $\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{air}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{air}}} = y_{\text{H}_2\text{O}}$ 。水蒸气的分

压越高, 露点越高; 相反, 分压越小, 露点越低。露点和水蒸气的分压成一定的对应函数关系, 所以可以用露点表示水含量。

2. 解: 难溶盐可以表示为 (举例) $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

平衡时二者的化学势相等。当加入同离子 Ag^+ 后, 因 Ag^+ 的浓度增大, 使化学势增大, 故反应向左进行, 使 Ag_2SO_4 的溶解度减小。

选择二

1 证明: $dH = TdS + Vdp$, 对 1 mol 物质有 $\left(\frac{\partial H_{\text{m}}}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S_{\text{m}}}{\partial p}\right)_T + V_{\text{m}}$

又因为: $\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 于是: $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$

将范德华方程改写为: $-bp + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT$ 当 p 不大时, $\frac{a}{V_m} \approx \frac{aRT}{p}$

则方程可简化为: $pV_m - bp + \frac{ap}{RT} = RT$ ----- (1)

得: $V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$ 对 T 求导, 得: $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$ ----- (2)

将 (1)、(2) 式联立: $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = b - \frac{2a}{RT}$

2. 证明: $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-1}{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p} = -\frac{1}{C_{p,m}} \left(b - \frac{2a}{RT}\right)$

显然, 当 $b - \frac{2a}{RT} = 0$ 时, $\mu_{J-T} = 0$, 可解得: $T = \frac{2a}{Rb}$

九、

选择一 解: 反应(1) $\text{UO}_2(\text{s}) + 2\text{F}_2(\text{g}) == \text{UF}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ ----- $\Delta_r G_m^\ominus(1)$

反应(1) $\text{UO}_2(\text{s}) + 2\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) == \text{UF}_4(\text{l}) + 2\text{CO}(\text{g})$ ----- $\Delta_r G_m^\ominus(2)$

由于 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{F}_2) = 0$, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2) = 0$, $\Delta_f G_m^\ominus(\text{C}) = 0$,

所以 $\Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -137.168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应的吉布斯函数越负, 反应的趋势越大, 平衡常数越大, 即 UF_4 收率肯定越大。

又因为 $\Delta_r G_m^\ominus(2) = -RT \ln K^\ominus(2)$, $\Delta_r G_m^\ominus(1) = -RT \ln K^\ominus(1)$

$\frac{K^\ominus(2)}{K^\ominus(1)} = e^{\frac{137.168}{RT}} = e^{55.34} = 1.018 \times 10^{24}$ 增大的数量级为 10^{24} , 基本认为进行到底。

选择二

(1) 从 Maxwell 关系式证明:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

(2) 从循环关系式证明:

$$\text{由 } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1$$

$$\text{得: } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

(3) 从 Jcobi 行列式证明:

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

十、选择一

(1) 解: 人工降雨是人为地将不饱和水蒸气变为饱和水蒸气, 再降温至液相区形成雨。使云降温一般是利用混入了一些超细固体物质的固态二氧化碳(干冰), 干冰升华过程中会吸收大量热使云层温度迅速下降而进入液相区, 再加上成核中心的存在, 水蒸气迅速凝结在固体上使之重量加大, 加上下降过程中与更多的小水滴相碰, 体积越来越大, 受重力作用下降成雨。

防雹则是利用炮弹将强放热的物质打入云层, 在那里进行强放热反应, 使低温云层的温度升高, 远离固相区而进入气相区或液相区。

(2) 解: 首先要判断反应能否进行, 用 ΔG 判断; 计算反应焓, 判断是吸热还是放热反应? (需要供热还是冷却?); 计算平衡常数 K , 如果原料和产品需要提纯, 则还需要相平衡知识, 包括相平衡数据的测定, 设计提纯路线等。

选择二

(1) 理想气体分子间无作用力, 分子本身不占有体积, 它是实际气体压力趋近于零时的极限情况, 是一种理想化的模型, 以它作为比较基准, 实际气体与它的

偏差大小 $Z = \frac{(pV)_{\text{non-ideal}}}{(pV)_{\text{ideal}}}$ 就可表示非理想程度。Z 的大小反映了偏离程度。

对理想气体, $Z=1$; 对非理想气体 $Z \neq 1$ 。对实际气体进行的校正就是从分子间有相互作用和分子本身占有体积这两个角度来考虑的, 如范德华气体。

理想溶液中, 分子间存在作用力, 而且相同分子间的作用力与不同分子间的作用力相同。在理想溶液中, $\gamma \equiv 1$ 或 $\gamma \equiv a$; 实际溶液中 $\gamma \equiv f(x)$, 同样, γ 的大小可表示偏离理想溶液的程度。

可逆过程也是理想化的过程。在这个过程中, 每时每刻系统的强度性质与环境间的相差无限小, 可作最大功或消耗最小功, 因而功率最大, 是实际过程的极限目标, 实际过程的效率都比它小。偏差越大, 过程的效率越低。

严格意义上讲, 理想气体、理想液态混合物和可逆过程只是科学上抽象出来的、作为比较基准的概念。

(2) 解: 通常把偏摩尔吉布斯函数称为化学势, $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$, 即在一定的

T 、 p 和其它组分不变的情况下, 在无限大量的某一定组成的系统中加入 1 mol 的组分 B 而引起的系统吉布斯函数的变化值。系统在变化过程中, 总化学势的变化值等于系统的吉布斯函数的增加值, 相当于最大非体积功。

在 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 的相变化过程中, 若 $\mu_\alpha > \mu_\beta$ 则过程向右进行, 反之, 过程向左进行。

在化学变化过程中, $\sum \nu_B \mu_B < 0$ 则反应正向进行。