

2010~2011 学年第一学期期末考试试卷
《物理化学》(B 卷 共 4 页)

(考试时间: 2010 年 12 月 17 日)

一、简答题 (22 分)

- 1、写出任意四个你学过的状态函数。状态函数有何特点? 当系统经历一循环过程时, 其状态函数的改变量是多少? (5 分)
- 2、亚稳状态为热力学不稳定状态, 写出四种你所学过的亚稳状态, 并说明导致亚稳状态形成并存在的根本原因是什么? (5 分)
- 3、写出稀溶液的依数性性质及其计算公式。(6 分)

- ① _____。
- ② _____。
- ③ _____。
- ④ _____。

- 4、一定温度下某化学反应标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\theta$ 的求法有多种, 请至少给出四种计算方法或计算公式: (6 分)

- ① _____。
- ② _____。
- ③ _____。
- ④ _____。

二、填空题 (共 25 分, 每空一分)

1、液体的饱和蒸汽压是指_____。

液体的正常沸点是指_____。

2、1mol 单原子理想气体从同一始态体积 V_1 出发, 经绝热可逆膨胀过程变至 $10V_1$, 则 $\Delta S =$ _____ $J \cdot K^{-1}$ 。

3、状态函数的改变量与_____有关, 而与_____无关。

4、写出多组分系统中偏摩尔焓的定义式: $H_B =$ _____。

5、写出组成恒定封闭系统的热力学基本方程: $dG=$ _____; $dH=$ _____。

6、写出理想气体混合物中组分 B 的化学势表达式: $\mu_B=$ _____。

7、恒温恒压下, 相变化朝着化学势 _____ 的方向自发进行。

8、 $W \cdot ^\circ$ 的恒温恒压化学反应的平衡条件为 _____。

9、胶体系统产生丁达尔现象的原因是 _____。

10、在一定温度下, 在含有 NO_3^- , K^+ , Ag^+ 的水溶液中, 微小的 AgI 晶体粒子, 最容易吸附 _____ 离子, 而使胶体粒子带 _____ 电荷。

11、在 $T=300\text{K}$, $p(\text{总})=200\text{kPa}$ 下, 向反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g})=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡系统 中加入一定量的惰性气体, 此反应的 K_y _____, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ 的转化率 ∂ _____。

12、某反应其反应物 a 反应掉 $3/4$ 所需时间是其反应掉一半所需时间的 2 倍, 则此反应必为 _____ 级反应。

13、某一级反应在 300K 时半衰期为 50min , 在 310K 时半衰期为 10min , 则此反应的活化能 $E_a=$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

14、在一定条件下, 液体分子间的作用力越大, 其表面张力 _____。

15、热力学第三定律可叙述为 _____ 其表 达式为 _____。

16 质量摩尔浓度为 b 的 K_2SO_4 的水溶液的离子强度 $I=$ _____。

17、在一真空容器中, 将 CaCO_3 加热并达到分解平衡: $\text{CaCO}_3(\text{s})=\text{CaO}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$, 则该系统的组分数 $C=$ _____, 相数 $P=$ _____, 自由度 $F=$ _____。

三、相图题 (13 分)

在温度 T 下, 纯 A (1) 和纯 B (1) 的饱和蒸气压分别为 40kPa 和 120kPa 。已知 A、B 两液体可形成理想液态混合物。其压力-组成图如下:

(1) 说明图中 C、D 两点的含义、①、②两条线的名称并标出 1、2、3 各相区内的相态;

(2) 描述系统点 a 经 a_1 , a_2 至 a_3 的状态变化过程。

在温度 T 下, 将 $y_B=0.60$ 的 A、B 混合气体于气缸中进行恒温缓慢压缩。求凝结出第一滴小

液滴 (不改变气相组成) 时系统的总压及微小液滴的组成 x_B 各为多少?

四、计算题 (12 分)

已知原电池 $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+})=0.01\} \parallel \text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-)=0.5\} \mid \text{Cl}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) \mid \text{Pt}$ 中, 25°C 时 $E^\theta(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4028\text{V}$; $E^\theta(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1.3580\text{V}$;

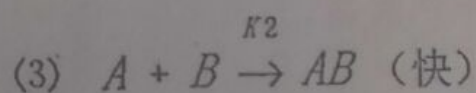
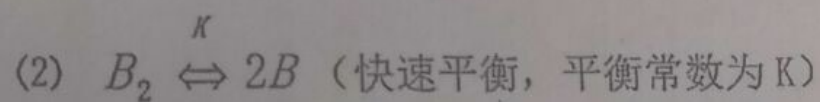
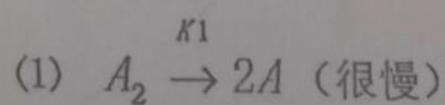
(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算 25°C 时此电池的标准电动势 E^θ , 电动势 E , 电池反应的标准平衡常数 K^θ 及 $\Delta_r G_m^\theta$ 。

五、推理题 (8 分)

若 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 反应的机理如下, 试用稳态法导出用 dc_{AB}/dt 表示的速率方程。注:

k_1 是以 c_A 的变化表示反应速率的速率常数。



六、计算题 (12 分)

已知水在 100°C 时的饱和蒸汽压 $p_s = 101.325\text{kPa}$, 在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = 40.668\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在 100°C 、 101.325kPa 下使 1kg 水蒸气全部凝结成液体水时的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。设水蒸气为理想气体。

七、计算题 (8 分)

已知反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta$, $\Delta_r S_m^\theta$ 分别为 $180.50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $24.791\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设反应的 $\Delta_r C_{pm} = 0$ 。

(1) 计算反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 为 $125.52\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时反应的温度。

(2) 反应在 $\Delta_r G_m^\theta$ 为 $125.52\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时的温度下, 等摩尔比的 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 开始进行

反应, 求反应达平衡时 N_2 的平衡转化率是多少?

(3) 求上述反应在 1000 下的标准平衡常数 K^θ 。

答案

1. 状态函数: A, G, H, U, S, T, P, V (2分, 每个0.5分)

特点: 状态函数的改变量与变化的具体途径无关, 只与始、末状态有关。(1分)

$\Delta x=0$ (2分)

2. 过饱和蒸气, 过冷液体, 过热液体, 过饱和溶液 (写出两个2分, 另两个共1分)

根本原因: 新相难以形成 (2分)

3.

① 溶剂蒸气压下降: $\Delta p_A = p_A^* x_B$

② 凝固点降低: $\Delta T_f = k_f b_B$

③ 沸点升高: $\Delta T_b = k_b b_B$

④ 渗透压: $\Pi v = n_B RT$ 或 $\Pi = C_B RT$

4.

$$\textcircled{1} \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$$

$$\textcircled{2} \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta S_m^\ominus$$

$$\textcircled{3} \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\textcircled{4} \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$$

一. 填空题 (共25分, 每空1分)

1. 一定温度下气液两相平衡时饱和蒸汽的压力
101.325kPa 外压下的沸点

2. 0

3. 初、末状态

变化的具体途径

$$4. H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c}$$

$$5. -sdT + vdp$$

$$Tds + vdp$$

$$6. \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

7. 减小

$$8. \Delta_r G_m = 0$$

9. 光的散射

10. Ag^+ 正

11. 不变 变大

12. 一

13. 124.442

14. 越大

15. 纯物质, 完美晶体, 0K 时熵值为零

$$S^*(0K, \text{完美晶体}) = 0$$

16. 3b

17. 2 3 1

