

序号

苏州大学 物理化学（一）上 课程小测验（一）

考试形式 闭卷 2020 年 10 月 15 日 共 4 页

院系材料与化学化工学部 年级 2018 成绩

92

一、简答题（6 题，每题 5 分，共 30 分）

1. 根据 CO_2 气体与液体的等温线，请回答使真实气体液化的必要条件是什么？
 必须使气体液化时的温度，低于该气体液化时的最高温度 T_c 。
 当温度高于临界温度 T_c 时，气体将无法液化。

2. 根据理想气体模型，试说明实际气体的压力 (p) 和体积 (V) 与理想气体相比，

分别会发生正偏差还是负偏差？

根据范德瓦耳斯方程， $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ ；理想气体方程 $pV = nRT$

故一定时，压力发生负偏差

压力一定时，体积发生正偏差

3. 比较将 1 mol 373 K、标准压力下的水分别经历：①等温、等压可逆蒸发；②真空蒸发，变成 373 K、标准压力下的水蒸气，这两种过程的功和热的大小。

① $Q_p = nC_{p,m}\Delta T = 0$ ， $W = -p\Delta V$ ， $\Delta U = W$ 。

② $Q = 0$ ， $W = 0$ ， $\Delta U = 0$

故这两种过程中，①的功和热均大于②

4. 根据公式 $\Delta H = Q_p$ 的适用条件，完成下表，分析下列各过程适用或者不适用

$\Delta H = Q_p$ 以及原因。

过程	是否适用（填是或者否）	原因
理想气体绝热等外压膨胀	否	在等压下发生反应
$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \xrightarrow{273 \text{ K}, 101.3 \text{ kPa}} \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	否	$\Delta H = Q_p$ 适用于液体
电池反应 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	否	$\Delta H = Q_p$ 适用于气体，该反应在溶液中进行
理想气体等温可逆膨胀	否	不是在等压条件下



5. 欲测定某有机物的燃烧热 Q_p ，一般使反应在氧弹中进行，实验测得的热效应为 Q_v ，请写出两种热效应之间的关系式及关系式中各符号的含义。

$$Q_p = n \cdot C_{p,m} \Delta T, \quad C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{故 } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial T} \right]_p \quad \text{故 } Q_p = Q_v + nR \Delta T$$

$$Q_v = n \cdot C_{v,m} \Delta T, \quad C_{v,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = C_v + nR$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right]_p$$

6. 在 298 K 和标准压力下，已知 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 石墨}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 金刚石}) = -395.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，请计算金刚石的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 金刚石})$ 。

$$C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus$$

$$= -[(-1) \times (-393.5) + 1 \times (-395.3)]$$

$$= 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{故 } \Delta_f H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus$$

$$= 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 金刚石}) - 1 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 石墨})$$

$$= \Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 金刚石})$$

$$= 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{故 } \Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 金刚石}) = 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

二、计算题 (3 题, 共 55 分)

7. (15 分) 用电解水的方法制备氢气时，氢气总是被水蒸气饱和，现在用降温的方法去除部分水蒸气。现在在 298 K 条件下制得的饱和了水蒸气的氢气通入 283 K、压力恒定为 128.5 kPa 的冷凝器中，试计算在冷凝前后混合气体中水蒸气的摩尔分数。已知在 298 K 和 283 K 时，水的饱和蒸气压分别为 3.167 kPa 和 1.227 kPa。混合气体近似作为理想气体。

解：冷凝后水蒸气的摩尔分数： $\gamma_2 = \frac{P(283\text{K}, H_2O)}{P} = \frac{1.227}{128.5} \times 100\% = 0.95\%$

冷凝前： $\gamma_1 = \frac{P(298\text{K}, H_2O)}{P} = \frac{3.167}{128.5} \times 100\% = 2.4\%$

+15



8. (20分) 在 573K 时, 将 1mol Ne (可视为理想气体) 从 1000 kPa 经绝热可逆膨胀到 100 kPa。求 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解: 该过程为绝热过程: $Q=0$ 。

$$\text{Ne 为单原子气体, 故 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

$$\text{故 } P_1^{-\gamma} T_1^{\gamma} = P_2^{-\gamma} T_2^{\gamma}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\ &= 573 \times \left(\frac{1000}{100} \right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}} \\ &= 228.12 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T$$

$$\begin{aligned} &= 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (228.12 - 573) \\ &= -7168.33 \text{ J} \end{aligned}$$

根据 $\Delta U = Q + W$ 得

$$W = \Delta U = -4301.00 \text{ J}$$

$$\text{故 } \Delta U = n C_{v,m} \Delta T$$

$$\begin{aligned} &= 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (228.12 - 573) \\ &= -4301.00 \text{ J} \end{aligned}$$

9. (20分) 求反应 $\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)}$ 的反应热效应与温度的关系式。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$ (kJ·mol ⁻¹)	$C_p = a + bT + cT^2$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)		
		a	$10^3 b$	$10^6 c$
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{(g)}$	0	29.08	-0.837	2.01
C(s)	0	17.15	4.27	/
H ₂ O(g)	-241.8	30.13	11.30	/
CO ₂ (g)	-393.5	44.14	9.04	/

$$\begin{aligned} \text{解: } \text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} &= \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \quad \text{故 } \int_{298}^T \Delta C_p dT \\ &\quad \downarrow \Delta H_1 \quad \quad \quad \uparrow \Delta H_2 \\ \text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} &= \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \\ 298 \text{ K} &\quad \quad \quad 298 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_2 &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus \\ &= -2 \times (-241.8) + (-393.5) \\ &= 90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{m,1} + \Delta_r H_{m,2} = \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\begin{aligned} &= \int_{298}^T [44.14 + 29.08 \times 2 - 17.15 - 2 \times 30.13] + \\ &\quad [9.04 - 0.837 \times 2 - 4.27 - 2 \times 11.30] \times 10^{-3} T \\ &\quad + 2 \times 2.01 \times 10^{-6} T^2] dT \\ &= \int_{298}^T [24.89 - 20.71 \times 10^{-3} T + 4.02 \times 10^{-6} T^2] dT \\ &= 1.34 \times 10^{-6} (T^3 - 298^3) - 10.355 \times 10^{-3} (T^2 - 298^2) \\ &\quad + 24.89 (T - 298) \\ &= 1.34 \times 10^{-6} T^3 - 10.355 \times 10^{-3} T^2 + 24.89 T \\ &\quad - 6533.11 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_r H_m &= \Delta_r H_{m,2} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \\ &= 1.34 \times 10^{-6} T^3 - 10.355 \times 10^{-3} T^2 \\ &\quad + 24.89 T + 83566.9 \end{aligned}$$



三、证明题 (1题, 共15分)

10、某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$ (b 是大于零的常数), 请证明该气体的热力学能 U 只是温度 T 的函数, 而焓不仅与温度 T 有关, 还与气体的体积 V_m 或

压力 p 有关. 【提示: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$; $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 】

解: ~~$\frac{\partial U}{\partial V}$~~ $pV_m = RT + bp$

$$\text{故 } p = \frac{RT}{V_m - b}$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$= \frac{RT}{V_m - b} - p$$

$$= p - p$$

$$= 0$$

故 U 只是温度 T 的函数。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= V - \frac{TR}{p}$$

$$= b \neq 0$$

故焓与压力 p 有关。

+15

