

浙江工业大学 2013 / 2014 (2) 学年

期终复习卷 3 答案

一、选择题

1、b, 2、d, 3、b, 4、d, 5、a, 6、c, 7、b, 8、b, 9、a, 10、c

热力学温标是 Kelvin 根据 Carnot 循环提出来的。即工作于两个热源之间的 Carnot 机, 在

两个热源间交换的热与两个热源的温度有关系 $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$, 这样写出温度的比值。还需要选

定参考点。第十一届国际计量大会(1960 年)规定以纯水的三相点的温度定为开氏温标的参考点, 规定其温度为 273.15 K, 1 K 等于水的三相点的热力学温度的 1/273.15, 于是热力学温标就完全确定了。

11、a, 12、c, 13、b, 14、a

因为 $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V = p / T > 0$

15、c $\Delta S = Q_R / T$, $Q_R = W_m = 5Q$, 所以 $\Delta S = 5Q / T$

16、a, 17、d, 19、c, 因为 $(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p = \Delta C_{p,m} = 0$

所以 $(\partial \Delta_r S_m / \partial T)_p = \Delta C_{p,m} / T = 0$

20、b, 21、c, 22、b, 23、a

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_T = V_m^*(B) \quad dG_B = V_m^*(B) dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_{B,m} \quad d\mu_B = V_{B,m} dp$$

因为 $V_m^*(B) > V_{B,m}$, 当增加压力时 $d\mu_B < dG_B$

24、b 增压能可使冰变为水。25、d, 化学势无绝对值, 不同物质的化学势不可比较。

26、(1)b; (2)b; 27、c, 28、a, 29、b, 30、b, 31、b, 32、c, 33、a, 34、b, 35、d

二、计算题

1、解: $Q = Q_p = \Delta H = n \Delta_{fus} H_m = 1 \times 335 \times 18 \times 10^{-3} = 6.03(\text{kJ})$ [2]

$$W = -p_e \Delta V = -101325 \times \left(\frac{18}{0.917} - \frac{18}{1} \right) \times 10^{-6} = -0.165(\text{J})$$
 [2]

$$\Delta U = Q + W = 6.03 - 0.000165 = 6.03(\text{kJ})$$
 [2]

2、解: (1) $W = -52.88 \text{ J}$

$$Q = 2139.93 \text{ J}$$

$$\Delta U = 2087.05 \text{ J}$$

$$\Delta H = 2259.4 \text{ J}$$

(2) $\Delta U = 2087.05 \text{ J}$

$$\Delta H = 2259.4 \text{ J}$$

$$Q=2087.05 \text{ J}$$

$$W=0$$

$$3、\text{解：} \Delta U = 0 \therefore \Delta T = 0 \quad [3]$$

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1) = -1718 \text{ J} \quad [3]$$

$$Q = -W = 1718 \text{ J} \quad [2]$$

$$\Delta H = 0 \quad [2]$$

4、解：1 kg 25℃的空气中 $n(\text{O}_2)=7.28\text{mol}$, $x(\text{O}_2)=0.21$, $n(\text{N}_2)=27.39\text{mol}$, $x(\text{N}_2)=0.79$, 混合过程 $\Delta G = n(\text{O}_2)RT \ln x(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)RT \ln x(\text{N}_2) = -44.15 \text{ kJ}$, 所以完全分离至少需要耗费 44.15kJ 非体积功。

$$5、\text{解：} W = nRT \ln(p_1/p_2) = 5.230 \text{ kJ} \quad [2]$$

$$\text{因为} \Delta T = 0, \text{ 所以} \Delta U = 0, \quad Q_k = W = 5.230 \text{ kJ} \quad [1]$$

$$\Delta S = Q_k/T = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad [2]$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nRT = 0 \quad [1]$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -5.230 \text{ kJ} \quad [2]$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -5.230 \text{ kJ} \quad [2]$$

$$8、\text{解：细胞中水的活度 } a_{\text{H}_2\text{O}} = p/p^* = 0.9742 \quad [2]$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_{\text{H}_2\text{O},m}} \ln a_A \approx -\frac{RT}{V_m(\text{H}_2\text{O})} \ln a_A = 3.744 \times 10^6 \text{ Pa} \quad [4]$$

9、解：在恒温、恒压下，两组分溶液的吉布斯-杜亥姆方程为

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

$$\text{而 } \mu_i = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i/p^\ominus$$

$$d\mu_i = RT dp_i/p^\ominus$$

代入上式，有

$$x_A dp_A/p_A + x_B dp_B/p_B = 0$$

$$\text{溶剂 A 遵守拉乌尔定律 } p_A = p_A^* x_A$$

$$\text{恒温下 } dp_A = p_A^* dx_A$$

$$dp_A/p_A = dx_A/x_A$$

代入上式，得

$$x_B dp_B/p_B = -x_A dp_A/p_A = -x_A dx_A/x_A = -dx_A = dx_B$$

即 $dp_B/p_B = dx_B/x_B$

两边积分

$$\ln \{p_B\} = \ln x_B + \ln \{C\}$$

$$p_B = Cx_B$$

令 $C = k_{x,B}$, 得

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

可见溶质遵守亨利定律。

10、解：设 H_2S 的摩尔分数为 x , 则,

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln[(1-x)/x] \geq 0 \quad [3 \text{ 分}]$$

$$\therefore [(1-x)/x] \geq \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$$

$$= \exp[-(-7320 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})]$$

[1 分]

$$\text{解得 } x \leq 0.050 \quad [1 \text{ 分}]$$

$$11、\text{解： } \Delta_r G_m^\ominus = -166732 + 63.01 \times 873.2 = -111712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [2 \text{ 分}]$$

$$\because \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = 1/2 \times RT \ln(p_{O_2} / p^\ominus) \quad [1 \text{ 分}]$$

$$\therefore p_{O_2} = p^\ominus \times \exp(2 \Delta_r G_m^\ominus / RT) = 4.37 \times 10^{-9} \text{ Pa} \quad [2 \text{ 分}]$$

$$12、\text{解： } \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) = -241.8 \times 6 + 90.37 \times 4 + 46.19 \times 4$$

$$= -904.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1 \text{ 分}]$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298 \text{ K}) = -228.59 \times 6 + 4 \times 86.69 + 16.63 \times 4$$

$$= -958.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1 \text{ 分}]$$

$$\ln K^\ominus (298 \text{ K}) = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = 386.8 \quad [2 \text{ 分}]$$

$$\because d \ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$$

$$\therefore \ln K^\ominus_2 = \ln K^\ominus_1 + (\Delta_r H_m^\ominus / R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$= 386.8 - (904560 / 8.314) \times (1/298 - 1/1073) = 123.1 \quad [4 \text{ 分}]$$

$$K^\ominus (1073 \text{ K}) = 2.90 \times 10^{53} \quad [2 \text{ 分}]$$

13、解：因为 $\Theta_r = h^2 / (8\pi^2 I k)$ [1]

所以 $I = h^2 / (8\pi^2 \Theta_r k)$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 2.89 \times 1.38 \times 10^{-23}} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = 1.40 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

则 $q_r = 8\pi^2 I k T / (\sigma h^2) = T / (\sigma \Theta_r) = \frac{298.15}{2 \times 2.89} = 51.58$ [2]

故 $S_{r,m} = R \ln q_r + R = R(\ln q_r + 1)$

$$= [8.314 \times (\ln 51.58 + 1)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [2]$$