浙江工业大学 2013/ 2014（2）学年
期终复习卷 1 答案

一、选择题

1、c，2、c， 4、b，5、d， 7、c， 8、d，
9、b，因为 绝热可逆 $\Delta S = 0$ ，绝热不可逆 $\Delta S > 0$。 所以 状态函数 S 不同，故终态不能相同。
10、b， 11、c，12、c，13、c，14、c， 16、b，
17、a ，由 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ 与 $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$ 可导出 ：$(\partial U/\partial S)_V = T$ $(\partial H/\partial S)_p = T$
18、b，
19、a ，因为 $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$ $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$ ，通常情况下 $C_{p,\mathrm{m}} > C_{V,\mathrm{m}}$，$X < Y$
20、d
21、d，22、a ，23、b，24、a ，25、d，26、c，27、c，28、d，29、b，30、b
31、d ， 32、c ，33、b，34、b，35、b，36、b，37、c，38、a ，

二、计算题

1、解：

(1) 因为 $C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R=8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

所以 $C_{p,\mathrm{m}}=(33.83+8.2\times10^{-3}\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ [2]

(2) $\Delta T=0$，所以 $\Delta U=\Delta H=0$ [2]

(3) 若是进行绝热自由膨胀，则 $W=Q=0$

所以 $\Delta U=\Delta H=0$ 可与(2)过程等效 [1]

2、解：$(2)-(4)$, $\mathrm{C}(s)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)=\mathrm{CO}(g)$

得 $\Delta_f H_m^\ominus(298\mathrm{K,CO(g)})=-110.5\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ [2]

$$(2)+2\times(3)-(1), \mathrm{C}(s)+2\mathrm{H_2}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)=\mathrm{CH_3OH}(g)$$

得 $\Delta_f H_m^\ominus(298\ \mathrm{K,CH_3OH(g)})=-201.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ [2]

反应 $\mathrm{CO(g)+2H_2(g)=CH_3OH(g)}$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K})=-90.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ [2]

3、解：上述反应

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\,\mathrm{K})=\Delta_f H_m^\ominus(298\,\mathrm{K})[\mathrm{CH_2{=\!=}CHCl(g)}]-\Delta_f H_m^\ominus(298\,\mathrm{K})[\mathrm{C_2H_2(g)}]$$

$$-\Delta_f H_m^\ominus(298\,\mathrm{K})[\mathrm{HCl(g)}]=35-227+92=-100\ \mathrm{J}$$ [3]

1 kg HCl 反应所放热量 100×(1×10^3)/36.5=2740 kJ [2]
所需冷却水量 2740×10^3/[4.184×(25-10)×10^3]= 43.66 kg [3]

4、解：$Q=0,\ \Delta U=W$，即 $nC_{V,m}\left(T_2-T_1\right)=-p_e\left(V_2-V_1\right)$

将 $n=\dfrac{2.0\times10^6\times20\times10^{-3}}{8.314\times474}=10.15\text{mol}$

$C_{V,m}=\dfrac{5}{2}R$

$V_2=\dfrac{10.15\times8.314T_2}{1.0\times10^6}=84.39\times10^{-6}T_2$ 代入上式

得：$10.15\times\dfrac{5}{2}R\times\left(T_2-474\right)=-1.0\times10^6\times\left(84.39\times10^{-6}T_2-20\times10^{-3}\right)$

解得 $T_2=406.3\text{K}$ [2]

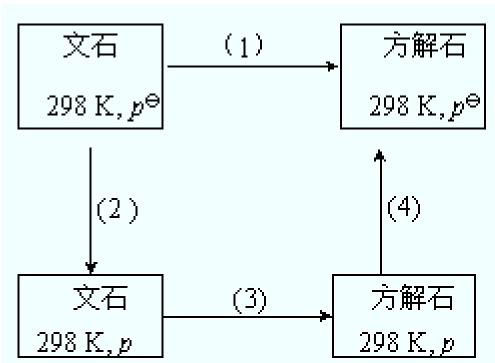
该过程属于 pTV 都改变的过程，所以

$\Delta S=nC_{p,,m}\ln\dfrac{T_2}{T_1}+nR\ln\dfrac{p_1}{p_2}$ [2]

$=10.15\times2.5R\times\ln\dfrac{406.3}{474}+10.15\times8.314\times\ln\dfrac{2.0}{1.0}$

=25.98J.K^{-1} [1]

6、解：设由下面循环途径求其平衡共存时的压力文石



$\Delta_{trs}G_1=\Delta G_2+\Delta_{trs}G_3+\Delta G_4=\left[V(\text{方})-V(\text{文})\right]\left(p^{\ominus}-p\right)$

解得 p = 2.89×10^8 Pa

7、解：

$\Delta U=\Delta H=0$ ；$W=-Q=3.5$ kJ； [4]

$\Delta S=Q_R/T=nR\ln10=(19.14n)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ [2]

$\Delta G=\Delta A=-T\Delta S=(-5.7n)$ kJ [4]

8、解：$\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum_{\mathrm{B}} v_{\mathrm{B}} \Delta_r H_m^{\ominus}(\mathrm{B}) = -184.624\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ [2]

$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_{\mathrm{B}} v_{\mathrm{B}} S_m^{\ominus}(\mathrm{B}) = 16.08\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ [2]

$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = -189.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ [2]

根据吉－亥公式：$\left[\partial\left(\Delta_r G_m^{\ominus}/T\right)/\partial T\right]_p = -\Delta_r H_m^{\ominus}/T^2$

则 $\Delta_r G_m^{\ominus}(333\mathrm{K}) = \left[\Delta_r G_m^{\ominus}(298\mathrm{K})/298\mathrm{K} + \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1 - T_2)/(T_1 T_2)\right] T_2$

$= -0.570\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ [2]

$\Delta_r A_m^{\ominus}(333\mathrm{K}) = \Delta_r G_m^{\ominus}(333\mathrm{K}) - \sum_{\mathrm{B}} v_{\mathrm{B}} RT = \Delta_r G_m^{\ominus}(333\mathrm{K})$

$= -0.570\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ [2]

10、解：

(1) W=0，$Q = \Delta U + W = \Delta U$ [1]

Q＝△H－$p_{外}[V(\mathrm{g}) - V(\mathrm{l})]$

≈ΔH－$p_{外}V(\mathrm{g})$

$= n\Delta_{vap} H_m^{\ominus} - nRT$

＝1mol×30770J.mol^{-1}－1mol×8.314J.K^{-1}.mol^{-1}×353K

＝27835 J [2]

(2) $\Delta_{vap} S_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \Delta_{vap} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}/T$=87.2 J·K^{-1}·mol^{-1} [2]

$\Delta_{vap} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \Delta_{vap} H_{\mathrm{m}}^{\ominus} - T\Delta_{vap} S_{\mathrm{m}}^{\ominus} = 0$ [2]

(3) $\Delta S_{环} = -Q/T = -78.9\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$ [2]

(4) $\Delta S_{隔离} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 8.3\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} > 0$ [1]

故为不可逆过程

(5) 根据克-克方程求得：p_2=14.63 kPa [5]

11、解：

(1) $a_{\mathrm{H_2O}} = p/(p^*)$ = 2733 Pa/133.1 Pa = 20.5 [3]

(2) $a_{\mathrm{H_2O}} = p/(p^*)$ = 2733 Pa/3173 Pa = 0.861 [3]

12、解：(1) $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_p = -RT\ln K_p + RT\ln[(1.5\times1.5)/(1.5\times1.5)]$

$= 2.77\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} > 0$ ∴反应不能自发进行 [3 分]

(2) $\Delta_r G_m = -RT\ln K_p + RT\ln Q_p$

$= -8.314\times973\times\ln0.71 + 8.314\times973\ln[(1.5\times1.5)/(10\times5)]$

$= -22.3\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} < 0$ 能自发进行 [2 分]

13、解：$A = -kT\ln(q^N/N!) = -kT[N\ln V + N\ln f(T) - \ln N!]$ [2]

$p = -(\partial A/\partial V)_{T,N} = NkT(\partial \ln V/\partial V))_{T,N} = NkT/V$ 即 [3]

$pV = NkT$

14、解：$M(\mathrm{Cl_2}) = 2\times0.03545 = 0.0709\ \mathrm{kg}$ [2]

$$S_{\mathrm{t,m}}^{\ominus} = \mathrm{R}\times[\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln P^{\ominus} + 20.723]$$

$$= 8.314\times[\frac{3}{2}\ln(0.0709) + \frac{5}{2}\ln298.15 - \ln10^5 + 20.723]\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= 162.0\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$ [3]

15、解：(1) $q_\mathrm{r} = 8\pi^2 IkT/(h^2\sigma)$

$= 8\pi^2\times\ 32.5\times10^{-47}\times1.38\times10^{-23}\times298.15\ /[(6.626\times10^{-34})^2\times2)$

$= 120.12$ [2]

(2) $S_{\mathrm{r,m}} = R + R\ln q_\mathrm{r}$ [2]

$=(8.314 + 8.314\ln120.12)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} = 48.13\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ [1]

16、解：$q_\mathrm{v} = 1/(1-\exp(-\Theta_\mathrm{v}/T))$

$$= \frac{1}{1-\exp(-308.3/298.15)} = 1.552$$ [2]

$$S_{\mathrm{v,m}} = Lk\ln q_\mathrm{v} + LkT(\partial\ln q_\mathrm{v}/\partial \mathrm{T})_{\mathrm{V,N}}$$

$$= Lk\ln q_\mathrm{v} + Lk\frac{\Theta_\mathrm{v}}{T}/[\exp(\frac{\Theta_\mathrm{v}}{T}) - 1]$$

$$= \{8.314 \ln 1.552 + 8.314 \times \frac{308.3}{298.15} / [\exp(\frac{308.3}{298.15}) - 1]\} \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$ [2]

$$= 8.398 \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$S_{v,m}/S_m$ =(8.398 /260.2)×100%=3.23% [1]