

物理化学试题 2017-12-shen

A

1. 1mmHg 压强等于 133.322 Pa, 1 Torr.
2. 水的三相点温度等于 273.16 K, 0.01 °C.
3. 理想气体定义的气体分子半径为 0 m.
4. 1molN₂ 和 3molH₂ 混合, 298.15K 时 V=4.00m³。p=2.48 kPa, p(N₂)=0.62 kPa.
5. van der Waals 气体状态方程参数 a 的单位为 Pa.m⁶.mol⁻¹, b 的单位为 m³.mol⁻¹.
6. 在 Boyle 温度, 气体在低压下的压缩因子 Z=1。
7. 水的 T_c=647.4K, p_c=22.12MPa, 其在 373K、p^θ的对比温度为 0.576, 对比压强为 0.045。
8. 在临界温度, 气体的($\partial p/\partial V_m$)_{Tc}=0, ($\partial^2 p/\partial V_m^2$)_{Tc}=0.
9. 273K10mol 理想气体从 p₁=100kPa, V₁=0.227m³ 向真空膨胀到 p₂=10kPa, V₂=2.27m³。膨胀功为 0 J.
10. 273K10mol 理想气体从 p₁=100kPa, V₁=0.227m³ 抗恒外压膨胀到 p₂=10kPa, V₂=2.27m³。膨胀功为 -20.43 kJ.
11. 273K10mol 理想气体从 p₁=100kPa, V₁=0.227m³ 可逆膨胀到 p₂=10kPa, V₂=2.27m³。膨胀功为 -52.26 kJ.

碰撞

12. He 气体的 C_{V,m}=(3/2)R, C_{p,m}=(5/2)R.
13. CO 理想气体温度升高 10K, ΔU=10×(5/2)R, ΔH=10×(7/2)R.
14. He 气体从 273.15K、10p^θ绝热可逆膨胀至 1p^θ, 终态温度为 108.70 K。ΔH_m=-3418.09 J.K⁻¹.mol⁻¹, ΔU_m=-2050.86 J.K⁻¹.mol⁻¹.

解: $p^{1-\gamma}T^\gamma = K_3$

$$T_2 = T_1(p_1/p_2)^{(1/\gamma-1)} = 273.15 \times (10/1)^{(3/5-1)} = 108.70 K$$

$$\Delta U_m = C_{V,m}(108.70 - 273.15) = -2050.86 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

$$\Delta H_m = C_{p,m}(108.70 - 273.15) = -3418.09 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

15. 工作于 130°C 和 25°C 两个热源之间蒸汽热机的最大效率为 0.26。

16. 一定量的氟利昂绝热膨胀, 初始压强为 32atm, 温度为 0°C, 终态压强为 1.99atm, 温度降了 22K。它在 0°C 的 Joule-Thomson 系数(假设在此温度区间为常数)为 0.733 (K/atm)。

17. 气体的恒容热容可以通过绝热可逆膨胀导致的温度降低来测定。如果同时测定了压强降低, 则可测定出恒压热容。一种碳氟化合物气体进行绝热可逆膨胀使体积增加一倍, 温度从 298.15K 降到 248.44K, 该气体的 C_{V,m}=31.6 J.K⁻¹.mol⁻¹。当上述可逆绝热膨胀过程检测到压力从 1522.2Torr 降到 613.85Torr。则该气体的 C_{p,m}=41.40 J.K⁻¹.mol⁻¹。

18. 298K 酯化反应(COOH)₂(s)+2CH₃OH(l)→(COOCH₃)₂(s)+2H₂O(l), 计算反应的标准摩尔反应焓变为 104.8kJ.mol⁻¹。已知Δ_cH_m⁰[(COOH)₂,s]=-120.2kJ.mol⁻¹, Δ_cH_m⁰[CH₃OH,l]=-726.5kJ.mol⁻¹。

$$\Delta_c H_m^\theta[(COOCH_3)_2, s] = -1678 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

19. 298K 反应 $2C(s) + 2H_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$ 的标准摩尔反应焓变为 -488.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。已知 298K 文献数据：

- (1) $CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l); \Delta_r H_m^\theta(1) = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- (2) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \Delta_r H_m^\theta(2) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- (3) $H_2(g) + (1/2)O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \Delta_r H_m^\theta(3) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

20. 使用弹式量热计测正庚烷的标准摩尔燃烧焓。称取样品 0.50g, 放入平均温度为 298K 的量热计中, 充入氧气, 电阻丝引燃, 温度上升 2.94K。已知量热计的平均热容为 $8.177 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算 298K 正庚烷的标准摩尔燃烧焓为 -4828 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。(正庚烷摩尔质量 $M=100.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

B

1 卡诺循环有四个步骤构成, 它们的 $Q, \Delta U$, 和热温商分别为

- (1) 理想气体等温可逆膨胀; $Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln(V_2/V_1), \Delta U_1 = 0; Q_1/T_1 = nR \ln(V_2/V_1)$;
- (2) 理想气体绝热可逆膨胀; $Q_2 = 0, \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1), \delta Q_2/\delta T = 0$;
- (3) 理想气体等温可逆压缩; $Q_3 = -W_3 = nRT_2 \ln(V_4/V_3), \Delta U_3 = 0; Q_3/T_2 = nR \ln(V_4/V_3)$;
- (4) 理想气体绝热可逆压缩; $Q_4 = 0, \Delta U_4 = nC_{V,m}(T_1 - T_2); \delta Q_4/\delta T = 0$ 。

2. 某蛋白质在 323K 变性, 并达到平衡态, 即天然蛋白质=变性蛋白质。已知该变性过程的 $\Delta_r H_m = 29.288 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应的摩尔熵变为 90.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}。

3. 1mol 理想气体等温可逆膨胀至 10 倍的体积, 系统的熵变为 $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; 若向真空膨胀至相同的终态, 系统的熵变为 $\Delta S_1 = \Delta S_2$ 。

4. 一绝热刚性容器, 中间用隔热板分成两个空间, 分别充以 293K 1mol 氮气和 283K 1mol 氧气。(1)若隔板是导热的, 并能滑动以保持两边压力相等, 整个系统达到热平衡的熵变为 0.006 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; (2)达到热平衡后, 将隔板抽去, 系统的混合熵变为 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}。

5. 人体活动和生理过程是在恒压下做广义电功的过程。在 298K 1mol 葡萄糖最多能提供多少能量给人体 -2885 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。已知 $298K \Delta_c H_m^\theta(C_6H_{12}O_6) = -2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\theta(C_6H_{12}O_6) = 212.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\theta(CO_2) = 213.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\theta(H_2O, l) = 69.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_m^\theta(O_2) = 205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 273K 1mol 单原子分子气体, 恒温压力加倍, $\Delta G =$ 1.573 kJ; 恒压下体积加倍, $\Delta G =$ -29.49 kJ; 恒容下压力加倍, $\Delta G =$ -26.32 kJ。 $(273K, p\theta, S_m^\theta = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

7. $Cu(s): C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = 22.64 + 6.28 \times 10^{-3}(T/K), S_m^\theta = 33.15 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。求将 Cu 由 273K 加热到 373K 的焓变 2466.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, 熵变 7.694 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, 和 ΔG -3718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}。

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \int_{273K}^{373K} C_{p,m} dT = \int_{273K}^{373K} (22.64 + 6.28 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 22.64 \times 100 + 0.5 \times 6.28 \times 10^{-3} (373^2 - 273^2) = 2466.8 (J \cdot mol^{-1}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_m = \int_{273K}^{373K} (C_{p,m}/T) dT = \int_{273K}^{373K} (22.64/T + 6.28 \times 10^{-3}) dT$$

$$= 22.64 \times \ln(373/273) + 6.28 \times 10^{-3} (373 - 273) = 7.694 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - \Delta(TS_m) = 2466.8 - [373 \times (33.15 + 7.694) - 273 \times 33.15] = (J \cdot mol^{-1})$$

8. 对于反应 (1) $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$; (2) $SO_2 + (1/2)O_2 \rightarrow SO_3$

计算 p^θ 下两个不同温度 298K、398K 的 $\Delta_r G_m^\theta$, 由计算结果讨论温度的影响。

- a 计算需要查找哪些基础数据 _____,
- b 298K 的 $\Delta_r H_m^\theta$ _____, $\Delta_r S_m^\theta$ _____, $\Delta_r G_m^\theta$ _____,
- c 如何将温度的影响引入 $\Delta_r H_m^\theta$ _____, $\Delta_r S_m^\theta$ _____, $\Delta_r G_m^\theta$ _____,
- d 398K 的 $\Delta_r H_m^\theta$ _____, $\Delta_r S_m^\theta$ _____, $\Delta_r G_m^\theta$ _____。

C

1 2molA 和 3molB 在等温、等压下混合形成理想液态混合物, 该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $1.79 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ 和 $2.15 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$, 则混合物的总体积为(C)。

- (A) $9.67 \times 10^{-5} m^3$ (B) $9.85 \times 10^{-5} m^3$ (C) $1.003 \times 10^{-4} m^3$ (D) $8.95 \times 10^{-5} m^3$

2 下列偏微分中能称为偏摩尔量的是(A)。

- (A) $(\partial V / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$ (B) $(\partial H / \partial n_B)_{S,p,n_C(C \neq B)}$
 (C) $(\partial G / \partial n_B)_{p,V,n_C(C \neq B)}$ (D) $(\partial S / \partial n_B)_{T,H,n_C(C \neq B)}$

3 下列偏微分中不是化学势的是(B)。

- (A) $(\partial U / \partial n_B)_{S,V,n_C(C \neq B)}$ (B) $(\partial H / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$
 (C) $(\partial G / \partial n_B)_{T,p,n_C(C \neq B)}$ (D) $(\partial A / \partial n_B)_{T,V,n_C(C \neq B)}$

4 373K, $p_A^* = 133.24 \text{ kPa}$, $p_B^* = 66.62 \text{ kPa}$, A 和 B 形成理想液态混合物, 当 $x_A = 0.5$ 时, $y_A = (C)$ 。

- (A) 1 (B) 1/2 (C) 2/3 (D) 1/3

5 在温度 T 时, 纯液体 A 的饱和蒸汽压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 并且已知在大气压力下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 上述三个物理量分别为 p_A 、 μ_A 、 T_f , 则 (B)。

- (A) $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$ (B) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$
 (C) $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* > T_f$ (D) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$, $T_f^* > T_f$

6 298K 标准大气压下, 有两瓶含萘的苯溶液。第一瓶有 $2dm^3$ 溶液, 溶有 $0.5mol$ 萘, 化学势为 μ_1 ; 第二瓶有 $1dm^3$ 溶液, 溶有 $0.25mol$ 萘, 化学势为 μ_2 。两个化学势大小的关系为(B)。

- (A) $\mu_1=10\mu_2$ (B) $\mu_1=2\mu_2$ (C) $\mu_1=\mu_2/2$ (D) $\mu_1=\mu_2$

7 两个烧杯中各盛有 1kg 水(l)。向 A 杯加入 0.01mol 蔗糖，向 B 杯加入 0.01molNaCl，溶解完毕后，两个烧杯按同样的冷却速度降温，则(A)

- (A) A 杯先结冰 (B) B 杯先结冰 (C) 两杯同时结冰 (D) 不能预测结冰次序

8 在恒温玻璃罩中封入一杯糖水(A)和一杯纯水(B)，使两杯液面相同，将玻璃罩抽成真空。经历若干时间后，两杯液面高度将是(A)。

- (A) A 高于 B (B) A 等于 B (C) A 低于 B (D) 视温度而定

9 为保证冬季施工质量，在浇注混凝土时加入少量盐，其主要作用是(C)。

- (A) 增加混凝土强度 (B) 防止建筑物被腐蚀
(C) 降低混凝土的固化温度 (D) 吸收混凝土中的水分

10 盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎，其主要原因是(D)

- (A) 天气太热 (B) 很少下雨 (C) 肥料不足 (D) 水分从植物细胞向土壤倒流

D

1 等温等压不做非体积功条件下，当反应的 $\Delta_rG_m^\theta=5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，该反应自发进行的方向为(C)

- (A) 正向自发进行 (B) 逆向自发进行 (C) 无法判断 (D) 反应不能进行

2 理想气体混合物在化学反应达平衡时，应该使用哪个关系式(B)

- (A) $\Delta_rG_m=-RT\ln K_p^\theta$ (B) $\Delta_rG_m^\theta=-RT\ln K_p^\theta$ (C) $\Delta_rG_m^\theta=-RT\ln K_x^\theta$ (D) $\Delta_rG_m^\theta=-RT\ln K_c^\theta$

3 对于理想气体反应 $\text{CO(g)}+2\text{H}_2(\text{g})=\text{CH}_3\text{OH(g)}$ ， $\Delta_rG_m^\theta/(J\cdot\text{mol}^{-1})=-21660+52.92T/\text{K}$ 。若使反应平衡常数>1，则应控制反应温度为(C)

- (A) 低于 409.3°C (B) 高于 409.3K (C) 低于 409.3K (D) 等于 409.3K

4 973K 时反应 $\text{CO(g)}+\text{H}_2\text{O(g)}=\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K_p^\theta=0.71$ 。若将如下理想气体混合， $p_{\text{CO}}=100\text{kPa}$ ， $p_{\text{H}_2\text{O}}=50\text{kPa}$ ， $p_{\text{CO}_2}=10\text{kPa}$ ， $p_{\text{H}_2}=10\text{kPa}$ ，在相同温度下，反应方向将(A)

- (A) 向右进行 (B) 向左进行 (C) 处于平衡 (D) 无法判断

5 在 350K， $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 分解反应 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})\rightarrow\text{NH}_3(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})+\text{H}_2\text{O(g)}$ 。设在两个容积等于 10dm³ 的密闭容器 A 和 B 中分别加入纯 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 1.0kg 和 20.0kg，保持温度不变，达到平衡时，下列说法正确的是(A)

- (A) 两容器压力相等 (B) A 内压力高 (C) B 内压力高 (D) 须经试验测定才能判断

6 实际气体反应，用逸度表示的标准平衡常数随下列哪个因素变化 (C)

- (A) 系统的总压力 (B) 催化剂 (C) 温度 (D) 惰性气体的量

7 定温条件下，反应 $2\text{NH}_3(\text{g})\rightarrow 3\text{H}_2(\text{g})+\text{N}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K_p^\theta(1)=0.25$ ，则在相同条件下反

应 $(3/2)H_2(g)+(1/2)N_2(g)\rightarrow NH_3(g)$ 的标准平衡常数 $K_p^0(2)$ 为(C)

- (A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1

8 在一定温度下，一定量的 $PCl_5(g)$ 在一密闭刚性容器中达到分解平衡。若往容器中充入氮气，使系统压力增加一倍，则 PCl_5 的解离度将(C)

- (A) 增加 (B) 减少 (C) 不变 (D) 不确定

9 反应 $PCl_5(g)\rightarrow Cl_2(g)+PCl_3(g)$ 在 473K 达平衡时， $PCl_5(g)$ 的解离度为 0.485， 温度升高至 573K 并达平衡，解离度为 0.97，则反应是 (B)

- (A) 放热反应 (B) 吸热反应 (C) 无热效应 (D) 两个温度的平衡常数相等

10 在 298K 标准压力下， 反应 $H_2(g)+(1/2)O_2(g)\rightarrow H_2O(l)$ 的 $\Delta_rG_m^0=-237.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_rS_m^0=-163.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， 假定 $\Delta C_{p,m}=0$ ， 则在 398K 时 $\Delta_rG_m^0(398\text{K})$ 的值为(C)

- (A) $-237.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $237.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C) $-220.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $-253.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

E

1 在大气压力下， $FeCl_3(s)$ 与 $H_2O(l)$ 可以生成 $FeCl_3\cdot 2H_2O(s)$ 、 $FeCl_3\cdot 5H_2O(s)$ $FeCl_3\cdot 6H_2O(s)$ 和 $FeCl_3\cdot 7H_2O(s)$ 四种固体水合物，则该平衡系统的组分数 C 和平衡共存的相数Φ为(C)

- (A) C=3, Φ=3 (B) C=3, Φ=4 (C) C=2, Φ=3 (D) C=3, Φ=5

2 某物质 X 在三相点的温度是 20°C， 压力是 200kPa， 下列说法不正确的是 (C)

- (A) 在 20°C 以上 X 能以液态存在
(B) 在 20°C 以下 X 能以固态存在
(C) 在 25°C 和 100kPa， 液态 X 是稳定的
(D) 在 20°C， 液态 X 和固态 X 具有相同的蒸汽压

3 N_2 的临界温度是 124K， 如果要在临界点液化 $N_2(g)$ ， 则须 (D)

- (A) 在恒温下增加压力 (B) 在恒温下降低压力
(C) 在恒压下升高温度 (D) 在恒压下降低温度

4 对于恒沸混合物的描述，下列叙述不正确的是 (A)

- (A) 与化合物一样有确定的组成 (B) 不具有确定的组成
(C) 平衡时气相与液相组成相同 (D) 恒沸点随外压的改变而变

5 二组分气液平衡系统可以用蒸馏或精馏的方法将两组分分离成含量接近纯组分的是(A)

- (A) 接近于理想的液态混合物
(B) 对 Raoult 定律有最大正偏差的双液系
(C) 对 Raoult 定律有最大负偏差的双液系
(D) 部分互溶双液系

6 某固体在 298K 和大气压力下升华，这意味着(B)

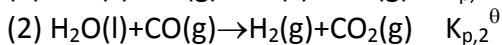
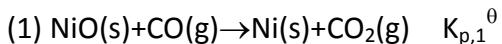
- (A) 固体比液体密度大 (B) 三相点的压力大于大气压

- (C) 固体比液体密度小 (D) 三相点的压力小于大气压

7 在水的三相点附近，其摩尔汽化焓和摩尔熔化焓分别为 $44.82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $5.99\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则在三相点附近冰的升华焓为(B)

- (A) $38.83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B) $50.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C) $-38.83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (D) $-50.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

8 某反应系统中含有物种为 Ni(s) 、 NiO(s) 、 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 、 CO(g) 和 $\text{CO}_2\text{(g)}$ ，它们之间可以达成如下化学平衡



该反应的独立组分数 C 和平衡常数之间的关系为(B)

$$(A) C=3, K_{p,1}^{\theta} = K_{p,2}^{\theta} \cdot K_{p,3}^{\theta} \quad (B) C=4, K_{p,3}^{\theta} = K_{p,1}^{\theta} / K_{p,2}^{\theta}$$

$$(C) C=3, K_{p,3}^{\theta} = K_{p,1}^{\theta} / K_{p,2}^{\theta} \quad (D) C=4, K_{p,3}^{\theta} = K_{p,2}^{\theta} / K_{p,1}^{\theta}$$

9 将纯的 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 放入抽空、密闭的石英容器中，不断加热容器，可以观察到的现象是(D)

- (A) 沸腾 (B) 三相共存 (C) 升华 (D) 临界现象

10 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)}$ 和水可形成三种水合盐： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O(s)}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O(s)}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O(s)}$ 。在常压下，将 Na_2CO_3 投入冰-水混合物中达三相平衡时，若一相是冰，一相是 Na_2CO_3 水溶液，则另一相是(D)

- (A) Na_2CO_3 (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O(s)}$