

## 期末复习 1

### 一 选择题

1 理想气体在恒定外压  $p_0$  下, 从  $10\text{dm}^3$  膨胀到  $16\text{dm}^3$ , 同时吸热  $126\text{J}$ 。此气体的  $\Delta U$  为 ( )

- (1) -284J
- (2) 842J
- (3) -482J
- (4) 482J

$$\Delta U = Q + W = 126 - p(V_2 - V_1) = 126 - 101.325 \times 1000 \times (16 - 10) / 1000 = -482 \text{ J} \quad (3)$$

2 1mol,  $373\text{K}$ ,  $p_0$  下的水经下列两个不同过程达到  $373\text{K}$ ,  $p_0$  下的水汽

(A) 等温等压可逆蒸发 (B) 真空蒸发

这两个过程中功和热的关系为: ( )

- (1)  $W_a > W_b$   $Q_a > Q_b$
- (2)  $W_a < W_b$   $Q_a > Q_b$
- (3)  $W_a = W_b$   $Q_a < Q_b$
- (4)  $W_a > W_b$   $Q_a < Q_b$

$$W_a = - \int pdV = -nRT \ln[V_2/V_1] < 0$$

$$W_b = 0 \quad W_a < W_b$$

$$Q_a = Q_p > 0 \quad Q_a = \Delta U_a - W_a > \Delta U_a \quad Q_b = \Delta U_a - W_b = \Delta U_a$$

$$Q_a > Q_b \quad (2)$$

3 理想气体自状态  $P_1, V_1, T$  等温膨胀到  $P_2, V_2, T$ , 此过程的  $\Delta F$  与  $\Delta G$  的关系是: ( )

- (1)  $\Delta F > \Delta G$
- (2)  $\Delta F < \Delta G$
- (3)  $\Delta F = \Delta G$
- (4) 无确定关系

$$\Delta F = - \int pdV = -nRT \ln[V_2/V_1]$$

$$\Delta G = \int Vdp = nRT \ln[p_2/p_1] = nRT \ln[V_1/V_2] = -nRT \ln[V_2/V_1]$$

$$\Delta F = \Delta G \quad (3)$$

4 在  $101325\text{Pa}$  压力下,  $1.5\text{molH}_2\text{O(l)}$  由  $10^\circ\text{C}$  升至  $50^\circ\text{C}$ , 已知  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的平均摩尔等压热容为  $75.295\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则此过程中体系的熵变为 ( )

- (1)  $6.48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- (2)  $1822.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- (3)  $78.94 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- (4)  $14.93 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta S = \int n(C_p/T)dT = nC_p \ln[T_2/T_1] = 1.5 * 75.295 * \ln[323/283] = 14.93 \text{ J/K} \quad (4)$$

5 下列热力学函数的单粒子配分函数统计表达式中, 与体系的定位或非定位无关的是

- (1) H
- (2) S
- (3) F
- (4) G

U H Cv 与体系的定位或非定位无关 (1)  
 S F G 与体系的定位或非定位有关

6 在 400K 时,液体 A 的蒸气压  $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,液体 B 的蒸气压为  $6 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,两者组成理想液体混合物,平衡时,溶液中 A 的物质的量的分数为 0.6,则气相中 B 的物质的量的分数为:

- (1) 0.60
- (2) 0.50
- (3) 0.40
- (4) 0.31

$$P_a = P_a^* x_a \quad P_b = P_b^* x_b$$

$$y_b = P_b / [P_a + P_b] = 6 * 0.4 / [6 * 0.4 + 4 * 0.6] = 0.5 \quad (2)$$

7 在恒温抽空的玻璃罩中封入两杯液面相同的糖水(A)和纯水(B)。经历若干时间后,两杯液面的高度将是:

- (1) A 杯液面高于 B 杯液面
- (2) A 杯液面等于 B 杯液面
- (3) A 杯液面低于 B 杯液面
- (4) 视温度而定

$$\mu_A = \mu^* + RT \ln x_A \quad \mu_B = \mu^* \quad x_A < 1 \quad \mu_A < \mu_B$$

B 向 A 迁移

(1)

8  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  能形成  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  四种水合物, 则该体系的独立组分数 C 和在恒压下最多可能的平衡共存的相数 Φ 分别为:

- (1) C=3, Φ=4
- (2) C=2, Φ=4
- (3) C=2, Φ=3
- (4) C=3, Φ=5

$$C = S - R = 6 - 4 = 2$$

$$f = C - \Phi + 1$$

$$f = 0 \quad \Phi = C + 1 = 3 \quad (3)$$

9  $\text{NaCl}$  水溶液和纯水经半透膜达成渗透平衡时, 该体系的自由度是:

- (1) 1
- (2) 2
- (3) 3
- (4) 4

$$f = C - \Phi + 3 = 2 - 2 + 3 = 3 \quad \text{少一个压力平衡等式} \quad (3)$$

10 在等温等压下, 当反应的  $\Delta rG_m^\theta = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 该反应能否进行?

- (1) 能正向自发进行
- (2) 能逆向自发进行
- (3) 不能判断
- (4) 不能进行

能逆向自发进行 (2)

5 玻耳兹曼熵定律一般不适用于: ( 4 )

- (1) 独立子体系
- (2) 理想气体
- (3) 量子气体
- (4) 单个粒子

6 玻耳兹曼分布: ( 3 )

- (1) 是最概然分布, 但不是平衡分布
- (2) 是平衡分布, 但不是最概然分布
- (3) 是最概然分布, 又是平衡分布
- (4) 不是最概然分布, 也不是平衡分布

5 近独立定域粒子体系和经典极限下的非定域粒子体系的 ( 2 )

- (1) 最概然分布公式不同
- (2) 最概然分布公式相同
- (3) 某一能级分布类型的微观状态数相同
- (4) 以粒子配分函数表示的热力学函数的统计表达式相同

6 某双原子分子 AB 取振动基态能量为零, 在 T 时的振动配分函数为 1.02, 则粒子分布在  $v=0$  的基态上的分布数  $N_0/N$  应为: ( )

- (1) 1.02
- (2) 0
- (3) 1
- (4) 1/1.02

$$N_0/N = \exp(-E/RT) / q = 1 / 1.02$$

二 填空题 (共 15 分, 第一题 1 分, 其余每道题 2 分 )

1 氢气 可看作理想气体, 设氢气为刚性分子, 电子处于基态, 其

$$C_{Vm} = \frac{(5/2) RT}{(1/2) R}$$

能量均分原理:  $C_{Vm} = (1/2) R$

平动自由度 3

转动 2

振动自由度 常温下忽略; 高温下 自由度为 2: 振动能和势能

2 某理想气体, 等温 (298K) 可逆地从  $1.5 \text{ dm}^3$  膨胀到  $10 \text{ dm}^3$  时, 吸热 9414.5J, 则此气体的物质的量为 \_\_\_\_\_ 2 摩尔。

$$\Delta U = Q + W \quad dT = 0$$

$$Q = -W = nRT \ln[V_2/V_1] = n * 8.314 * 298 \ln[10/1.5] = 9414.5 \quad n=2$$

3 选择“>”、“<”、“=”中的一个填入下列空格：

$$\text{理想气体恒温可逆压缩 } \Delta S \quad \underline{\quad} \quad 0, \quad \Delta G \quad \underline{\quad} \quad 0$$

$$\text{理想气体恒温变化 } \Delta H = 0; \quad \Delta S = \Delta H / T = 0 \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$$

4 用熵判据来判别变化的方向和平衡条件时，体系必须是孤立体系，除了考虑体系的熵变外，还要考虑环境熵变。

5  $I_2$  分子的振动能级间隔为  $0.43 \times 10^{-20} J$ ，在  $25^\circ C$  时，某一能级与其较低能级上分子数的比值  $N_{i+1}/N_i = \underline{\quad}$ 。

$$\begin{aligned} N_{i+1}/N_i &= \exp(-E_{i+1} / kT) / \exp(-E_i / kT) = \exp(-\Delta E / RT) \\ &= \exp(-0.43 \times 10^{-20} \times 6.02 \times 10^{23} / 8.314 \times 298) = 0.366 \end{aligned}$$

6 2mol 氢气由  $20 p^0$ 、300K 进行等温膨胀，终态压力为  $p^0$ 。已知终态的逸度与始态的逸度之比  $f_2/f_1=0.05058$ ，则终态与始态的化学势之差值  $\underline{\quad}$ 。

$$\mu(2)-\mu(1) = RT \ln[f_2/f_1] = 8.314 * 300 \ln[0.05058] = -7.443 \text{ kJ/mol}$$

7 一般有机物可以用水蒸气蒸馏提纯，当有机物的\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_越大时，提纯一定质量有机物需用的水蒸气量越少，燃料越省。

$$P_A^* = P y_A \quad P_B^* = P y_B \quad P_A^*/P_B^* = nA/nB = (mA/MA) / (mB/MB)$$

$$(mA/mB) = (MA/MB) (P_A^*/P_B^*)$$

A: water    B: organic               $mA/mB$  小    MB 和  $P_B^*$  越大

8 已知  $N_2O_4$  的分解反应  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  (g)，在  $25^\circ C$  时， $K_p^0 = 4.78$ 。此温度时，

在  $P(N_2O_4) = 3p^0$ ， $P(NO_2) = 2p^0$  的条件下，反应向\_\_\_\_\_方向进行。

$$Q = P^2(NO_2)/P(N_2O_4) = (2p^0/p^0)^2/(3p^0/p^0) = 4/3$$

$$K_p^0 = 4.78 \quad Q < K_p^0 \quad \Delta_r G_m < 0$$

9 1mol 理想气体，在  $298K$  时，已知分子的配分函数  $q=1.6$ ，假定  $\epsilon_o=0, g_o=1$ ，则处于基态的分子数为\_\_\_\_\_。

$$N_0 / N = g_0 \exp(-E_0 / kT) / q = 1/1.6$$

10 一个分子的配分函数  $q$  在一定近似条件下可以分解为彼此独立的各种运动形式的配分函数的 乘积，即  $q$  等于 \_\_\_\_\_。

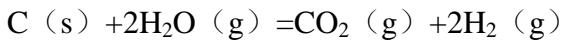
$$q = q^n q^e q^t q^r q^v q^p$$

$$E = E^n + E^e + E^t + E^r + E^v + E^p$$

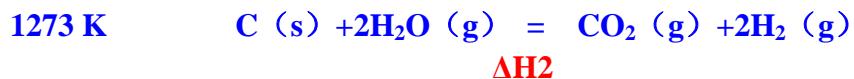
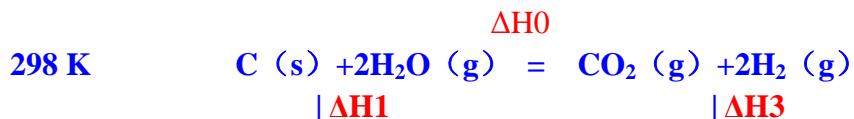
### 三 计算题 (45 分)

1 (5 分)

计算下列反应在 1000°C 的恒压反应热。



已知	$\Delta_f H_m^\theta$ (298K)	$C_p,m = a + bT + cT^2$	或 $C_p,m = a + bT + c'T^{-2}$
	kJ · mol <sup>-1</sup>	J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> (g)	0	29.08 - 0.837T + 2.01 T <sup>2</sup>	
C (s)	0		17.15 + 4.27T - 8.79 T <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O (g)	-241.8	30.13 + 11.30T	
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5		44.14 + 9.04 - 8.54 T <sup>2</sup>



$$\Delta H_2 = \Delta H_0 - \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \int [C_p(C) + nC_p(H_2O)]dT \quad T: 298 \dots 1273 \text{ K}$$

$$\Delta H_2 = \int [C_p(CO_2) + nC_p(H_2)]dT \quad T: 1273 \dots 298 \text{ K}$$

$$\Delta H_0 = \sum v_B \Delta_f H_{mB}^\theta$$

2 (10 分)

计算 1molHe(理想气体)在下列状态变化过程中的  $\Delta H$  和  $\Delta G$ 。



$$\text{已知: } C_{pm}[He(g)] = 2.5R, 473 \text{ K} \text{ 时 } S_m^\theta[He(g)] = 135.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \int C_p dT = 2.5R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = \int (C_p/T) dT = 2.5R \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (TS_2 - TS_1)$$

3 (10 分)

已知 298K 时 NO 分子的转动配分函数  $q_r = 121.2$ , 则 2mol 该气体转动熵值为多少?

$$F = -kT \ln q^N = -NkT \ln q$$

$$S = -(∂F/∂T)_{VN} = Nk \ln q + NkT(∂ \ln q / ∂T)_{VN}$$

$$U = F + TS = NkT^2(∂ \ln q / ∂T)_{VN}$$

$$G = F + PV = -NkT \ln q + NkTV(∂ \ln q / ∂V)_{TN}$$

$$P = NkT(∂ \ln q / ∂V)_{TN}$$

$$H = U + PV = NkT^2(∂ \ln q / ∂T)_{VN} + NkTV(∂ \ln q / ∂V)_{TN}$$

$$q^t = (2\pi nkT/h^2)^{3/2}V = (2\pi nk/h^2)^{3/2}V \cdot T^{3/2}$$

$$q^r = 8\pi^2IkT/h^2 = T/\Theta^r$$

$$q^r = 8\pi^2IkT/\sigma h^2 = T/\sigma\Theta^r$$

$$q^v = \exp(-hv/2kT)/[1 - \exp(-hv/kT)] \\ = 1/[1 - \exp(-hv/kT)] \quad (hv/2 \approx 0)$$

$$S = Nk \ln q + NkT(∂ \ln q / ∂T)_{VN}$$

$$S^r = Nk \ln q^r = 2R \ln(121.2) = 79.77 J/K.mol$$

4 (10 分)

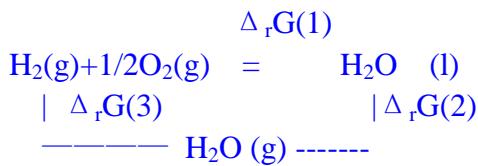
某蔗糖稀水溶液，在 298K 时蒸气压为 3.094kPa, 纯水在 298K 时的蒸气压为 3.168kPa, 该溶液的渗透压为多少?

$$-\ln a_1 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Pi V_{mA}^*}{RT}$$

$$\Pi = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \frac{RT}{V_{mA}^*} = \frac{3.168 - 3.094}{3.168} \frac{1}{18 \times 10^{-6}} \times 8.314 \times 298 = 3215 \text{ kPa}$$

5 (10 分)

已知在 298K, p<sup>0</sup> 时 反应: H<sub>2</sub>(g) + 1/2O<sub>2</sub>(g) = H<sub>2</sub>O(g) 其 Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>0</sup> = -228.59 kJ·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O(l) 在 298K 的标准生成吉布斯自由能 Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>0</sup> = -237.19 kJ·mol<sup>-1</sup>, 求水在 298K 时的饱和蒸气压, 可将水蒸气视为理想气体。



$$\Delta_r G(2) = \Delta_r G(1) - \Delta_r G(3) = -RT \ln K_p^0 = -RT \ln(P^0 / P^*)$$

$$\Delta_r G(2) = -237.19 + 228.59 = 8.6 \text{ kJ/mol}$$

$$P^* = 0.031 P^0 = 3.1 \text{ kPa}$$

3 (10 分)

N<sub>2</sub> 分子的转动特征温度 Θ = 2.86K

(1) 计算 298K 的转动配分函数值

(2) 计算 298K 的 N<sub>2</sub> 的摩尔转动熵 S<sub>m</sub>。

$$q = T / \Theta = 298 / 2.86 = 104.2$$

$$\begin{aligned}
 \ln q &= \ln T - \ln \Theta_r \\
 \partial \ln q / \partial T &= \partial \ln T / \partial T
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S &= Nk \ln q + NkT(\partial \ln q / \partial T)_{VN} \\
 S' &= Nk \ln q' + NkT[\partial \ln T / \partial T] = Nk \ln q' + Nk \\
 &= R \ln(104.2) + R = 46.94 \text{ J/K mol}
 \end{aligned}$$

7 (10 分)

用统计力学方法求 1mol 氦气由 T<sub>1</sub>、V<sub>1</sub> 变到 T<sub>2</sub>、V<sub>2</sub> 的 ΔS (设电子不激发)

$$q^t = (2\pi n k T / h^2)^{3/2} V = (2\pi n k / h^2)^{3/2} V T^{3/2} = A V T^{3/2}$$

$$S^t = Nk \ln q^t + NkT(\partial \ln q^t / \partial T)_{VN}$$

$$\ln q^t = \ln A + (3/2) \ln T + \ln V$$

$$(\partial \ln q^t / \partial T)_{VN} = (3/2)(\partial \ln T / \partial T) = 3/2T$$

$$\begin{aligned} S^t &= Nk \ln q^t + NkT(\partial \ln q^t / \partial T)_{VN} \\ &= R[\ln A + (3/2) \ln T + \ln V] + 3RT/2T \end{aligned}$$

$$\Delta S^t = R[(3/2) \ln(T_2/T_1) + \ln(V_2/V_1)]$$

#### 四 问答题 (20 分)

1 (10 分) 请证明简单状态变化中，体系的熵变可表示为：

$dS = (C_v/T)(\partial T/\partial P)_V dP + (C_p/T)(\partial T/\partial V)_P dV$  并导出对于理想气体，若始态为  $P_1V_1$ ，终态为  $P_2V_2$ ， $C_p$ ， $C_v$  均为常数，其熵变

$$\Delta S = C_v \ln(P_2/P_1) + C_p \ln(V_2/V_1)$$

$$S = S(P, V) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \\ &= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \right] \\ &= \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \end{aligned}$$

$$\text{For ideal gas} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{nR} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR}$$

$$dS = \frac{C_p P}{nRT} dV + \frac{C_v V}{nRT} dP = \frac{C_p}{V} dV + \frac{C_v}{P} dP$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

2 (10 分)由 Sb 和 Cd 的冷却曲线得到下列数据：

w <sub>Cd</sub> (%)	0	20	35	47.5	50	58.3	70	93	100
转 折 温 度 t (°C)	无	550	460	无	419	无	400	无	无
停 顿 温 度 t (°C)	630	410	410	410	410	439	295	295	321

作出相应的相图,并标明各区域的相态。Sb 和 Cd 的原子量分别为 121.76 和 112.41

