

苏州大学物理化学 期末复习 3

一、选择题 (共 10 题 20 分)

1. 2 分 (1704)

有关化学势与物质流动方向的关系中下述哪种说法是不正确的。()

- (A) 重结晶制取纯盐过程中, 析出的纯盐的化学势与母液中该盐的化学势相等
- (B) 糖溶于水过程中, 固体糖的化学势大于溶液中糖的化学势
- (C) 自然界中, 风总是从化学势高的地域吹向化学势低的地域
- (D) 自然界中, 水总是从化学势高的高地流向化学势低的低地

[答] (D) 势能= mgh 整体运动不影响化学势 (2 分)

2. 2 分 (0402)

欲测定有机物燃烧热 Q_p , 一般使反应在氧弹中进行, 实测得热效应为 Q_v 。由公式得:

$Q_p = Q_v + \Delta nRT = Q_v + p\Delta V$, 式中 p 应为何值? ()

- (A) 氧弹中氧气压力
- (B) 钢瓶中氧气压力
- (C) p^3
- (D) 实验室大气压力

[答] (D)

$p_1, V_1, T_1 (O_2 + S) \xrightarrow{\text{reaction}} p_2, V_2, T_2 (O_2 + g) \rightarrow p_1, V_2, T_1 (O_2 + g)$

$$Q_p = Q_v + \Delta(pV) = Q_v + p_1(V_2 - V_1)$$

3. 2 分 (2442)

由 $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$, $BaCO_3(s)$, $BaO(s)$ 及 $CO_2(g)$ 构成的平衡体系, 其自由度为: ()

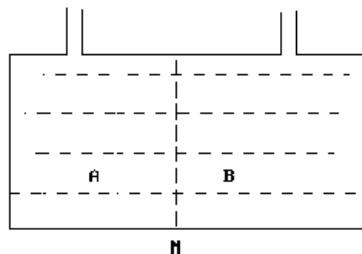
- (A) $f=2$
- (B) $f=1$
- (C) $f=0$
- (D) $f=3$

[答] (C) $f=5-2+5+2=0$

4. 2 分 (2021)

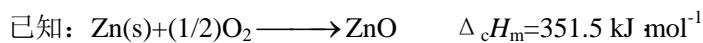
图中 M 是只允许水能透过的半透膜, A 是蔗糖浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液, B 为蔗糖浓度为 $0.003 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的水溶液, 温度为 300 K , 则: ()

- (A) 水通过 M 从 A 流向 B
- (B) 水通过 M 从 B 流向 A
- (C) 水在宏观上不动
- (D) 水在 A 中的化学势等于 B 中的化学势



[答] (B) $\Pi = c_2 RT$ $C_2(A) > C_2(B)$

5. 2 分 (0422)





因此 $\text{Zn} + \text{HgO} \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$ 的 $\Delta_r H_m$ 是: ()

- (A) 442.2 kJ mol⁻¹ (B) 260.7 kJ mol⁻¹
 (C) -62.3 kJ mol⁻¹ (D) -442.2 kJ mol⁻¹

[答] (B) $\Delta_r H_m = 351.5 - 90.8 = 260.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2 分)

6. 2 分 (2033)

为马拉松运动员沿途准备的饮料应该是哪一种? ()

- (A) 高脂肪、高蛋白、高能量饮料 (B) 20% 葡萄糖水
 (C) 含适量维生素的等渗饮料 (D) 含兴奋剂的饮料

[答] (C)

(A) 无法快速吸收; (B) 水分反渗透, 适得其反; (D) 禁用

7. 2 分 (2567)

设 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 133.3 kPa, 液体 B 为 66.66 kPa, 若 A 和 B 形成理想液体混合物, 当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 在气相中的摩尔分数为()。

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

[答] (A)

8. 2 分 (2568)

已知 A 和 B 可构成固溶体, 在 A 中, 若加入 B 可使 A 的熔点提高, 则 B 在此固溶体中的含量必_____B 在液相中的含量。

- (A) 大于 (B) 小于 (C) 等于 (D) 不能确定

[答] (A)

9. 2 分 (0030)

"压强", 即物理化学中通常称为"压力"的物理量, 其量纲应该是什么? ()

- (A) $\frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$ (B) $\frac{\text{力}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$ (C) $\frac{\text{动能}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$ (D) $\frac{\text{加速度}}{\text{面积} \cdot \text{质量}}$

[答] (A)

10. 2 分 (2186)

若已知某溶液中物质 B 的偏摩尔混合 Gibbs 自由能为 $-889.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度为 300 K, 则 B 的活度 $a_x(B)$ 为: ()

- (A) 0.65 (B) 0.7 (C) 0.8 (D) 0.56

[答] (B)

$$\Delta_{\max} G = \sum_{i=1}^n n_B RT \ln a_B \quad (\text{在 } \sum_{i=1}^n \text{ 中下标 } i=B)$$

$$(\partial \Delta_{\max} G / \partial n_B)_{T, p, n_{C \neq B}} = RT \ln a_B$$

$$-889.62 \text{ J mol}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln a_B$$

$$a_B=0.7000$$

二、填空题（共 10 题 20 分）

11. 2 分 (1984)

当溶液中组分采用不同标准态时，其化学势的值_____，活度值_____，活度系数值_____。（填相同和不同）

[答] 相同；不同；不同

12. 2 分 (0388)

已知反应 $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298 K 时恒容反应热 $Q_V = -564 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，则 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 298 K 时标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\$} = \text{_____ kJ mol}^{-1}$ 。

[答] $\Delta_r H_m^{\$} = Q_p = Q_V + \Delta V RT$ ， $\Delta_c H_m^{\$} = (1/2) \Delta_r H_m^{\$} = -285.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

13. 2 分 (1150)

四个麦克斯韦关系式分别是：_____、_____、_____和_____。

[答] $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$ (0.5 分)

$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p$ (0.5 分)

$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (0.5 分)

$(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ (0.5 分)

14. 2 分 (1673)

热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域粒子体系和离域粒子体系都相同的是_____。

[答] U, H, C_V, C_p

15. 2 分 (0159)

某化学反应在恒压、绝热和只做膨胀功的条件下进行，系统的温度由 T_1 升高至 T_2 ，则此过程的焓变_____零；如果这一反应在恒温 T_1 、恒压和只做膨胀功的条件下进行，则其焓变_____零。

[答] 等于
小于 (1 分)

16. 2 分 (1320)

已知 Cl_2 的共价半径为 $1.988 \times 10^{-10} \text{ m}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, Cl 原子的相

对摩尔质量为 35.0, $^{35}\text{Cl}_2$ 的第一激发态的能量等于 kT 时转动运动对配分函数的贡献变得重要, 则此时的温度 $T=$ _____。

[答] $T=0.70 \text{ K}$

$$\varepsilon_r = J(J+1)h^2 / (8\pi^2 I) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{第一激发态 } \varepsilon_r = 1 \times (1+1) \times (h^2 / 8\pi^2 T) = kT$$

$$T = 2h^2 / (8\pi^2 kr^2 m / 2) = 0.70 \text{ K} \quad (1 \text{ 分})$$

17. 2 分 (2331)

请填出下列平衡体系的相数, 加热混合均匀的金粉和银粉使其熔融后冷却

(1) 冷至温度 T 处于: $T_f^*(\text{金}) > T > T_f^*(\text{银})$: _____

(2) 冷至完全凝固: _____

答: (1) 2; (2) 1

18. 2 分 (1985)

稀溶液中, 当溶质的浓度用物质的量浓度 c 表示时, 其化学势的表达式为: _____

_____, 其中第一项的化学势 $\mu^\Delta(T, p)$ 的物理意义是: _____
_____。

[答] $\mu_B = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln(c_B / c^\ddagger)$ (1 分)

$\mu_B^\Delta(T, p)$ 是温度 T , 压力 p 时, 当 $c_B \rightarrow c^\ddagger = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时仍然服从亨利定律的那个假想状态的化学势。 (1 分)

19. 2 分 (0859)

对一封闭体系, $W_f = 0$ 时, 下列过程中体系的 ΔU , ΔS , ΔG 何者必为零?

(1) 绝热密闭刚性容器中进行的化学反应过程 _____;

(2) 某物质的恒温恒压可逆相变过程 _____;

(3) 某物质经一循环恢复原状态 _____。

[答] (1) $\Delta U = 0$ ($Q=0, W=0$)

(2) $\Delta G = 0$

(3) $\Delta U = 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$

20. 2 分 (1489)

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 _____, 即 q 等于 _____。

[答] 乘积; $q_v \cdot q_s \cdot q_r \cdot q_e \cdot q_n$

三、计算题 (共 40 分)

21. 10 分 (3164)

已知 25℃热力学数据如下：

	乙苯(g)	苯乙烯(g)	氢(g)	水蒸气(g)
$\Delta_f G_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	130 574	213 802	0	-228 597

试计算乙苯脱氢和乙苯氧化脱氢在 25℃时的标准平衡常数 K_p° 。

[答] 乙苯脱氢反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ &= \Delta_f G_m^\circ(\text{苯乙烯}) + \Delta_f G_m^\circ(\text{氢}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{乙苯}) = 213802 - 130574 \\ &= 83 228 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}\quad (2 \text{ 分})$$

$$K_p^\circ = \exp(-\Delta_r G_m^\circ / RT) = 2.6 \times 10^{-15} \quad (3 \text{ 分})$$

表明反应即使达到平衡，苯乙烯的产率也是很小的。

乙苯氧化脱氢反应



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ &= (213802 - 228597) - 130574 \\ &= -145 369 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}\quad (2 \text{ 分})$$

$$K_p^\circ = \exp\{-[-145 369 / (8.314 \times 298)]\} = 3.0 \times 10^{25} \quad (3 \text{ 分})$$

表明反应达平衡时，反应几乎可以进行到底。

22. 10 分 (1169)

某物质的固体及液体的蒸气压可分别用下式表示：

$$\lg(p/\text{Pa}) = 11.454 - 1864.8/(T/\text{K}) \quad (\text{固体}) \quad (1)$$

$$\lg(p/\text{Pa}) = 9.870 - 1453/(T/\text{K}) \quad (\text{液体}) \quad (2)$$

试求其：(1),摩尔升华焓；(2),正常沸点；(3), 三相点的温度和压力；(4), 三相点的摩尔熔化熵。

[答] (1) $2.303A/T = \Delta_{\text{sub}}H_m/RT$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sub}}H_m &= R \times 2.303A = 8.314 * 2.303 * 1864.8 \\ &= 35.71 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}\quad (2 \text{ 分})$$

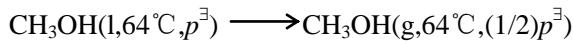
$$(2) \lg(p^0) = \lg(101.3 * 1000) = 9.870 - 1453/T \quad T_b = 298.7 \text{ K} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \text{液、固蒸气压相等解出三相点的温度和压力分别为 } 260.0 \text{ K} \text{ 和 } 19130 \text{ Pa} \quad (3 \text{ 分})$$

$$(4) \Delta_{\text{fus}}H_m = \Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{vap}}H_m = 7.89 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{fus}}S_m = 30.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

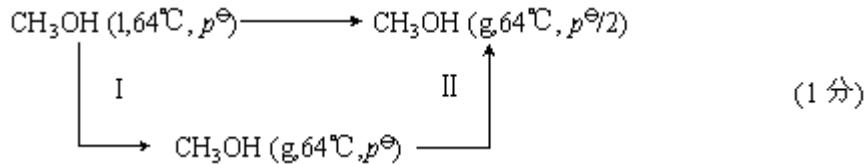
23. 5 分 (0965)

计算下列相变的 ΔH_m , ΔG_m :



已知 CH_3OH 在正常沸点 (64°C) 时的摩尔蒸发焓为 349 kJ mol^{-1} , 设 CH_3OH 为理想气体。

[答]



因理想气体的 $(\partial H/\partial p)_T = 0$

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{I}} = 349 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}G &= \Delta_{\text{vap}}G_{\text{I}} + \Delta G_{\text{II}} = \Delta_{\text{vap}}G_{\text{II}} = \int_{p_1}^{p_2} V \, dp \\ &= -1942 \text{ J} \end{aligned}$$

24. 10 分 (1392)

已知单原子氟的下列数据:

能级	$P_{3,2}$	$P_{1,2}$	$P_{5,2}$
$\sigma = (\epsilon/hc)/\text{m}^{-1}$	0.0	404.0×10^2	$102.406.5 \times 10^2$
g_e	4	2	6

试求 1000 K 时, 分别处在三个最低电子能级上的氟原子分数。

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{答}] \quad q_e &= \sum g_{i,e} \exp[-\epsilon_{i,e}/kT] = g_{0,e} \exp[-\epsilon_{0,e}/kT] \\ &\quad + g_{1,e} \exp[-\epsilon_{1,e}/kT] + g_{2,e} \exp[-\epsilon_{2,e}/kT] + \dots \\ &= 4 \exp(0) + 2 \exp(-0.5813) + 6 \exp(-147.4) = 5.118 \end{aligned} \quad (4 \text{ 分})$$

$$(代以 h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$$

基态、第一、第二激发态能级上原子分数分别为:

$$N_0/N = \{g_{0,e} \exp[-\epsilon_{0,e}/kT]\} / q_e = 0.782 \quad (2 \text{ 分})$$

$$N_1/N = \{g_{1,e} \exp[-\epsilon_{1,e}/kT]\} / q_e = 0.218 \quad (2 \text{ 分})$$

$$N_2/N = \{g_{2,e} \exp[-\epsilon_{2,e}/kT]\} / q_e = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

25. 5 分 (0390)

在 298 K 和 101 325 Pa 下, 0.1 kg 锌在敞开的烧杯中与稀硫酸反应, 如果把放出的氢气视为理想气体, 计算这一过程中所做的功。如果该反应在一个封闭刚性容器中进行, 做功为若干? Zn 的摩尔质量为 $65.37 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ 。

$$[\text{答}] \quad W = p \Delta V = n_{\text{H}_2} RT = 3790 \text{ J}$$

反应在封闭刚性容器中进行 $W=0$

四、问答题 (共 2 题 20 分)

26. 10 分 (1074)

已知: $pV_m = RT + Bp$, 式中 B 与温度有关, 试证明:

$$(\partial U_m / \partial V_m)_T = [RT^2 / (V_m - B)^2] dB / dT$$

并再写出 $(\partial S_m / \partial V_m)_T$, $(\partial S_m / \partial p)_T$ 和 $(\partial H_m / \partial p)_T$ 的表达式。

[答] $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$

由状态方程算出 $(\partial p / \partial T)_V$, 代入上式得

$$(\partial U / \partial V)_T = [RT^2 / (V_m - B)^2] (dB / dT) \quad (4 \text{ 分})$$

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

$$= [R / (V_m - B)] + [RT / (V_m - B)^2] (dB / dT) \quad (2 \text{ 分})$$

$$(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p = (-R/p) - (dB / dT) \quad (2 \text{ 分})$$

$$(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p = B - T(dB / dT) \quad (2 \text{ 分})$$