

苏州大学物理化学期末复习 2

一、选择题 (共 20 分)

1. (1743)

在某温度下, 当 B 溶解于 A 中形成溶液时, 若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积时, (设 B 的偏摩尔体积大于零), 若增加压力则 B 在 A 中的溶解度将: ()

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

[答] (A)

(2 分)

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right) + RT \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial p} \right)_T \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$RT \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial p} \right)_T = V_B - V_{mB}^* < 0 \quad V_{mB}^* > V_B$$

当增加压力时 a_B 增大。 ($a < 1, \ln a < 0$)

2. (0182)

下列的过程可应用公式 $\Delta H = Q$ 进行计算的是: ()

- (A) 不做非体积功, 终态压力相同但中间压力有变化的过程
(B) 不做非体积功, 一直保持体积不变的过程
(C) 273.15 K, p° 下液态水结成冰的过程
(D) 恒容下加热实际气体

[答] (C)

3. (2440)

$\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的一个平衡物系, 其独立组分数为: ()

- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5

[答] (B) C=5-2

4. (2120)

恒温恒压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 当 A 的偏摩尔体积随温度的改变而增加时, 则相应的 B 的偏摩尔体积随浓度的改变一定将是: ()

- (A) 增加 (B) 减少 (C) 不变 (D) 不确定

4. 2 分 (2120)

[答] (B)

(2 分)

Gibbs - Duhem :

$$n_A dV_{A,m} + n_B dV_{B,m} = 0 \quad \left(\frac{\partial V_B}{\partial T}\right)_p = -\frac{n_A}{n_B} \left(\frac{\partial V_A}{\partial T}\right)_p$$

5. (0459)

石墨(C)和金刚石(C)在 25°C, 101 325 Pa 下的标准燃烧焓分别为-393.4 kJ mol⁻¹ 和-395.3 kJ mol⁻¹, 则金刚石的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ (金刚石, 298 K)为: ()

- (A) -393.4 kJ mol⁻¹ (B) -395.3 kJ mol⁻¹ (C) -1.9 kJ mol⁻¹ (D) 1.9 kJ mol⁻¹

[答] (D)

6. (1789)

已知挥发性纯溶质 A 液体的蒸气压为 67 Pa, 纯溶剂 B 的蒸气压为 26 665 Pa, 该溶质在此溶剂的饱和溶液的物质的量分数为 0.02, 则此饱和溶液(假设为理想液体混合物)的蒸气压为: ()

- (A) 600 Pa (B) 26133 Pa (C) 26 198 Pa (D) 599 Pa

[答] (B)

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 26\,665\text{ Pa} \times 0.98 + 67\text{ Pa} \times 0.02 = 26\,133\text{ Pa}$$

7. (0278)

理想气体经历绝热不可逆过程从状态 1 (p_1, V_1, T_1)变化到状态 2 (p_2, V_2, T_2), 所做的功为: ()

- (A) $p_2 V_2 - p_1 V_1$ (B) $p_2 (V_2 - V_1)$
(C) $[p_2 V_2^\gamma / (1-\gamma)] (1/V_2^{\gamma-1} - 1/V_1^{\gamma-1})$ (D) $(p_2 V_2 - p_1 V_1) / (\gamma - 1)$

[答] (D)

(2 分)

$$\begin{aligned} \Delta U = W &= C_V (T_2 - T_1) = C_V (p_2 V_2 - p_1 V_1) / nR \\ &= (p_2 V_2 - p_1 V_1) / (C_p / C_V - 1) = (p_2 V_2 - p_1 V_1) / (\gamma - 1) \end{aligned}$$

$$pV^\gamma = K$$

$$\begin{aligned} W &= \int p dV = \int (K / V^\gamma) dV = -\frac{K}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= -\frac{p_2 V_2^\gamma}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \end{aligned}$$

8. (1908)

在 50°C 时, 液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 饱和蒸气压的 3 倍, A, B 两液体形成理想溶液。气液平衡时, 在液相中 A 的物质的量分数为 0.5, 则在气相中 B 的物质的量分数为: ()

- (A) 0.15 (B) 0.25 (C) 0.5 (D) 0.65

[答] (B)

$$y_A/y_B = p_A^* x_A / p_B^* x_B = 3$$

$$y_A + y_B = 1$$

$$y_B = 0.25$$

9. (0805)

2 mol H_2 和 2 mol Cl_2 在绝热钢筒内反应生成 HCl 气体, 起始时为常温常压。则: ()

(A) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H = 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$

(B) $\Delta_r U < 0, \Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$

(C) $\Delta_r U = 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$

(D) $\Delta_r U > 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S = 0, \Delta_r G > 0$

[答] (C)

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

$$Q_p = Q_v + \Delta(pV) = nR\Delta T$$

$$\Delta_r H_m^\theta < 0 \quad \Delta T > 0$$

$$\Delta_r U = 0 \quad \Delta_r H > 0$$

10. (1942)

对于理想溶液, 下列偏微商不为零的是:

()

(A) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}G/T)/\partial T]_p$ (B) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}S)/\partial T]_p$ (C) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}F)/\partial T]_p$ (D) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}G)/\partial T]_p$

[答] (C, D)

$$\Delta_{\text{mix}}G = \sum n_B RT \ln x_B$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta_{\text{mix}}G/T)}{\partial T} \right]_p = 0$$

$$\left[\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right]_p = \sum n_B R \ln x_B < 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\sum n_B R \ln x_B$$

$$\left[\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}S}{\partial T} \right]_p = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}F = \sum n_B RT \ln x_B$$

$$\left[\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}F}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right]_p < 0$$

二、填空题 (共 20 分)

11. 2 分 (1952)

理想溶液的特点是：

(1) _____

(2) _____

[答] (1) 全部浓度范围内，各组分均符合 Raoult 定律。 (1 分)

(2) $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$ (1 分)

12. 2 分 (0079)

10 mol 单原子理想气体,在恒外压 $0.987p^\ominus$ 下由 400 K, $2p^\ominus$ 等温膨胀至 $0.987p^\ominus$,物体对环境作功 _____ kJ。

[答] 16.85 kJ

$W = 0.987p^\ominus(V_2 - V_1) = 0.987p^\ominus \cdot 10 \cdot R \cdot 400(1/0.987p^\ominus - 1/2p^\ominus) = 0.987 \cdot 10 \cdot R \cdot 400 \cdot (1/0.987 - 1/2)$
 $= 16.84 \text{ kJ}$

13. 2 分 (1144)

在等温和存在非体积功的情况下，某气体由始态经一微小变化到达终态，其吉布斯自由能变化的表达式为_____。

[答] $dG = Vdp - \delta W_f$ (2 分)

14. 2 分 (0839)

选择“>”、“<”、“=”中的一个填入下列空格：

若反应 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 在恒温、恒压条件下发生，其 $\Delta_r H_m < 0$ ，若在恒容绝热条件下发生，则 $\Delta_r U_m$ _____ 0， $\Delta_r S_m$ _____ 0。

[答] = >

在恒容绝热条件 $Q=0, dV=0, W=0, \Delta_r U_m = 0$

$\Delta_r S_m = \Delta_r S_m(\text{iso}) > 0$

15. 2 分 (0257)

10 mol 单原子分子理想气体的 $(\partial H / \partial T)_V =$ _____ $J K^{-1}$ 。

[答] $(\partial H / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_V + [\partial(pV) / \partial T]_V = C_V + nR = 10 \cdot (3/2 + 1)R = 208 J K^{-1}$

16. 2 分 (1125)

在恒熵恒容只做体积功的封闭体系里,当热力学函数_____到达最_____值时,体系处于平衡状态。

[答] U 小 (2 分)

17. 2 分 (2325)

KCl - H₂O 平衡体系, 其最大相数 为_____。其平衡相态分别是: _____

答: (1) 4

$$\Phi = C + 2 - f = 4$$

(2) _____、冰、KCl + H₂O 饱和液、蒸气 (2分)

18. 2 分 (1912)

在 300 K 时, 从大量等物质的量的 C₂H₄Br₂ 和 C₃H₆Br₂ 理想液体混合物中分离出 1 mol 纯 C₂H₄Br₂ 所需作的最小功为 _____。

[答] $W_f = \Delta G = n_B(\mu_B^* - \mu_B) = -n_B RT \ln x_B$
 $= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \ln(1/2) = 1728.85 \text{ J}$

19. 2 分 (0581)

氢气可看作理想气体, 设 H₂ 为刚性分子, 电子处于基态, 其 C_{V,m} = _____,

C_{p,m} = _____, 以气体常数 R 表示。

[答] 5/2R, 7/2R (2分)

20. 2 分 (1678)

CO 和 N₂ 分子质量 m、转动特征温度 Θ_r 基本相同, 且 Θ_v >> 298 K, 电子都处于非简并的最低能级上, 这两种分子理想气体在 298 K, 101325 Pa 下摩尔统计熵的差值 S_m[§](CO) - S_m[§](N₂) = _____。

[答] $S_m^{\S}(\text{CO}) - S_m^{\S}(\text{N}_2) = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

来源于 σ(CO) = 1, σ(N₂) = 2 (2分)

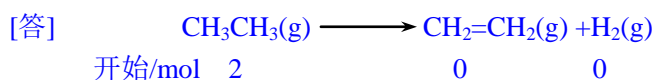
三、计算题 (共 40 分)

21. 10 分 (3102)



在 1000 K 和 151.988 kPa 压力下, 标准平衡常数 $K_p^{\S} = 0.898$, 反应开始前体系中只有 2 mol 乙烷, 求: (1) 反应达平衡时乙烷的摩尔数; (2) 乙烯的最大产率; (3) 平衡混合物中各气体的物质的量分数。

21. 10 分 (3102)



$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{平衡/mol} & 2-x & & x & & x & \\
 \sum_B n_B & = (2+x)\text{mol} & & & & & (1 \text{ 分})
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad K_p^\circ &= K_n[(p/p^\circ)/\sum n_B] \\
 &= [x^2/(2-x)] * [(151.988/101.325)/(2+x)] = 0.898 \quad (2 \text{ 分}) \\
 [x^2/(2+x)(2-x)] &= [x^2/(2^2-x^2)] = 0.898 * 101.3/151.988
 \end{aligned}$$

$$\text{求得 } x = 1.23 \text{ mol} \quad (1 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \text{乙烯的最大产率为 } 1.23/2 = 0.615 = 61.5\% \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad y(\text{乙烯}) = y(\text{H}_2) = 1.23/(2+1.23) = 0.381 = 38.1\% \quad (2 \text{ 分})$$

$$y(\text{乙烷}) = (2-1.23)/(2+1.23) = 0.238 = 23.8\% \quad (2 \text{ 分})$$

22. 10 分 (1805)

乙醇和正丙醇的某一混合物在 353.15 K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时沸腾。已知 353.15 K 时乙醇和正丙醇的蒸气压分别为 $1.08 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $5.01 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，两者可以形成理想液体混合物。请计算该混合物的组成和沸腾时蒸气的组成。

22. 10 分 (1805)

[答] 沸腾时总压:

$$\begin{aligned}
 p &= p^*(\text{乙})x(\text{乙}) + p^*(\text{丙})x(\text{丙}) \\
 x(\text{丙}) &= 0.12 \quad x(\text{乙}) = 0.88 \quad (3 \text{ 分})
 \end{aligned}$$

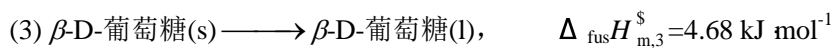
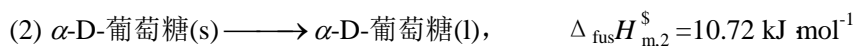
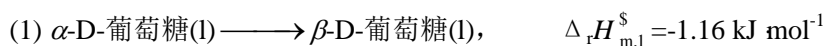
气相组成为:

$$y(\text{乙}) = p^*(\text{乙})x(\text{乙})/p = 0.94 \quad (1 \text{ 分})$$

$$y(\text{丙}) = 0.06 \quad (1 \text{ 分})$$

23. 5 分 (0471)

用微量热计测得下述反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 分别为:



请计算 $\alpha\text{-D-葡萄糖(s)}$ 变为 $\beta\text{-D-葡萄糖(s)}$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

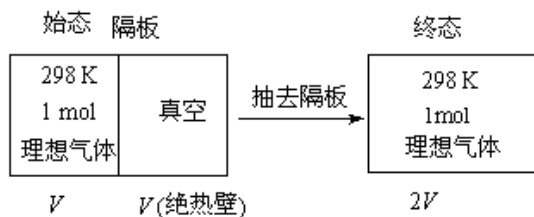
23. 5 分 (0471)

[答] 反应(1)+(2)-(3)



$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r H_{m,1}^\circ + \Delta_{\text{fus}} H_{m,2}^\circ - \Delta_{\text{fus}} H_{m,3}^\circ = 4.88 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

24. 5 分 (1488)



计算这一过程微观状态数 Ω 的比值 $\Omega_{\text{终}}/\Omega_{\text{始}}$ 。

24. 5 分 (1488)

[答]:

根据 Boltzmann 熵定理: $S = k \ln \Omega$ 有:

$$\Delta S = k \ln (\Omega_{\text{终}}/\Omega_{\text{始}}) \quad (2 \text{ 分})$$

根据热力学有 $dS = (1/T)dU - (p/T)dV = -(nR/V)dV$

$$\Delta S = Lk \ln (2V/V) = k \ln 2^L \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{故 } \Omega_{\text{终}}/\Omega_{\text{始}} = 2^L \quad (1 \text{ 分})$$

25. 10 分 (1184)

氢醌的蒸气压实验数据如下:

	固 = 气		液 = 气	
T/K	405.6	436.7	465.2	489.7
p/kPa	0.13334	1.3334	5.3327	13.334

求: (1) 氢醌的摩尔升华焓、摩尔蒸发焓、摩尔熔化焓;

(2) 氢醌气、液、固三相平衡共存的温度和压力。

25. 10 分 (1184)

[答] 由克劳修斯-克拉贝龙公式算得

$$\ln(p/p^\ominus) = -(\Delta_{\text{sub}}H_m/RT) + C \quad C = 25.69 \quad \dots (1)$$

$$\ln(p/p^\ominus) = -(\Delta_{\text{vap}}H_m/RT) + C' \quad C' = 15.37 \quad \dots (2)$$

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{sub}}H_m/R)[1/T_1 - 1/T_2]$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = R \ln(p_2/p_1) / [1/T_1 - 1/T_2]$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = 109.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{vap}}H_m = 70.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H_m = \Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{vap}}H_m = 38.15 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5 \text{ 分})$$

联立 (1) 和 (2) 解出:

$$T = 444.9 \text{ K}, \quad p = 2.32 \text{ kPa} \quad (5 \text{ 分})$$

四、问答题 (共 20 分)

26. 10 分 (0837)

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_1, V_1 , 终态为 p_2, V_2 , C_p, C_V 均为常数,其熵变

$$\Delta S = C_V \ln(p_2/p_1) + C_p \ln(V_2/V_1)$$

[答] 令 $S = f(p, V)$

$$dS = (\partial S/\partial p)_V dp + (\partial S/\partial V)_p dV$$

$$= (\partial S/\partial T)_V (\partial T/\partial p)_V dp + (\partial S/\partial T)_p (\partial T/\partial V)_p dV$$

$$= (C_V/T)(\partial T/\partial p)_V dp + (C_p/T)(\partial T/\partial V)_p dV \quad (5 \text{ 分})$$

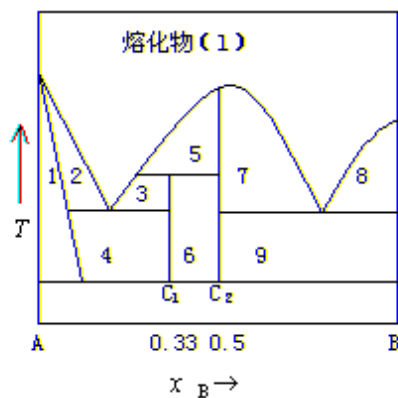
对于理想气体 $(\partial T/\partial p)_V = T/p$, $(\partial T/\partial V)_p = T/V$

$$dS = C_V(dp/p) + C_p(dV/V)$$

$$\Delta S = C_V \ln(p_2/p_1) + C_p \ln(V_2/V_1) \quad (5 \text{ 分})$$

27. 10 分

指出下面图中所形成的化合物的经验式，并说明各相区是由哪些相组成的。



图中，化合物 C_1 和 C_2 的经验式分别为： A_2B 和 AB (2 分)

各相区存在的相为：

(4.5 分)

- | | | |
|------------------|------|------|
| 1 区：固溶体 α | 2 区： | 3 区： |
| 4 区： | 5 区： | 6 区： |
| 7 区： | 8 区： | 9 区： |