序号

苏州大学 物理化学（一）上 课程小测验（一）

考试形式 闭 卷 2020 年 10 月 15 日 共 4 页

院系材料与化学化工学部 年级 2018 成绩 92

一、 简答题 （6 题，每题 5 分，共 30 分）

+22

1. 根据 CO_2 气体与液体的等温线，请回答使真实气体液化的必要条件是什么？

必须使气体液化时的温度，低于~~CO₂~~气体液化时的最高温度Tc，当温度高于临界温度Tc时，气体将无法液化。

2.根据理想气体模型，试说明实际气体的压力（p）和体积（V）与理想气体相比，分别会发生正偏差还是负偏差？

根据范德华方程，$(p+\frac{n^2a}{V^2})(V-nb)=nRT$；理想气体方程 $pV=nRT$

故体积一定时，压力发生负偏差

压力一定时，体积发生正偏差 −2

3.比较将 1 mol 373 K、标准压力下的水分别经历：①等温、等压可逆蒸发；②真空蒸发，变成 373 K、标准压力下的水蒸气，这两种过程的功和热的大小。

① $Q_p=nC_{p,m}\Delta T=0$ $W=-p\cdot\Delta V$. $\Delta U=W$.

② $Q=0$，$W=0$，$\Delta U=0$ −2

故这两种过程中，①的功和热均大于②

4.根据公式 $\Delta H=Q_p$ 的适用条件，完成下表，分析下列各过程适用或者不适用 $\Delta H=Q_p$ 以及原因。 −2

过程	是否适用（填是或者否）	原因
理想气体绝热等外压膨胀	是	在等压下发生反应
$H_2O(s) \xrightleftharpoons{273\ K,101.3\ kPa} H_2O(l)$	否	$\Delta H=Q_p$ 适用于气体.
电池反应 $Cu^{2+}(aq)+Zn(s)\rightarrow Cu(s)+Zn^{2+}(aq)$	否	$\Delta H=Q_p$ 适用于气体，该反应在溶液中进行
理想气体等温可逆膨胀	否	不是在等压条件下.

5. 欲测定某有机物的燃烧热 Q_p，一般使反应在氧弹中进行，实验测得的热效应为 Q_V。请写出两种热效应之间的关系式及关系式中各符号的含义。

$Q_p = n \cdot C_{p,m} \Delta T$，$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

$Q_V = n \cdot C_{V,m} \Delta T$，$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

故 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial (U+pV)}{\partial T}\right]_p$

故 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right]_p$

$C_p = C_V + nR$

故 $Q_p = Q_V + nR\Delta T$

-2

-3

6.在 298 K 和标准压力下，已知 $\Delta_c H_m^\ominus$(C,石墨)= -393.5 kJ · mol^{-1}, $\Delta_c H_m^\ominus$(C,金刚石)= -395.3 kJ · mol^{-1}，请计算金刚石的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(C,金刚石)。

C(石墨) ⇌ C(金刚石)

$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus$

$= -[(-1)\times(-393.5) + 1\times(-395.3)]$

$= 1.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

故 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus$

$= 1\times \Delta_f H_m^\ominus$(C,金刚石) $- 1\times \Delta_f H_m^\ominus$(C,石墨)

$= \Delta_f H_m^\ominus$(C,金刚石)

$= 1.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

故 $\Delta_f H_m^\ominus$(C,金刚石) $= 1.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

二、 计算题（3 题，共 55 分）

7. （15 分）用电解水的方法制备氢气时，氢气总是被水蒸气饱和，现在用降温的方法去除部分水蒸气。现将在 298 K 条件下制得的饱和了水蒸气的氢气通入 283 K、压力恒定为 128.5 kPa 的冷凝器中，试计算在冷凝前后混合气体中水蒸气的摩尔分数。已知在 298 K 和 283 K 时，水的饱和蒸气压分别为 3.167 kPa 和 1.227 kPa。混合气体近似作为理想气体。

解：冷凝后水蒸气的摩尔分数：$x_2 = \frac{p(283\text{K},H_2O)}{p} = \frac{1.227}{128.5} \times 100\% = 0.95\%$

冷凝前：$x_1 = \frac{p(298\text{K},H_2O)}{p} = \frac{3.167}{128.5} \times 100\% = 2.4\%$

+15

8. （20 分）在 573K 时，将 1mol Ne(可视为理想气体)从 1000 kPa 经绝热可逆膨胀到 100 kPa。求 Q、W、ΔU 和 ΔH。

解：该过程为绝热过程：$Q=0$

Ne为单原子气体，故 $\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R}=\frac{5}{3}$

故 $P_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma}=P_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$

$T_2=T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

$=573\times\left(\frac{1000}{100}\right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}}$

$=228.12K$

故 $\Delta U=n\cdot C_{V,m}\Delta T$

$=1\times\frac{3}{2}\times8.314\times(228.12-573)$

$=-4301.00J$

$\Delta H=nC_{p,m}\Delta T$

$=1\times\frac{5}{2}\times8.314\times(228.12-573)$

$=-7168.33J$

根据 $\Delta U=Q+W$，得

$W=\Delta U=-4301.00J$

+20

9.（20 分）求反应 $C(s)+2H_2O(g)=CO_2(g)+2H_2(g)$ 的反应热效应与温度的关系式。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$(298 K) (kJ·mol^{-1})	$C_p=a+bT+cT^2$ (J·K^{-1}·mol^{-1}) a	10^3b	10^6c
$H_2(g)$	0	29.08	-0.837	2.01
C(s)	0	17.15	4.27	/
$H_2O(g)$	-241.8	30.13	11.30	/
$CO_2(g)$	-393.5	44.14	9.04	/

解：

$$C(s)+2H_2O(g) \xrightarrow{T} CO_2(g)+2H_2(g)$$

$\downarrow \Delta H_1$ $\uparrow \Delta H_3$

$$C(s)+2H_2O(g)\ (298K) \xrightarrow{\Delta H_2} CO_2(g)+2H_2(g)\ (298K)$$

$\Delta_r H_2=\sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus$

$=-2\times(-241.8)+(-393.5)$

$=90.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H_{m,1}+\Delta_r H_{m,3}=\int_{298}^{T}\Delta C_p dT$

故 $\int_{298}^{T}\Delta C_p dT$

$=\int_{298}^{T}[(44.14+29.08\times2-17.15-2\times30.13)+(9.04-0.837\times2-4.27-2\times11.30)\times10^{-3}T+2\times2.01\times10^{-6}T^2]dT$

$=\int_{298}^{T}[24.89-20.71\times10^{-3}T+4.02\times10^{-6}T^2]dT$

$=1.34\times10^{-6}(T^3-298^3)-10.355\times10^{-3}(T^2-298^2)+24.89(T-298)$

$=1.34\times10^{-6}T^3-10.355\times10^{-3}T^2+24.89T-6533.11$

故 $\Delta_r H_m=\Delta_r H_{m,2}+\int_{298}^{T}\Delta C_p dT$

$=1.34\times10^{-6}T^3-10.355\times10^{-3}T^2+24.89T+83566.9$

+20

三、证明题 （1题，共15分）

10、 某气体的状态方程为$pV_m=RT+bp$(b是大于零的常数)，请证明该气体的热力学能U只是温度T的函数，而焓不仅与温度T有关，还与气体的体积V_m或压力p有关.【提示：$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$；$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$】

解：$pV_m=RT+bp$

故 $p=\frac{RT}{V_m-b}$

故 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V_m-b}$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$

$=\frac{RT}{V_m-b}-p$

$=p-p$

$=0$

故U只是温度T的焓数.

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{p}$

故 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$=V-\frac{TR}{p}$

$=b>0$

+15

故焓与压力p有关.