

2024 秋物理化学 I 第三次测验

课堂号: 003154.04 姓名:

学号:

H 1.008																	He 4.003
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	Ln	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	An	Rf [267]	Db [268]	Sg [269]	Bh [274]	Hs [277]	Mt [278]	Ds [281]	Rg [282]	Cn [285]	Nh [284]	Fl [289]	Mc [288]	Lv [292]	Ts [294]	Og [294]
		La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm [145]	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	
		Ac [227]	Th [232]	Pa [231]	U [238]	Np [237]	Pu [239]	Am [243]	Cm [247]	Bk [247]	Cf [251]	Es [252]	Fm [257]	Md [258]	No [259]	Lr [262]	

单项选择 40' 请将选择题的答案按照相应的题号填入下表。

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ans										

1. 以下表达式中, 既不是化学势又不是偏摩尔量的是

- A. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C \neq B}}$
- B. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C \neq B}}$
- C. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_{C \neq B}}$
- D. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_{C \neq B}}$

2. 溶剂中加入非挥发性溶质后沸点升高, 该过程中, 溶剂与溶质的化学势分别如何变化?

- A. 升高; 升高
- B. 降低; 升高
- C. 降低; 不变
- D. 降低; 降低

3. 在 25 °C 下, 0.01 mol/L 的葡萄糖水溶液与 0.01 mol/L 的氯化钠水溶液, 渗透压分别为 Π_1, Π_2 , 则

- A. $\Pi_1 > \Pi_2$

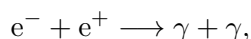
- B. $\Pi_1 = \Pi_2$
 C. $\Pi_1 < \Pi_2$
 D. 无法确定
4. 对于 A, B 组成的液态混合物, 分子间作用力 $F_{A-B} < F_{A-A}, F_{A-B} < F_{B-B}$, 下列关于蒸汽压与混合过程体积变化的结论, 正确的是
- A. $p_A > p_A^* x_A, \Delta_{\text{mix}} V > 0$
 B. $p_A < p_A^* x_A, \Delta_{\text{mix}} V > 0$
 C. $p_A > p_A^* x_A, \Delta_{\text{mix}} V < 0$
 D. $p_A < p_A^* x_A, \Delta_{\text{mix}} V < 0$
5. 以下说法中错误的是
- A. 为使得化学势平衡, 物质 B 总是倾向于从浓度高的相迁移至浓度低的相.
 B. 糖易溶于水, 说明糖 (aq) 比糖 (s) 具有更低的化学势.
 C. 过饱和溶液的溶剂化学势低于纯溶剂化学势.
 D. 稀溶液沸点可能低于纯溶剂.
6. 以下关于标准态的说法中, 错误的是
- A. 标准态是人为指定的状态, 每一个热力学温度下都有对应的标准态.
 B. 固定一温度下, 选定 c° 标准态或 m° 标准态对 μ° 的值无影响.
 C. 同一温度下, 理想气体与非理想气体的标准态一致, 化学势表达式中仅以逸度替代压强.
 D. 对于一确定的过程, 其态函数的变化与标准态的选择无关.
7. 对于 $n = 1 \text{ mol}$ 的单原子理想气体, 从始态 $T = 273 \text{ K}, p = 100 \text{ kPa}, S = nR \ln 2$, 变到终态 $546 \text{ K}, 50 \text{ kPa}$, 则
- A. $\Delta\mu = \left(\frac{5}{2} - 4 \ln 2\right) RT$
 B. $\Delta H = \frac{3}{2} nRT$
 C. $\Delta A = \left(\frac{3}{2} - 8 \ln 2\right) nRT$
 D. $\Delta S = \frac{5}{2} nR \ln 2$
8. 对二甲苯经液相空气氧化得到有机物 A, A 可用作生产聚酯 (尤其是 PET) 的原料, 其可形成分子间氢键从而发生缔合. 现将 0.114 kg 的 A 完全溶于 1 kg 的苯, 测得沸点升高了 0.514 K , 已知苯的沸点升高常数 $k_b = 2.60 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平均缔合度被定义为溶液中真实存在形式所具有的平均单体数, 则在该苯溶液中
- A. 有机物 A 的平均缔合度小于 1, 即发生了解离
 B. 有机物 A 的平均缔合度介于 1 和 2
 C. 有机物 A 的平均缔合度介于 2 和 3
 D. 有机物 A 的平均缔合度大于 3
9. 挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 形成理想稀溶液, 气相与液相平衡时, 总压 $p = 47.73 \text{ kPa}$. 气相中 A 的摩尔分数为 0.89, 液相中 B 的摩尔分数为 0.15, 则溶质 B 的 Henry 常数 $k_{x,B} =$
- A. 42.5 kPa

B. 35.0 kPa

C. 65.1 kPa

D. 47.8 kPa

10. 化学势的概念可以适用于任何具有粒子数变化的系统, 考虑一个具有固定体积和温度的系统, 对于其内部的电子湮灭反应



其中 γ 是光子, 此处为真空环境, 光子化学势为 0. 若以 n_+ 表示 e^+ 的物质的量, n_- 表示 e^- 的物质的量, 则以下叙述错误的是

A. 系统的平衡使得 Helmholtz 函数取极小值, 即 $\left(\frac{\partial A}{\partial n_+}\right)_{T,V,n_-} = 0$.

B. 体系电荷守恒, 即 $dn_+ + dn_- = 0$.

C. 该体系下, 光子不具有守恒律.

D. 正负电子的化学势互为相反数.

解答题 60'(+12') 第 14 题为附加题, 试卷总分不超过 100'.

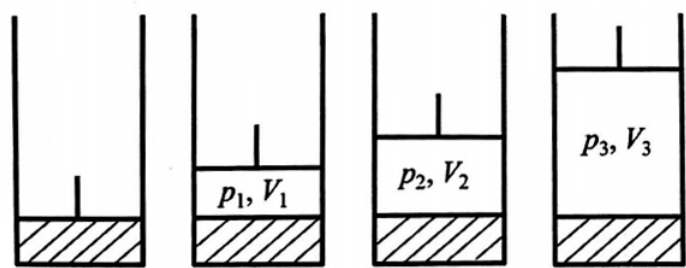
11. 把一个含有 0.1 mol 萘与 0.9 mol 苯的溶液冷却至一部分固体苯析出, 并将固液相分离, 加热分离后的液相至 353 K, 测得其蒸汽压为 89.33 kPa.

苯在常压 (1 atm) 下的凝固点与沸点分别为 278.5 K 与 353 K, 摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\circ} = 10.66 \text{ kJ/mol}$ 可视作常数, 萘在该条件下为纯液相, 求

(1) 固体苯刚刚析出时的温度.

(2) 固体苯析出的总物质的量.

12. “三级膨胀法”是工业中用以测定气体饱和蒸汽压的一种方法. 如下图所示, 将一定体积的饱和空气的液体物质 B 试样注入具有活塞的容器中, 在密封的活塞下进行等温三级膨胀, 得到平衡状态下三组压强与体积的数据, 由此推得 B 的饱和蒸汽压.



由于空气的物质的量远少于物质 B, 在此过程中, 气相中物质 B 的压强可始终视作为 B 的饱和蒸汽压, 空气溶解于 B 的 Henry 常数可视作定值, 液相的体积可视作保持不变, 气体视作理想气体. 实验测得物质 B 为乙醇时, 在 37.8 °C 下的一组数据, 根据其计算乙醇在该温度下的饱和蒸汽压 p^* .

i	1	2	3
V_i/mL	1.70	2.50	5.00
p_i/kPa	35.98	25.31	19.54

13. 在 884 °C 时, 5.62 mmol K_2CO_3 及 11.10 mmol CaCO_3 共热发生分解反应. 平衡时 CO_2 分压为 1.01×10^2 kPa, 熔融液中有 CaCO_3 和 K_2CO_3 , 固相为纯 CaO . 冷却后称重, 发现整个体系失去相当于 3.98 mmol CO_2 的质量.

(1) 计算熔融物中 CaCO_3 的摩尔分数.

(2) 反应 $\text{CaCO}_3(\text{l}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 3.50, 气相可视作理想气体, 计算熔融物中 CaCO_3 的活度系数.

14. (附加) 热力学系统的巨热力学势 (简称巨势) Φ 被定义为

$$\Phi = A - \sum_{\text{B}} \mu_{\text{B}} n_{\text{B}},$$

其中 A 是系统的 Helmholtz 函数, 现考虑一般的 p, V, T 系统 (即无非膨胀功).

(1) 利用已知热力学函数的定义说明, 巨势 $\Phi = -pV$ 等价于 Gibbs 函数 $G = \sum_{\text{B}} \mu_{\text{B}} n_{\text{B}}$.

(2) 根据第二定律的微分表达式, 指出热力学函数 U, H, A, G, Φ 中, 自然变量全部为系统的广延量的热力学函数, 并写出其对应的微分表达式.

(3) 证明化学势作为偏摩尔量的加和公式, 即 Gibbs 函数 $G = \sum_{\text{B}} \mu_{\text{B}} n_{\text{B}}$.

Hint: 对 (2) 中的热力学函数做 Lagrange 乘子法将有帮助.