

中山大学本科生期末考试

考试科目：《物理化学（上）》（A 卷）

学年学期：2014 学年第三学期

姓 名：_____

学 院/系：化学与工程学院

学 号：_____

考试方式：闭卷 +A4 纸双面小结

年级专业：_____

考试时长：120 分钟

班 别：_____

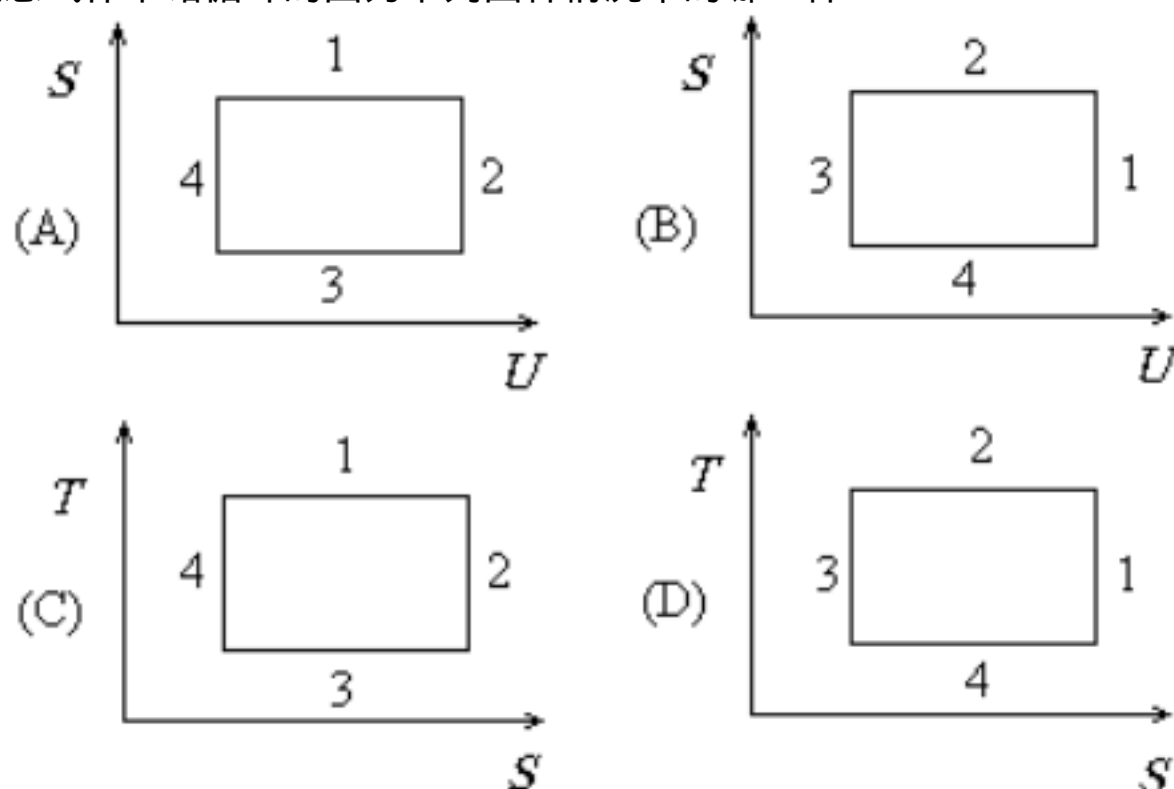
警示 《中山大学授予学士学位工作细则》 第八条：“考试作弊者，不授予学士学位。”

----- 以下为试题区域，共 3 道大题，总分 100 分，考生请在答题纸上作答 -----

一、选择题（共 15 小题，每小题 2 分，共 30 分）

1. 硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物，问在 101 325 Pa 的压力下，能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种？（ ）
- (A) 3 种 (B) 2 种
(C) 1 种 (D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存。

2. 理想气体卡诺循环的图为下列四种情况中的哪一种？（ B、C ） 答案为何无 C？



3. 液体 B 比液体 A 易于挥发，在一定温度下向纯 A 液体中加入少量纯 B 液体形成稀溶液，下列几种说法中正确的是：（ ）

- (A) 该溶液的饱和蒸气压必高于同温度下纯液体 A 的饱和蒸气压
(B) 该液体的沸点必低于同样压力下纯液体 A 的沸点
(C) 该液体的凝固点必低于同样压力下纯液体 A 的凝固点（溶液凝固时析出纯固态 A）

(D) 该溶液的渗透压为负值

4. 在下列状态变化中，哪些可以应用公式 $dU = TdS - pdV$ ？

(A) NO_2 气体缓慢膨胀，始终保持化学平衡 $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

(B) NO_2 气体以一定速度膨胀，解离出来的 $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ 总是落后于平衡组成

(C) SO_3 气体在不解离为 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ 的条件下膨胀

(D) 水在 -10°C 时等温结冰

5. 假定某原子的电子态有两个主要能级，即基态和第一激发态，能级差为 $1.38 \times 10^{-21} \text{ J}$ ，其余能级可以忽略，基态是二重简并的。则在 100 K 时，第一激发态与基态上的原子数之比为：

()

(A) 3 (B) 0.184 (C) 1 (D) 0.01

6. 下列条件哪一个错误？

()

理论上使公式 $H_p = Q_p$ 成立的条件是：

(A) 封闭体系 (B) 只做体积功
(C) 恒压可逆 (D) 等压不可逆

7. 主要决定于溶解在溶液中粒子的数目，而不决定于这些粒子的性质的特性叫_____。

(A) 一般特性 (B) 依数性特征
(C) 各向同性特性 (D) 等电子特性

8. 25°C 时， 1 mol 理想气体等温膨胀，压力从 $10p^\ominus$ 变到 p^\ominus ，体系吉布斯自由能变化多少？

()

(A) 0.04 kJ (B) -12.4 kJ
(C) 1.24 kJ (D) -5.70 kJ

9. 关于理想液体混合物，下面的表述中不正确的是： ()

(A) 理想液体混合物一定是无热溶液，但无热溶液不一定是理想溶液
(B) 理想液体混合物可以是电解质溶液，也可非电解质溶液
(C) 理想液体混合物中任一组分在所有浓度时都遵守拉乌尔定律
(D) 理想液体混合物是指所有分子之间的引力和分子体积都相仿的多组分体系

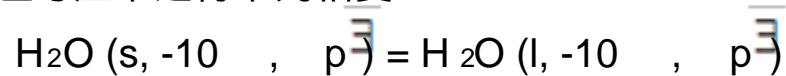
10. 在 101.325 kPa 压力下， $1.5 \text{ mol H}_2\text{O(l)}$ 由 10°C 升至 50°C ，已知 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的平均摩尔定压热容为 $75.295 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，则此过程中体系的熵变为： ()

(A) 6.48 J K^{-1} (B) 1.8225 kJ K^{-1}
(C) 78.94 J K^{-1} (D) 14.93 J K^{-1}

11. 已知化合物： CaCO_3 的分解温度为 897°C ； MnCO_3 的分解温度为 525°C ，它们在 298 K 下分解反应的平衡常数 K_p 关系为： ()

(A) $K_p > K_p$ ；(B) $K_p < K_p$ ；(C) $K_p = K_p$ ；(D) 无法比较。

12. 在等温等压下进行下列相变：



在未指明是可逆还是不可逆的情况下，考虑下列各式哪些是适用的？ ()

- (1) $\int Q/T = \Delta_{\text{fus}} S$ (可逆过程) (2) $Q = \Delta_{\text{fus}} H$ (等压过程，非体积功等于零)
- (3) $\Delta_{\text{fus}} H/T = \Delta_{\text{fus}} S$ (可逆相变) (4) $-\Delta_{\text{fus}} G = \text{最大净功}$ (可逆过程)
- (A) (1), (2) (B) (2), (3)
- (C) (4) (D) (2)

13. 恒温下，单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势： ()

- (A) 高 (B) 低
- (C) 相等 (D) 不可比较

14. 把下列化学势与偏摩尔量区别开来： ()

- (1) $(\partial S/\partial n_B)_{T, p, n_C}$ (2) $(\partial H/\partial n_B)_{S, p, n_C}$
- (3) $(\partial U/\partial n_B)_{T, V, n_C}$ (4) $(\partial F/\partial n_B)_{T, V, n_C}$
- (A) (1)、(4) 偏摩尔量；(2)、(3) 化学势
- (B) (1) 偏摩尔量；(2) 化学势；(3)、(4) 都不是
- (C) (1) 偏摩尔量；(2)、(4) 化学势；(3) 都不是
- (D) (2) 化学势；(3)、(4) 偏摩尔量；(1) 都不是

15. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II，可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性？ ()

- (A) H (B) G
- (C) S (D) U

二、填空题 (共 10 小题，每小题 2 分，共 20 分)

1. 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 $\Delta_c H_m^\ominus = \underline{-285.7} \text{ kJ mol}^{-1}$ 。 $\underline{-284.4}$

2. 1 kg 水中分别加入相同数量 (0.01 mol) 的溶质：葡萄糖，NaCl, CaCl_2 和乙醇溶液。相应的沸点为 T_b (水)， T_b (糖)， $T_b(\text{NaCl})$ ， $T_b(\text{CaCl}_2)$ ， T_b (乙)。试将其沸点的次序由高到低排列：
 $T_b(\text{CaCl}_2) > T_b(\text{NaCl}) > T_b(\text{糖}) > T_b(\text{水}) > T_b(\text{乙})$ 。

3. 理想气体向真空膨胀，体积由 V_1 变到 V_2 ，其 $U = 0$ ， $S = nR \ln(V_2/V_1)$ 。

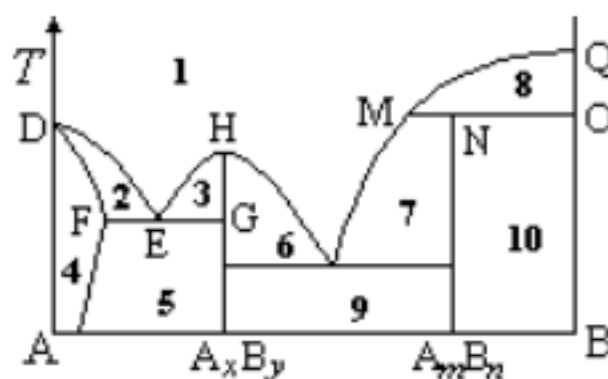
4. 已知 Cl_2 的共价半径为 $1.988 \times 10^{-10} \text{ m}$ ， $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ，Cl 原子的相对摩

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 $T = \underline{\quad 0.7 \text{ K} \quad}$ 。

5. 在二级相变过程中: $\Delta\mu = \underline{\quad 0 \quad}$, $\Delta S = \underline{\quad 0 \quad}$ 。

6. 298 K, p^\ominus 下, 1 mol 甲苯与 1 mol 苯混合形成理想溶液, 混合过程的 $\text{mix}H = \underline{\quad 0 \quad}$, $\text{mix}S = \underline{\quad 11.53 \text{ J K}^{-1} \quad}$ 。

7. 设 A 和 B 可析出稳定化合物 A_xB_y 和不稳定化合物 A_mB_n , 其 $T \sim x$ 图如图所示, 其中阿拉伯数字代表相区, 根据相图判断, 要分离出纯净的化合物 A_mB_n , 物系点所处的相区是:



- (A) 9 ; (B) 7 ;
(C) 8 ; (D) 10 。

8. 水蒸气蒸馏通常适用于某有机物与水组成的:

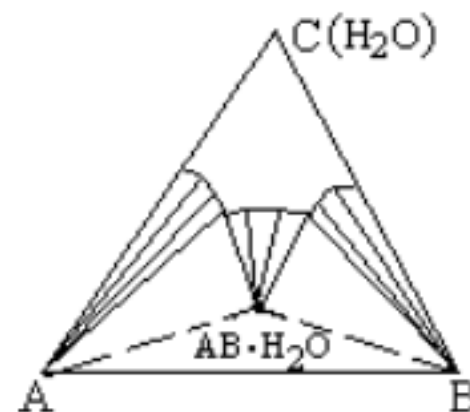
- (A) 完全互溶双液系 ; (B) 互不相溶双液系 ;
(C) 部分互溶双液系 ; (D) 所有双液系 。

9. 分配定律不适用下列哪个体系:

- (A) I_2 溶解在水与 CCl_4 中 ;
(B) Na_2CO_3 溶解在正庚烷和二乙二醇醚中 ;
(C) NH_4Cl 溶解在水与苯中 ;
(D) Br_2 溶解在 CS_2 与水中 。

10. 如图是恒温恒压下的三组分盐水体系相图, 复盐可形成水合物, 存在几个三相平衡区:

- (A) 2 个 ; (B) 3 个 ;
(C) 4 个 ; (D) 5 个 。



三、计算题 (共 5 小题, 每小题 10 分, 共 50 分)

1. 已知甲醇在 $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{mmHg}) = 8.802 - 2001\text{K}/T$$

根据我国法定计量单位的要求, 毫米汞柱已被废除。

- (1) 请将该式中压力单位改用 Pa 表示, 并将常用对数改用自然对数表示, 正确写出甲醇的蒸气压与温度关系的表达式。

$$\lg(p/\text{Pa}) = \lg(p/\text{mmHg}) + \lg(\text{mmHg}/\text{Pa}) = 8.802 - 2001\text{K}/T + \lg(101325/760) \quad \text{答案计算有误?}$$

- (2) 试计算在此温度区间甲醇的蒸发热。

$$\ln(p_2/p_1) = (-\text{vap}H_m/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{答案少了 } (T_2 - T_1)?$$

2. 某量热学实验如下进行: (1) 在一封闭的绝热恒容量热器中, 盛有初始温度为 298.15 K、质量为

1.298 g 乙酸乙酯。在过量 O_2 存在下燃烧后，量热器温度升高 2.13 K ;(2) 然后让量热器冷却到 298.15 K ;(3)再使电流强度为 2.134 76 A 的电流通过量热器中电阻为 125.9 Ω 的加热线圈 75.26 s ,引起温度升高 2.78 K ,试求：

- (A) 步骤 (1) 中，整个实验装置的 $rU = 0$ (因为 $Q=W=0$?)
 (B) 步骤 (3) 中，整个实验装置的 $rU = W = I^2 R t$
 (C) 由最初状态的反应物变成最终产物的 $rU = n(EA) c_p H_m(298.15K) + [n(EA) C_{v,m}(EA) + n(O_2) C_{v,m}(O_2)] T_1 = T_1 rU(B) / T_2$
 (D) 该反应 $(CH_3COOC_2H_5 + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O)$ 在 298.15 K 的 $rU_m =$

3. 已知 25 下列各物质的热力学数据：

	$rH_m^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	$rG_m^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m} / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$CaCO_3(s)$	-1206.9	-1128.8	$82.3 + 49.8 \times 10^{-3} T$
$CaO(s)$	-635.1	-604.2	$41.8 + 20.3 \times 10^{-3} T$
$CO_2(g)$	-393.5	-394.4	$28.7 + 35.7 \times 10^{-3} T$

试计算 298 K 时 $CaCO_3$ 的分解压及平衡常数与温度的关系式。

$$K_p = \exp(-rG_m^\circ / RT), K_p = p(CO_2) / p^\theta \quad (\text{联立求出 } p(CO_2) \text{ 即为分解压})$$

$$rH_m = \int C_{p,m} dT + H_0 \quad (\text{将 } 298 \text{ K 的相关数据代入，求出 } H_0)$$

$$rG_m / T = - \int (rH_m / RT^2) dT + I_0 \quad (\text{将 } 298 \text{ K 的相关数据代入，求出 } I_0)$$

$$rG_m(T) = H_0 - (41.8 + 28.7 - 82.3) T \ln T - 0.5(20.3 + 35.7 - 49.8) T^2 + I_0 T$$

$$\ln K = -rG_m(T) / (-R T^2) \quad (\text{将上式代入即可})$$

4. 333 K 时,苯胺和水的蒸气压分别是 0.760 kPa 和 19.9 kPa,在此温度下苯胺和水部分互溶形成两相,两相中苯胺的摩尔分数分别为 0.732 和 0.088 , (1)假设每一相中溶剂遵守拉乌尔定律、溶质遵守亨利定律,计算两个亨利常数 k_1 (苯胺层中)和 k_2 (水层中), (2)求出水层中每个组分的活度系数,活度的标准态分别先以拉乌尔定律为参考,后以亨利定律为参考。

$$(1) k(H_2O) = p^*(H_2O) x(H_2O, \text{水层}) / x(H_2O, \text{苯胺层})$$

$$k(\text{苯胺}) = p^*(\text{苯胺}) x(\text{苯胺}, \text{苯胺层}) / x(\text{苯胺}, \text{水层})$$

(2) 在水层中以拉乌尔定律为参考

$$(H_2O) = a(H_2O) / x(H_2O) = p(H_2O) / [p^*(H_2O) x(H_2O)] = 1$$

$$\begin{aligned} (\text{苯胺}) &= a(\text{苯胺}) / x(\text{苯胺}) = p(\text{苯胺}) / [p^*(\text{苯胺}) x(\text{苯胺})] \\ &= k(\text{苯胺}) x(\text{苯胺}) / [p^*(\text{苯胺}) x(\text{苯胺})] \\ &= k(\text{苯胺}) / p^*(\text{苯胺}) \end{aligned}$$

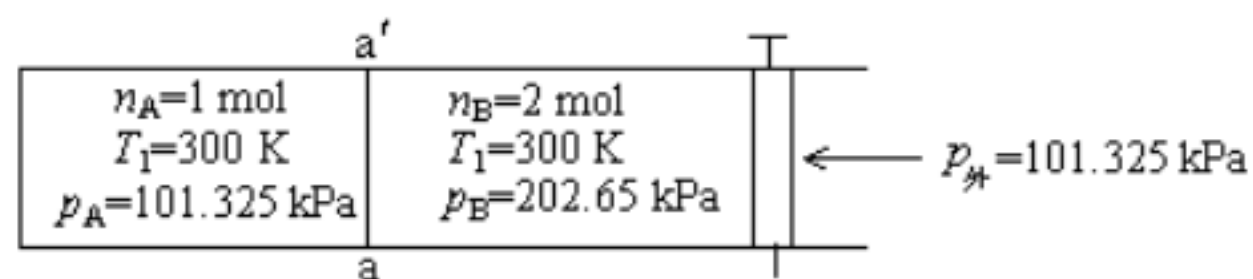
在水层中以亨利定律为参考：

$$\begin{aligned} (H_2O) &= p(H_2O) / [k(H_2O) x(H_2O)] \\ &= p^*(H_2O) x(H_2O) / [k(H_2O) x(H_2O)] \\ &= p^*(H_2O) / k(H_2O) \end{aligned}$$

$$(\text{苯胺}) = p(\text{苯胺}) / [k(\text{苯胺}) x(\text{苯胺})] = 1$$

5. 有一固定的导热良好的隔板 (aa') 将一个带有无摩擦的绝热活塞的绝热气缸分为左右两室，左室中充入 1 mol 单原子分子理想气体，右室中充入 2 mol 双原子分子理想气体 (始态如下图所示)。若将绝热活塞上的销钉拔掉，求达到平衡时体系终态的温度 T_2 及过程的 W , ΔU , ΔH , S 。已知外压 $p_{\text{外}} = 101.325 \text{ kPa}$ 。

$$p_{\text{外}} = 101.325 \text{ kPa}.$$



$Q=0$, $U=W$, (W 的正负问题)

$$U=n_A C_{V,m}(A)(T_2-T_1)+n_B C_{V,m}(B)(T_2-T_1)$$

$$W=-p_{\text{外}}(V_B' - V_B)=-n_B R(T_2-T_1)p_{\text{外}}/p_B$$

(联立上式求 T_2 , 从而求出 U 、 W)

$$H=n_A C_{p,m}(A)(T_2-T_1)+n_B C_{p,m}(B)(T_2-T_1)$$

$$S_A=n_A C_{V,m}(A)\ln(T_2/T_1)$$

$$S_B=n_B C_{p,m}(B)\ln(T_2/T_1)+n_B R\ln(p_B/p_{\text{外}})$$

$$S=S_A+S_B$$