

2005 级 物理化学(I)课程试题 (A 卷答案)

题号	一	二	三	四	五	六	七	总分
分数								

合分人: _____ 复查人: _____

一、单选题: (每题 2 分, 共 20 分)

(说明: 将认为正确答案的字母填写在每小题后面的括号内)

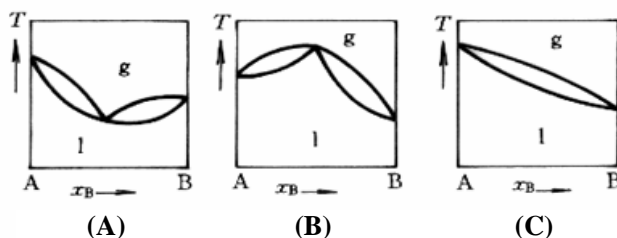
分数	评卷人

- 对于一个封闭系统, 下列说法中正确的有: (**D**)。
 - (A) 等容绝热过程 $\Delta U = 0$;
 - (B) 等容过程所作的功等于零;
 - (C) 绝热过程 $\Delta U = -\int p \, dV$;
 - (D) 循环过程 $\Delta U = 0$ 。
- 一定量的某理想气体等容下由 T_1 升温到 T_2 , 相同量的该气体等压下也由 T_1 升温到 T_2 , 则两个过程热量的关系和热力学能变化的关系为: (**D**)。
 - (A) $Q_V = Q_p$, $\Delta U_V = \Delta U_p$;
 - (B) $Q_V < Q_p$, $\Delta U_V < \Delta U_p$ 。
 - (C) $Q_V > Q_p$, $\Delta U_V < \Delta U_p$;
 - (D) $Q_V < Q_p$, $\Delta U_V = \Delta U_p$;
- 下列说法中错误的是: 经过一个节流膨胀后, (**B**)。
 - (A) 理想气体温度不变;
 - (B) 实际气体温度一定升高;
 - (C) 实际气体温度可能升高, 也可能降低;
 - (D) 气体节流膨胀焓值不变。
- 若气体的状态方程为 $pV = RT + bp$ ($b > 0$), 此气体经绝热向真空膨胀后, 温度怎样变? (**C**)
 - (A) 上升
 - (B) 下降
 - (C) 不变
 - (D) 不确定
- 对于组成恒定的系统, 下列偏导数何者小于零: (**B**)
 - (A) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$;
 - (B) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$;
 - (C) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$;
 - (D) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$
- 在 298K 时, A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解, 均遵守 Henry 定律, Henry 常数分别为 $k_{x,A}$ 和 $k_{x,B}$, 且知 $k_{x,A} > k_{x,B}$, 则当 A 和 B 压力的平衡值相同时, 在该溶剂中所溶解的物质的量是: (**B**)

(A) A 的物质质量大于 B 的物质的量； (B) A 的物质质量小于 B 的物质的量；

(C) A 的物质质量等于 B 的物质的量； (D) A 的物质的量与 B 的物质的量无法比较

7. 300K时, A液体与B液体在纯态时的饱和蒸气压分别为 40kPa和 46.65kPa。在该温度下, A、B形成的完全互溶二组分系统在 $x_A=0.5$ 时, 组分A和组分B的平衡分压力分别是 13.33kPa和 20kPa。则此二组分系统常压下的 T - x 图为下列图中的: (B)



8. 在一定压力下, 纯物质A的沸点、蒸气压和化学势分别为 T_b^* 、 p_A^* 和 μ_A^* , 加入少量不挥发性溶质形成溶液之后分别变为 T_b , p_A 和 μ_A , 因此有: (D)

(A) $T_b^* < T_b$, $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$ (B) $T_b^* > T_b$, $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$

(C) $T_b^* > T_b$, $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$ (D) $T_b^* < T_b$, $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$

9. 在 101.325kPa的压力下, I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡(无固态碘存在), 则该系统的条件自由度数为: (B)

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

10. 设反应 $aA(g) = yY(g) + zZ(g)$, A(g)在 101.325kPa、300K 下的转化率是 600K 时的 2 倍, 而且在 300K 下系统压力为 101.325kPa 时的转化率是 $2 \times 101.325kPa$ 时的 2 倍, 故可推断该反应 (C)

(A) 平衡常数与温度, 压力成反比; (B) 是一个体积增加的吸热反应 ;

(C) 是一个体积增加的放热反应; (D) 平衡常数与温度成正比, 与压力成反比。

二、是非题: (每题 2 分, 共 10 分)

(说明: 认为陈述正确的在括号内打“√”; 否则在括号内打“×”)

分数	评卷人

- 处在对应状态的两种不同气体, 各自对于理想气体行为的偏离程度相同。 (√)
- 系统从同一始态出发, 经绝热不可逆到达终态 B, 若经绝热可逆过程, 也一定能达到终态 B。 (×)
- 对于任何宏观物质, 其焓 H 一定大于其热力学能 U 。 (√)
所以, 对于等温下的理想气体反应, 其 ΔH 一定大于其 ΔU 。 (×)

4. 指定状态下的 $\Delta_r G_m^\theta$ 或 $\sum_B \nu_B \mu_B^\theta$ 就是定温定压下 $G \sim \xi$ 曲线上某一点切线的斜率。

(√)

5. 活度因子(系数) f_B 的大小表示真实液态混合物对理想液态混合物偏差的大小。(√)

三、问答题：(共 12 分)

分数	评卷人

1. (4 分) 已知仅含C、H、O三种元素的某有机化合物B在 25℃下的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta(B)$ ，要求计算该物质在 25℃下的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(B)$ 时，需要知道那些数据？

答：需要知道 25℃下 $H_2(g)$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta(H_2, g)$ ，即 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(H_2O, l)$ 以及C(石墨)的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta(C, \text{石墨})$ ，即 $CO_2(g)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(CO_2, g)$ 数据。

2. (4 分) 现在有人想利用海洋中不同深度的温度不同，设计一种循环操作的机器，使海水的热力学能转换成有用的机械功。这是不是违反热力学第二定律？为什么？

答：不违反。海洋深层的温度低于表面温度。表面温度高是吸收太阳的能量，由于相对密度的原因，冷的水（4℃）总在海洋的下层。因为不是从单一热源吸热做功，所以不违反第二定律。（注：该题只要回答出不同深度的海洋温度相当于不同的热源温度，机器不是从单一热源取热做功即可）

3. (4 分) 今有A、B两个吸热反应，其标准平衡常数分别为 $K^\theta(A)$ 和 $K^\theta(B)$ ，标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\theta(A) > \Delta_r H_m^\theta(B)$ ，则温度升高 10K时，哪一个的标准平衡常数变化较大，为什么？

答： $K^\theta(A)$ 变化较大。

由Van't Hoff 等压方程 $d \ln K^\theta / dT = \Delta_r H_m^\theta / RT^2$ 可知： $\Delta_r H_m^\theta$ 越大， K^θ 随 T 变化越大，今 $\Delta_r H_m^\theta > 0$ ，故 $d \ln K^\theta / dT > 0$ 。

又因 $\Delta_r H_m^\theta(A) > \Delta_r H_m^\theta(B)$ ，故 $K^\theta(A)$ 比 $K^\theta(B)$ 变化大。

四、证明题：(共 8 分)

分数	评卷人

试从热力学基本方程 $dH = TdS + Vdp$ 出发，证明理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

证明：由热力学基本方程式： $dH = TdS + Vdp$

两端恒温下对压力求导： $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$ (3 分)

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 代入上式，得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (2 \text{ 分})$$

由理想气体状态方程 $V = \frac{nRT}{p}$ 得:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{故理想气体} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \times \frac{V}{T} + V = 0 \quad (1 \text{ 分})$$

五、计算题：（每题分数见题后，共 50 分）

分数	评卷人

1. (15 分) 4mol 理想气体从 300K、 P^0 下等压加热到 600K，求此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。已知该理想气体的 $S_m^0(300K)=150.0J \cdot K^{-1}$ ， $C_{p,m}=30.00J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

$$\text{解: } \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4 \times (30.00 - 8.314)(600 - 300)] J = 26.02 kJ \quad 3 \text{ 分}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [4 \times 30.00 \times (600 - 300)] J = 36.00 kJ \quad 3 \text{ 分}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) = 4 \times 30.00 \times \ln(600/300) J \cdot K^{-1} = 83.18 J \cdot K^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = S_2 - nS_m^0 \quad 3 \text{ 分}$$

$$\therefore S_2 = \Delta S + nS_m^0 = 683.18 J \cdot K^{-1}$$

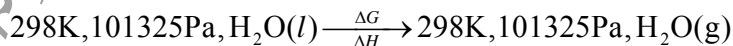
$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 = (600 \times 683.18 - 300 \times 4 \times 150.0) J = 229.91 kJ$$

$$\text{从而 } \Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = (26.02 - 229.91) kJ = -203.89 kJ \quad 3 \text{ 分}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = (36.00 - 229.91) kJ = -193.91 kJ \quad 3 \text{ 分}$$

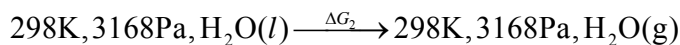
2. (10 分) 已知 25℃ 水的饱和蒸气压为 3168Pa，求水在 25℃、101.325kPa 下变为水蒸气的 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 。设水蒸气为理想气体， ΔH 不随温度变化。

解:



$\Delta G_1 \downarrow$

$\Delta G_3 \uparrow$



$$\Delta G_1 \approx 0, \quad \Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(8.314 \times 298.15 \ln \frac{101325}{3168} \right) J = 8589.68 J$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_l^s H_m(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

代入温度与蒸汽压数据: $\Delta H = \Delta_f^\circ H_m = 42.73 \text{ kJ}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = 114.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. (15 分) 实验测得反应(1): $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡数据如下:

T/K	$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	$(y_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}$
1073	260.41	0.2645
1173	233.05	0.0692

已知反应(2): $2\text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 在 1173K 时 $K^\theta(2) = 1.25 \times 10^{-16}$, 在该温度时 $\Delta_c H_m^\theta(\text{石墨}) = -392.2 \text{ kJ/mol}$ 。计算反应(2)在 1173K 时的 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 。设气体为理想气体, $\Delta C_{p,m} = 0$ 。

解: 先求反应(1)的 $\Delta_r H_m^\theta(1)$:

$$K^\theta(1) = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\theta} = \frac{y_{\text{CO}}^2 P}{y_{\text{CO}_2} p^\theta} \quad (2 \text{ 分})$$

将 1073K 和 1173K 的 $p_{\text{CO}} = y_{\text{CO}} \cdot p$ 、 $p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} \cdot p$ 及总压代入上式得:

$$K^\theta(1073\text{K}) = 5.33 \quad K^\theta(1173\text{K}) = 29.18 \quad (4 \text{ 分})$$

$$\because \Delta C_{p,m} = 0$$

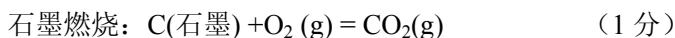
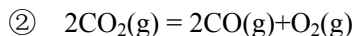
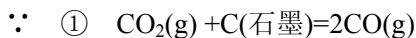
$$\therefore \text{由 Kirchhoff 公式: } \Delta_r H_m^\theta(1) = \text{常数} \quad (2 \text{ 分})$$

由 Van't Hoff 等压方程:

$$\ln \frac{K^\theta(1173\text{K})}{K^\theta(1073\text{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\theta(1)}{R} \left(\frac{1}{1073} - \frac{1}{1173} \right) = \ln \frac{29.18}{5.33} \quad (2 \text{ 分})$$

求得: $\Delta_r H_m^\theta(1) = 177.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

再求反应(2)的 $\Delta_r H_m^\theta(2)$:



$$\therefore \Delta_r H_m^\theta(2) = \Delta_r H_m^\theta(1) - \Delta_c H_m^\theta(\text{石墨}) = (177.9 + 392.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 570.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$-RT \ln K_2^\theta = \Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r H_m^\theta(2) - T \Delta_r S_m^\theta(2) = 357.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r S_m^\theta(2) = 181.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 题解完毕。

4. (10 分) 已知 A、B 二组分凝聚系统相图如下：

(1) 标出各相区稳定存在的相态、相数及自由度数为零的点、线；(7 分)

(2) 画出 a、b、c 三个系统冷却时的步冷曲线；(3 分)

解：(1) 各相区的相态及自由度数为零的点、线见下表：

相区	相态	相数 P	自由度 F
1	液相 l	1	2
2	$l + A(s)$	2	1
3	$l + B(s)$	2	1
4	$A(s) + C(s)$	2	1
5	$C(s) + B(s)$	2	1
6	$l + C(s)$	2	1

$F=0$ 的点、线有：三相线 DEF、LMN；纯 A 及纯 B 的熔点处 t_A^* 、 t_B^*

(2) a、b、c 三个系统的步冷曲线见下图：

