

化学专业《物理化学》上册期末考试试卷(2) (时间 120 分钟)

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	得分
得分									

得分	评卷人	复核人

一、单项选择题 (每小题 2 分, 共 30 分)

- 下述说法中, 哪一种正确 ( )
  - 热容  $C$  不是状态函数
  - 热容  $C$  与途径无关
  - 恒压热容  $C_p$  不是状态函数
  - 恒容热容  $C_v$  不是状态函数
- 25°C 时, 将 11.2 升  $O_2$  与 11.2 升  $N_2$  混合成 11.2 升的混合气体, 该过程 ( )
  - $\Delta S > 0, \Delta G < 0$
  - $\Delta S < 0, \Delta G < 0$
  - $\Delta S = 0, \Delta G = 0$
  - $\Delta S = 0, \Delta G < 0$
- 某单组分体系的  $V_m(l) > V_m(s)$ , 当压力升高时, 其熔点将 ( )
  - 升高
  - 降低
  - 不变
  - 不确定
- 某气体进行不可逆循环过程的熵变为 ( )
  - $\Delta S_{系} = 0, \Delta S_{环} = 0$
  - $\Delta S_{系} = 0, \Delta S_{环} > 0$
  - $\Delta S_{系} > 0, \Delta S_{环} = 0$
  - $\Delta S_{系} > 0, \Delta S_{环} > 0$
- 1mol 理想气体经一等温可逆压缩过程, 则 ( )
  - $\Delta G > \Delta F$
  - $\Delta G < \Delta F$
  - $\Delta G = \Delta F$
  - $\Delta G$  与  $\Delta F$  无法进行比较
- 下面有关统计热力学的描述, 正确的是: ( )
  - 统计热力学研究的是大量分子的微观平衡体系;
  - 统计热力学研究的是大量分子的宏观平衡体系;
  - 统计热力学是热力学的理论基础;
  - 统计热力学和热力学是相互独立互不相关的两门学科。

- 对于定位体系,  $N$  个粒子分布方式  $D$  所拥有微观状态数  $W_D$  为: ( )
  - $W_D = N! \pi N_i^{g_i} / N_i!$  ;
  - $W_D = N! \pi g_i^{N_i} / N_i!$  ;
  - $W_D = N! \pi g_i^{N_i} / N_i!$  ;
  - $W_D = \pi g_i^{N_i} / N_i!$  。
- 苯(A)与甲苯(B)形成理想混合物, 当把 5mol 苯与 5mol 甲苯混合形成溶液, 这时, 与溶液相平衡的蒸汽中, 苯(A)的摩尔分数是: ( )
  - $y_A = 0.5$  ;
  - $y_A < 0.5$  ;
  - $y_A > 0.5$  ;
  - 无法确定。
- 下列气体溶于水溶剂中, 哪个气体不能用亨利定律 ( )
  - $N_2$  ;
  - $O_2$  ;
  - $NO_2$  ;
  - $CO$  。
- 注脚“1”代表 298K、 $p^0$  的  $O_2$ , 注脚“2”代表 298K、 $2p^0$  的  $H_2$ , 那么 ( )
  - $\mu_1 \neq \mu_2, \mu_1 \neq \mu_2$  ;
  - 因为  $\mu_1 \neq \mu_2$ ,  $\mu_1$  与  $\mu_2$  大小无法比较 ;
  - $\mu_1 > \mu_2, \mu_1 = \mu_2$  ;
  - $\mu_1 < \mu_2, \mu_1 < \mu_2$
- $NH_4HS(s)$  和任意量的  $NH_3(g)$  及  $H_2S(g)$  达平衡时, 有 ( )
  - $C = 2, \Phi = 2, f = 2$
  - $C = 1, \Phi = 2, f = 1$
  - $C = 2, \Phi = 3, f = 2$
  - $C = 3, \Phi = 2, f = 3$
- $NaCl$  水溶液和纯水经半透膜达成渗透平衡时, 该体系的自由度是 ( )
  - 1
  - 2
  - 3
  - 4
- 在相图上, 当体系处于下列哪一点时只存在一个相? ( )
  - 恒沸点
  - 熔点
  - 临界点
  - 低共熔点
- 化学反应体系在等温等压下发生  $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$  反应, 所引起体系吉布斯自由能的改变值  $\Delta_r G_m$  的数值正好等于体系化学反应吉布斯自由能  $(\partial G / \partial \xi)_{T, p, n_i}$  的条件是: ( )
  - 体系发生单位反应
  - 反应达到平衡
  - 反应物处于标准状态
  - 无穷大体系中所发生的单位反应
- 已知反应  $3O_2(g) = 2O_3(g)$  在 25°C 时,  $\Delta_r H_m^s = -280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则对该反应有利的条件是: ( )
  - 升温升压
  - 升温降压
  - 降温升压
  - 降温降压

二、填空题

得分	评卷人	复核人

(每空 1 分, 共 10 分)

- 1、在隔离体系中发生某剧烈的化学反应, 使体系的温度及压力皆明显上升, 则该体系的  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta F$  \_\_\_\_\_ 0。(填>, =, <)
- 2、卡诺热机的效率只与 \_\_\_\_\_ 有关, 而与 \_\_\_\_\_ 无关。
- 3、含有  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  的混合物与  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{N}_2(\text{g})$  的混合物达渗透平衡时, 该体系的物种数  $S$  为 \_\_\_\_\_, 独立组分数  $C$  为 \_\_\_\_\_, 相数  $\Phi$  为 \_\_\_\_\_, 自由度  $f$  为 \_\_\_\_\_。
- 4、化学平衡的化学势判据是 \_\_\_\_\_, 其适用条件是 \_\_\_\_\_。

三、证明

得分	评卷人	复核人

题 (共 10 分)

证明: 若一气体状态方程满足  $pV_m = RT + bp$  时, 则该气体的内能仅是温度的函数。

装订线内不要答题

得分	评卷人	复核人

四、绘图题（共 10 分）

已知 Hg-T<sub>L</sub> 二组分体系的数据如下

物质	Hg	T <sub>L</sub> 2Hg <sub>5</sub>	E <sub>1</sub> (含 T <sub>L</sub> 18%)	E <sub>2</sub> (含 T <sub>L</sub> 41%)	T <sub>L</sub>
熔点	-39℃	+15℃	-60℃	+0.4℃	303℃

(E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub> 均为低共熔点, Hg 原子量 200.59, T<sub>L</sub> 的原子量为 204.383) 绘制 t/℃--w% 相图, 并标出各区域、各线、各交点的相数, 自由度。

得分	评卷人	复核人

五、计算题（共 40 分）

1、(10 分) 某一化学反应若在等温等压下(298.15K, p<sup>θ</sup>)进行, 放热 40.0 kJ, 若使该反应通过可逆电池来完成, 则吸热 4.0kJ。

- (1) 计算该反应的  $\Delta_r S_m$
- (2) 当该反应自发进行时(即不做电功时), 求环境的熵变和总熵变;
- (3) 计算体系可能做的最大功为多少? (10 分)

2、(10分) 已知 1000K 时, AB 双原子分子的振动配分函数  $q_{0,v} = 1.25$ , ( $q_{0,v}$  为振动基态能量规定为零的配分函数)。

(1) 求振动特征温度?

(2) 求处于振动基态能级上的分布分数  $N_0/N = ?$

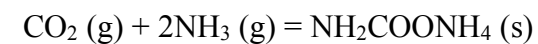
4、(10分) 在单斜硫与斜方硫的晶态转变点附近, 它们的蒸气压公式分为  
斜方硫:  $\lg(p/p^\ominus) = -5267/T + 11.866$ , 单斜硫:  $\lg(p/p^\ominus) = -5082/T + 11.364$ ,  
试计算: ①硫的晶态转变温度; ②转变点时的晶型转变热。

3、(10分) 合成氨循环气压机第二缸内混合气组成如下(体积分数/%) :

N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> , Ar 等	CO <sub>2</sub>
19.31	58.30	9.87	12.52	10 <sup>-6</sup>

压力是  $13.61 \times 10^6 \text{Pa}$ , 温度是  $43^\circ\text{C}$ , 问:

(1) 在此条件下能否生成氨基甲酸胺。已知反应



在此温度下的标准平衡常数  $K_p^\ominus = 6.82$ 。

(2) 为避免氨基甲酸胺的生成, 混合气中 CO<sub>2</sub> 的物质的量分数不应超过什么值?

物理化学（上册）2卷 标准答案及评分细则

一、单项选择题（共30分，每小题2分）

- 1、A 2、C 3、A 4、B 5、C 6、B 7、B 8、C 9、C  
10、B 11、A 12、C 13、C 14、D 15、C

二、填空题（共10分，每空1分）

- 1、>, < 2、两个热源的温度，工作物质 3、S=4; C=3; Φ=4; f=2

4、 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ ，只作体积功的封闭体系，恒温、恒压条件下或恒温、恒容条件下的化学平衡体系

三、证明题（共10分）

证明：（其它合理证明也得分）

$$du = TdS - pdV \quad 2 \text{分}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad 2 \text{分}$$

$$= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad 2 \text{分}$$

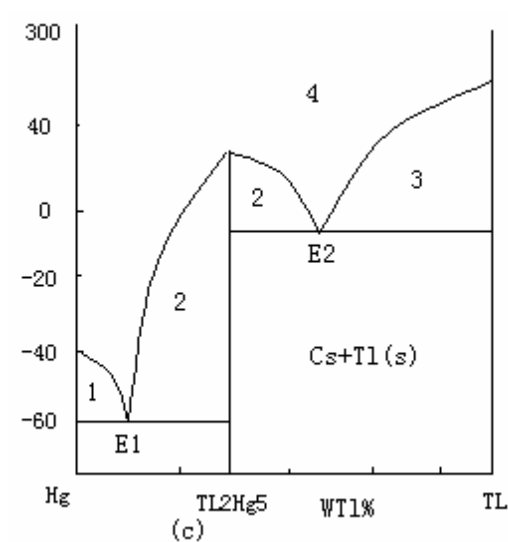
$$= T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V_m - b} \right) \right]_V - p \quad 2 \text{分}$$

$$= T \frac{R}{V_m - b} - p = 0 \quad 2 \text{分}$$

及内能的变化与体积无关

四、绘图题（共10分）

$$\text{TL}_2\text{Hg}_5 \text{ 含 TL}_2\% = \frac{2 \times 204.383}{2 \times 204.383 + 5 \times 200.59} \times 100\% = 29\% \text{ 为稳定化合物}$$



(6分)

- 1—Hg (g) + l f\*=1 2—Cs+l f\*=1 3—TL (g) + l f\*=1 4—Cs+l f\*=1 (4分)

五、计算题（共40分）

解：共10分，公式正确，计算结果错误给一半分，没有注明单位共扣1分。

$$(1) \Delta_r S_m = \frac{\Delta_r S_m}{\xi} = \frac{Q_R}{T\xi} = \frac{4000}{298.15 \times 1} = 13.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \dots\dots 2 \text{分}$$

$$(2) \Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q_p}{T\xi} = -\frac{40000}{298.15 \times 1} = -134.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2 \text{分}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 147.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2 \text{分}$$

$$(3) \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - Q_R = -40000 - 4000 = -44000 \text{ J} \quad 2 \text{分}$$

$$W_{f,\text{max}} = -\Delta G = 44000 \text{ J} \quad 2 \text{分}$$

2、(10分) (1)  $q_{0,V} = 1/[1 - \exp(-\Theta_v/T)] = 1/[1 - \exp(-\Theta_v/1000)] = 1.25$

$\exp(-\Theta_v/1000) = 1 - 1/1.25 = 0.20$  所以  $\Theta_v = 1609 \text{ K}$  5分

(2)  $N_0/N = g_0 \exp(-\epsilon_0/kT) / q_{0,V} = g_0 \exp(-\epsilon_0/kT) / [\exp(-\epsilon_0/kT) q_0]$   
 $= 1/q_{0,V} = 1/1.25 = 0.80$  5分

3、(10分) (1) 依题给数据计算  $Q_p$ , 即

$$Q_p = 1/[\{p_{\text{CO}_2}/p^\ominus\} \times \{p_{\text{NH}_3}/p^\ominus\}^2] = 4240 \quad (5 \text{分})$$

因为  $Q_p > K_p^\ominus$ , 所以氨基甲酸胺不能生成

(2) 欲使氨基甲酸胺不能生成, 应满足下式:

$$Q_p = 1/[\{x(\text{CO}_2)p/p^\ominus\} \{x(\text{NH}_3)p/p^\ominus\}^2] > K_p^\ominus \quad (5 \text{分})$$

将有关数据代入上式, 解得  $x(\text{CO}_2) < 6.24 \times 10^{-6}$

4、(10分)

解: ① 转变温度时, 两者的蒸气压相等, 故

$$-\frac{5267}{T} + 11.866 = -\frac{5082}{T} + 11.364$$

$$\Rightarrow T = 368.5 \text{K}$$

$$\textcircled{2} \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_s H_m^\ominus}{RT^2} \quad 3 \text{分}$$

$$\Rightarrow \Delta_s H_m^\ominus(\text{斜方}) = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = RT^2 \times 2.303 \times \frac{d \lg p}{dT}$$

$$= RT^2 \times 2.303 \times \frac{5267}{T^2} = 2.303 \times 5267 \times R = 100.848 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2 \text{分}$$

$$\text{同理: } \Delta_s H_m^\ominus(\text{单斜}) = 2.303 \times 5082 \times R = 97.306 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\therefore$  由斜方  $\rightarrow$  单斜  $\quad 1 \text{分}$

$$\Delta_r H = \Delta_s H_m^\ominus(\text{斜方}) - \Delta_s H_m^\ominus(\text{单斜}) = 3542 \text{J} \quad 2 \text{分}$$