

化学专业《物理化学》上册期末考试试卷(1) (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)

- 用范德华气体方程计算出的波义耳温度为下述哪一个 ()
A、 $T_B=R/a b$ B、 $T_B=b/R a$ C、 $T_B=a/R b$ D、 $T_B=R a/b$
- 在向自行车胎打气时,充入车胎的气体温度应如何变化 ()
A、升高 B、降低 C、不变 D、不一定
- 一种实际气体,其状态方程为 $PV_m=RT+\alpha P$ ($\alpha < 0$), 该气体经节流膨胀后, 温度将 ()
A、升高 B、下降 C、不变 D、不能确定
- 在隔离体系中发生一个自发过程, 则 ΔG 应为()
A. $\Delta G < 0$ B. $\Delta G > 0$ C. $\Delta G = 0$ D. 不能确定
- 理想气体在绝热条件下, 在恒外压下被压缩到终态, 则体系与环境的熵变 ()
A、 $\Delta S_{\text{体}} > 0$ $\Delta S_{\text{环}} > 0$ B、 $\Delta S_{\text{体}} < 0$ $\Delta S_{\text{环}} < 0$
C、 $\Delta S_{\text{体}} > 0$ $\Delta S_{\text{环}} < 0$ D、 $\Delta S_{\text{体}} > 0$ $\Delta S_{\text{环}} = 0$
- 下面哪组热力学性质的配分函数表达式与体系中粒子的可别与否无关 ()
A、 S 、 G 、 F 、 C_V B、 U 、 H 、 P 、 C_V
C、 G 、 F 、 H 、 U D、 S 、 U 、 H 、 G
- 在 N 个独立可别粒子组成体系中, 最可几分布的微观状态数 t_m 与配分函数 q 之间的关系为 ()
A、 $t_m = 1/N! \cdot q^N$ B、 $t_m = 1/N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$
C、 $t_m = q^N \cdot e^{U/kT}$ D、 $t_m = N! q^N \cdot e^{U/kT}$

8、挥发性溶质溶于溶剂形成的稀溶液, 溶液的沸点会 ()
A、降低 B、升高 C、不变 D、可能升高或降低

9、盐碱地的农作物长势不良, 甚至枯萎, 其主要原因是 ()
A、天气太热 B、很少下雨 C、水分倒流 D、肥料不足

10、在恒温密封容器中有 A、B 两杯稀盐水溶液, 盐的浓度分别为 c_A 和 c_B ($c_A > c_B$), 放置足够长的时间后 ()

- A、A 杯盐的浓度降低, B 杯盐的浓度增加
B、A 杯液体量减少, B 杯液体量增加
C、A 杯盐的浓度增加, B 杯盐的浓度降低
D、A、B 两杯中盐的浓度会同时增大

11、298K、101.325kPa 下, 将 50ml 与 100ml 浓度均为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 萘的苯溶液混合, 混合液的化学势 μ 为 ()

- A、 $\mu = \mu_1 + \mu_2$ B、 $\mu = \mu_1 + 2\mu_2$ C、 $\mu = \mu_1 = \mu_2$ D、 $\mu = \frac{1}{3}\mu_1 + \frac{2}{3}\mu_2$

12、硫酸与水可组成三种化合物: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 在 P^θ 下, 能与硫酸水溶液共存的化合物最多有几种 ()

- A、1 种 B、2 种 C、3 种 D、4 种

13、A 与 B 可以构成 2 种稳定化合物与 1 种不稳定化合物, 那么 A 与 B 的体系可以形成几种低共熔混合物 ()

- A、5 种 B、4 种 C、3 种 D、2 种

14、对反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ()

- A、 $K_p^S = 1$ B、 $K_p^S = K_c$ C、 $K_p^S > K_c$ D、 $K_p^S < K_c$

15、一定温度下, 一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在某种条件下的解离度为 α , 改变下列条件, 何者可使 α 增大? ()

- A、增加压力使体积缩小一倍
B、体积不变, 通入 N_2 气使压力增大一倍
C、压力不变, 通入 N_2 气使体积增大一倍
D、体积不变, 通入 Cl_2 气使压力增大一倍

二、填空题

得分	评卷人	复核人

(每空 1 分, 共 10 分)

- 理想气体在定温条件下向真空膨胀, ΔH _____ 0, ΔS _____ 0。(填>, =, <)
- 1mol理想气体体积由V变到2V, 若经等温自由膨胀, $\Delta S_1 =$ _____ $J \cdot K^{-1}$, 若经绝热可逆膨胀 $\Delta S_2 =$ _____ $J \cdot K^{-1}$ 。
- 对于理想气体, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ _____ 0, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ _____ 0。
- 298 K 时, A, B 和 C 彼此不发生化学反应。三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡, 则该体系的自由度 f 为 _____, 平衡共存的最大相数 ϕ 为 _____, 在恒温条件下如果向溶液中加入组分 A, 则体系的压力将 _____。若向溶液中加入 B, 则体系的压力将 _____。

三、证明

得分	评卷人	复核人

题 (共 10 分)

证明: 由于 P、V、T 恒是正值, 故 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H < 0$ 。

装订线内不要答题

得分	评卷人	复核人

四、绘图题（共 10 分）

AgCl 与 LiCl 体系不形成化合物，属于固态部分互溶体系。在 480°C 时，熔融体与分别含 15% 及 30% AgCl 的固熔体成平衡；AgCl 与 LiCl 的熔点分别为 455°C 和 610°C。

- (1) 绘制该体系的相图（以 t°C--w% 表示）
- (2) 标出相图中各相区的相态。

得分	评卷人	复核人

五、计算题（共 40 分）

- 1、(10 分) 298.15K, P⁰ 下, C_{金刚石} 和 C_{石墨} 的摩尔熵分别为 2.45 和 5.71 J·K⁻¹·mol⁻¹, 其燃烧焓分别为 -395.40 和 -393.51 KJ·mol⁻¹, 其密度分别为 3513 和 2260 kg·m⁻³。求①在 298.15K, P⁰ 下, 石墨→金刚石的 Δ_rG_m⁰, 并判断哪一种晶形稳定; ②若用增加压力使石墨变成金刚石, 则需要加多大压力?

2、(10分) 一个含有 N_A 个独立可别的粒子体系，每一粒子都可处于能量分别为 ε_0 和 ε_1 的两个最低相邻的能级之一上，设两个能级皆为非简并的。若 $\varepsilon_0=0$ 时，求：①粒子的配分函数；②体系能量的表达式；③讨论在极高温度和极低温下，体系能量的极限值。

4、(10分) 25℃时，溴(2)在 $\text{CCl}_4(1)$ 中的浓度为 $x_2 = 0.00599$ 时，测得溴的蒸气压 $p_2 = 0.319\text{kPa}$ ，已知同温下纯溴的蒸气压为 28.40kPa ，求：

- (1) 以纯溴为标准态，溶液中溴的活度与活度系数是多少；
- (2) 以无限稀 CCl_4 溶液中 $x_2 \rightarrow 1$ 符合亨利定律的状态为标准态，求溶液中溴的活度与活度系数，已知亨利常数为 $K_x = 53.86\text{ kPa}$ 。

3、(10分) $1\text{molCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 在其沸点 383.15K 时蒸发为气，求该过程的 Q 、 W 、 $\Delta_{\text{vap}}U_m^\ominus$ 、 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 、 $\Delta_{\text{vap}}G_m^\ominus$ 、 $\Delta_{\text{vap}}F_m^\ominus$ 和 $\Delta_{\text{vap}}S_m^\ominus$ 。已知该温度下 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 的气化热为 $362\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

物理化学（上册）1卷 参考答案及评分细则

一、单项选择题（共30分，每小题2分）

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

二、填空题（共10分，每空1分）

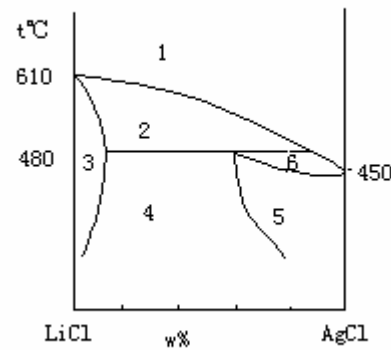
- 1、=, > 2、5.76, 0 3、<, = 4、2, 5, 不变, 升高

三、证明题（共10分）

$$\because H = f(S, P) \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = -1 \dots\dots\dots 3分$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P} = -V/T < 0, \therefore dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP; \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad 7分$$

四、绘图题（共10分）



- 1--l
2-- a +l
3-- a
4-- a + β
5-- β
6-- β +l

(6分)

(4分)

五、计算题（共40分）

1、(10分) ① $C_{\text{石墨}} \rightarrow C_{\text{金刚石}} \quad \Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus = 1.89 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 2.862 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\because \Delta_r G_m^\ominus > 0 \quad \therefore \text{石墨稳定} \quad (5分)$$

② $\because \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad \therefore \Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta V (P_2 - P_1)$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = 2862 + (12 \times 10^{-3}/3513 - 12 \times 10^{-3}/2260) (P_2 - 101325)$$

$$\text{解得 } P_2 > 1.52 \times 10^9 \text{ Pa} \quad (15000 \text{ P}^\ominus) \quad (5分)$$

2、(10分) ① $q = \sum \exp(-\epsilon_i/kT) = e^{-\epsilon_0/kT} + e^{-\epsilon_1/kT} = 1 + e^{-\epsilon_1/kT} \quad (2分)$

$$\textcircled{2} U = N_A kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} = N_A kT^2 \left[\frac{1}{1 + e^{-\epsilon_1/kT}} \cdot e^{-\epsilon_1/kT} \cdot \frac{\epsilon_1}{kT^2} \right]$$

$$= N_A \left(\frac{e^{-\epsilon_1/kT}}{1 + e^{-\epsilon_1/kT}} \right) \epsilon_1 \quad (4分)$$

③ 极高温: $kT \gg \epsilon_1$ 即 $e^{-\epsilon_1/kT} \rightarrow 1 \quad \therefore U = 1/2 N_A \epsilon_1$

极低温: $kT \ll \epsilon_1$ 即 $e^{-\epsilon_1/kT} \rightarrow 0 \quad \therefore U = 0 \quad (4分)$

3、(10分) 公式正确、结果错误给一半分，没有注单位共扣1分

甲苯的摩尔质量 $M = 0.09214 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$Q_p = 0.09214 \times 362 = 33.35 \text{ kJ} \quad 1分$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = Q_p/n = 33.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 1分$$

$$W = p(V_g - V_l) \approx pV_g = nRT = 8.314 \times 383.2 = 3186 \text{ J} = 3.186 \text{ kJ} \quad 2分$$

$$\Delta_{\text{vpa}} U_m^\ominus = Q - W = 33.35 - 3.186 = 30.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 1分$$

$$\Delta_{\text{vap}} G_m^\ominus = 0 \quad 1分$$

$$\Delta_{\text{vap}} F_m^\ominus = -W_R = -3.186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2分$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus = Q_R/nT = Q_p/nT = 33.35 \times 10^3 / 383.2 = 87.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2分$$

4、(10分) (1) 以纯溴为标准态，用拉乌尔定律：

$$a_2 = \frac{p_2}{p^*} = \frac{0.319}{28.40} = 0.0112, \quad \gamma = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0.0112}{0.00599} = 1.87 \quad 5分$$

(2) 以假想态为标准态，用亨利定律： $p_2 = K_x a_2$

$$a_2 = \frac{p_2}{K_x} = \frac{0.319}{53.86} = 0.00592, \quad \gamma = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0.00592}{0.00599} = 0.988 \quad 5分$$