

复习题一

一、选择填空（每小题 2 分，共 26 分）

- 热力学第一定律适用与下列哪种体系（ ）
(a) 孤立体系 (b) 封闭体系 (c) 开放体系 (d) 任何体系
- 1 摩尔单原子理想气体，经某一循环过程对外做 100J 的功，则此循环过程的 Q 为（ ）
(a) 0 (b) 100J (c) -100J (d) 因不知道该过程是否可逆而不能确定
- 一定量的理想气体由同一始态出发，分别经恒温可逆和绝热可逆膨胀到相同的终态压力时，终态体积谁大（ ）
(a) $V_{\text{恒温}} > V_{\text{绝热}}$ (b) $V_{\text{恒温}} < V_{\text{绝热}}$ (c) $V_{\text{恒温}} = V_{\text{绝热}}$ (d) 无法判定
- 当反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 的反应进度 $\Delta \xi = 1\text{mol}$ 时，它表示系统中（ ）
(a) 有 1mol 2NH_3 变成 1mol N_2 和 1mol 3H_2 (b) 有 1mol NH_3 已参加了反应
(c) 有 1mol N_2 和 3mol H_2 已参加了反应 (d) 反应已进行完全而系统中只有生成物存在
- 双原子理想气体的热容商 $\gamma = C_p/C_v$ 为（ ）
(a) 1.40 (b) 1.67 (c) 2.00 (d) 2.50
- 下列说法正确的是（ ）
(a) 凡是熵增加过程，必定是自发过程 (b) 自发过程均使系统的熵值增加
(c) 自发过程均使环境的熵值增加 (d) 从系统的熵增加，不能判断过程的自发性
- 在一杜瓦瓶中将 $\text{KNO}_3(\text{s})$ 溶于水，此过程的熵差（ ）
(a) $\Delta S > 0$ (b) $\Delta S < 0$ (c) $\Delta S = 0$ (d) 无法判定
- 一个二组分系统，在一定温度下系统为 α 、 β 两相平衡共存时，按相律此时系统的自由度 $f = 2 - 2 + 1$ ，此自由度指（ ）
(a) 压力 P (b) 系统的总组成 x_B 或 p
(c) α 、 β 两相的组成 x_B^α 或 x_B^β (d) (a) 和 (c)
- 方程式 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 适用于下列那些过程（ ）
(a) $\text{I}_2(\text{s}) \xrightleftharpoons{\text{平衡}} \text{I}_2(\text{g})$ (b) $\text{C}(\text{石墨}) \xrightleftharpoons{\text{平衡}} \text{C}(\text{金刚石})$
(c) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \xrightleftharpoons{\text{平衡}} 2\text{HgCl}(\text{g})$ (d) $\text{N}_2(\text{g}, T_1, p_1) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, T_2, p_2)$
- 恒温、恒压下，B、C 两物质在 α 和 β 两相中（ ）
(a) $\mu_B^\alpha = \mu_C^\beta$ (b) $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ (c) $\mu_B^\alpha > \mu_C^\beta$ (d) $\mu_B^\alpha < \mu_C^\beta$
- $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 在 50°C 分解达平衡 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 该系统的组分数和自由度为（ ）
(a) $C=2$ $f^*=0$ (b) $C=2$ $f^*=1$ (c) $C=3$ $f^*=1$ (d) $C=3$ $f^*=2$
- 化学反应达到平衡时，下列哪个式子成立（ ）
(a) $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ (b) $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ (c) $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$
- 一气体的化学势 $\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T) + RT \ln(f_B / p^0)$ 其标准态为（ ）
(a) $f_B = 1$ 的状态； (b) 温度为 T 、标准压力下该气体视为理想气体的状态；

(c) 298.15K, 标准压力下该气体的状态, (d) 温度为 T 、压力 $p \rightarrow 0$ 时该气体的状态。

二、简述下列问题(每题 4 分, 共 12 分)

1. 因为 $\Delta U = Q_V$, $\Delta H = Q_p$, 所以 Q_V 、 Q_p 是特定条件下的状态函数, 此结论对么? 为什么?
2. 在理想气体等温膨胀过程中 $\Delta U = 0$, 系统所吸收之热全部变成了功, 这与 Kelvin 的说法矛盾么? 为什么?
3. 纯水在三相点和冰点时, 都是三相平衡共存, 根据相律, 是否认为这两点的自由度均为零, 为什么?

三、证明题(每题 4 分, 共 8 分)

(1) 假定某气体遵守状态方程 $pV_m = RT + \alpha p$ (α 为大于零的常数), 求证该气体的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} < 0$ 。

(2) 从理想气体化学势表达式出发, 证明 $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ 。

四 (18 分) . 已知硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(l)$, 在正常沸点 483K 时的摩尔蒸发焓为 $40.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求:

(1) 1mol 硝基苯在 483K, 100kPa 定温定压完全汽化过程的 Q 、 W 、 ΔU_m 、 ΔH_m 、 $\Delta_m S$ 和 ΔG_m 。

(2) 1mol 硝基苯在 483K, 130 kPa 定温定压完全汽化过程的 ΔG_m , 并判断该过程能否自动进行?

五 (8 分) . 已知 288.15K 时纯水的饱和蒸气压为 1705Pa, 现将 1mol NaOH 溶解在 4.559mol 水中, 测得该溶液的饱和蒸气压 596.5Pa, 求:

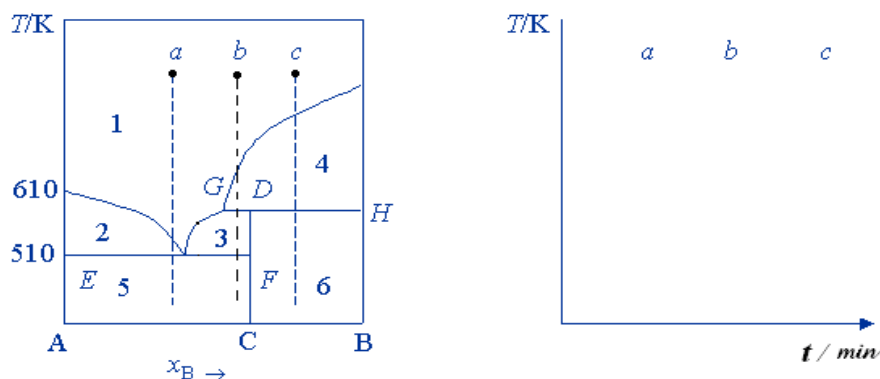
- (1) 溶液中水的活度;
- (2) 纯水和溶液中, 水的化学势的差值。

六、(16 分) 将丁烯脱氢制取丁二烯的反应为: $\text{C}_4\text{H}_8(g) = \text{C}_4\text{H}_6(g) + \text{H}_2(g)$, 各物质在 298K 的 $\Delta_f H_m^\circ$ 和 S_m° 的数值为:

物质	$\text{C}_4\text{H}_8(g)$	$\text{C}_4\text{H}_6(g)$	$\text{H}_2(g)$
$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.125	110.06	0
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	305.3	278.5	130.6

- (1) 计算该反应 298K 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$;
- (2) 计算该反应在 298K 的 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 K_m° ;
- (3) 计算该反应 830K 的 K_m° (假定该反应的 $\Delta_r C_p = 0$);
- (4) 为提高丁烯的转化率, 在反应时加入惰性气体水蒸气。若反应开始时, 丁烯与水蒸气物质的量之比为 1:15, 反应在 830K, 202.65kPa 条件下进行, $\text{C}_4\text{H}_8(g)$ 的平衡转化率为多少?

七 (12 分) 已知 A、B 两组分系统在 p 下的相图 (T - x 图) 如下图。



- (1) 标出各区(1~6)的相态, 水平线 \overline{EF} 、 \overline{GDH} 及垂线 \overline{CD} 上的系统的自由度数是多少?

(2) 画出从 a 、 b 、 c 点冷却的步冷曲线(可在上右图上作)。

参考答案

一、选择填空(每小题 2 分, 共 26 分)

1. (b) 2. (b) 3. (a) 4. (a) 5. (a) 6. (d) 7. (a)
8. (d) 9. (a) (b) 10. (b) 11. (a) 12. (a) 13. (b)

二、简述下列问题(每题 4 分, 共 12 分)

1. 因为 $\Delta U = Q_V$, $\Delta H = Q_p$, 所以 Q_V 、 Q_p 是特定条件下的状态函数, 此结论对么? 为什么?

答: 结论错; Q_V 、 Q_p 虽然在特定条件下等于状态函数的增量 ΔU 、 ΔH , 但非系统的状态性质, 其值只有系统状态发生变化才显示, 系统含有多少热量没有意义。

2. 在理想气体等温膨胀过程中 $\Delta U = 0$, 系统所吸收之热全部变成了功, 这与 Kelvin 的说法矛盾么? 为什么?

答: 不矛盾; Kelvin 指出“系统不能从单一热源吸取热使之全部转变为功, 而不引起状态的变化”, 理想气体虽然在等温膨胀过程吸收之热全部变成了功, 但引起了状态的变化。

3. 纯水在三相点和冰点时, 都是三相平衡共存, 根据相律, 是否认为这两点的自由度均为零, 为什么?

答: 三相点自由度为零, 根据相律: $f = 1 - 3 + 2 = 0$, 为无变量点。

冰点自由度不为零, 水在大气压力下被空气所饱和, 为二组分系统, 根据相律: $f = 2 - 3 + 2 = 1$, 冰点受压力的影响, 与地理位置有关。

三、证明题(每题 4 分, 共 8 分)

$$(1) \text{ 证明: } \mu_{J-T} < \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \quad (2 \text{ 分})$$

$$\because V_m = \frac{RT}{p} + \alpha, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore \mu_{J-T} = - \frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = - \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT}{p} + \alpha - T \frac{R}{p} \right] = - \frac{\alpha}{C_p} < 0 \quad (1 \text{ 分})$$

$$(2) \text{ 证明: } \Delta_{\text{mix}} V = V_{\text{混合后}} - V_{\text{混合前}} = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_B^* = \sum_B n_B (V_B - V_B^*) \quad (2 \text{ 分})$$

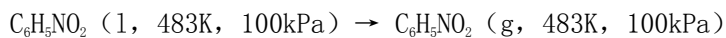
而 $\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B$

$$V_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_c} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_c} = V_B^* \quad (2 \text{ 分})$$

$$\therefore \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

四 (18 分)

解: (1) 该变化过程是定温、定压条件下的可逆相变, 过程如下:



$$\Delta H = n \times \Delta_{\text{vap}} H_m = 1\text{mol} \times 40.75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.75\text{kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

因为过程定压, 且没有非体积功, 所以 $Q = \Delta H = 40.75\text{kJ}$ (2 分)

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.75\text{kJ}}{483\text{K}} = 83.37\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

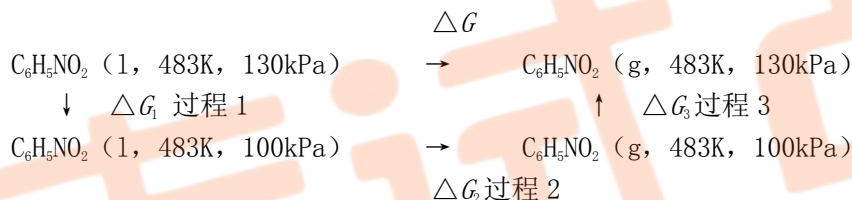
$$\Delta G = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = -p_e (V_2 - V_1) = -p V_g = -nRT$$

$$= -1\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 483\text{K} = -4.02\text{kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U = \Delta H - p_e (V_2 - V_1) = \Delta H - nRT = 36.73\text{kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 该变化过程是定温、定压条件下的不可逆相变, 需设计可逆过程如下:



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

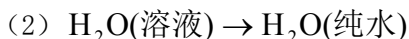
$$\Delta G_1 = 0 \text{ (凝聚系统定温变压过程)}; \quad \Delta G_2 = 0 \text{ (可逆相变过程)}$$

$$\Delta G = \Delta G_3 = \int V dp = \int_{100}^{130} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{130}{100} = 1\text{kJ} \quad (6 \text{ 分})$$

因为该过程是在定温定压条件下进行, 且过程中没有非体积功, 可以用吉布斯函数判据, $\Delta G > 0$, 该过程不能自动进行

五 (8 分)

$$\text{解: (1) } a_{\text{水}} = \frac{p_{\text{水}}}{p_{\text{水}}^*} = \frac{596.5\text{Pa}}{1705\text{Pa}} = 0.3499 \quad (4 \text{ 分})$$



$$\Delta \mu = \mu^*(\text{H}_2\text{O}) - \mu(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{因为 } \mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^*(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln a(\text{H}_2\text{O})$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta \mu &= -RT \ln a(\text{H}_2\text{O}) = -8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 288.15\text{K} \times \ln 0.3499 \\ &= 2516\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分}) \end{aligned}$$

六、(16 分)

$$\text{解: (1) } \Delta_f H_m(298\text{K}) = \sum n_b \Delta_f H_m(B, 298\text{K}) = [110.6 - (-0.125)]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 110.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r S_m(298\text{K}) = \sum n_b S_m(B, 298\text{K}) = 103.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(2) \Delta_r G_m(298K) = \Delta_r H_m(298K) - 298K \times \Delta_r S_m(298K)$$

$$= (110.19 - 298 \times 103.8 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 79.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m(298K) = -298R \ln K(298K)$$

$$\ln K(298) = -\frac{79.26 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298K \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{解得 } K = 1.278 \times 10^{-14}$$

$$(3) \text{ 由 } \ln \frac{K^\theta(830K)}{K^\theta(298K)} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta(298K)}{R} \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{830K} \right)$$

$$= \frac{110.19 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{830K} \right) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{解得 } K(830K) = 3.07 \times 10^{-2} \quad (2 \text{ 分})$$



$$\text{开始: } n/\text{mol} \quad 1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{平衡: } n^{\text{eq}}/\text{mol} \quad 1-x_A \quad x_A \quad x_A$$

$$\text{平衡: } \sum n^{\text{eq}} = [(1-x_A) + x_A + x_A + 15] = (16+x_A) \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$$

$$K^\theta(830K) = -\frac{\left(\frac{x_A}{16+x_A} p / p^\theta \right)^2}{\left(\frac{1-x_A}{16+x_A} \right) p / p^\theta} = 3.07 \times 10^{-2}$$

$$\text{代入 } p = 202.65 \text{ kPa, 解得, } \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) \text{ 的平衡转化率 } x_A = 0.389 \quad (2 \text{ 分})$$

七 (12 分)

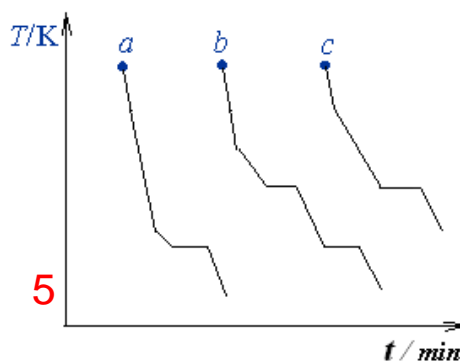
解: (1) (9 分)

1	2	3
1 (A+B)	s (A) + 1 (A+B)	s (C) + 1 (A+B)
4	5	6
s (B) + 1 (A+B)	s (A) + s (C)	s (C) + s (B)

水平线 \overline{EF} 、 \overline{GDH} 系统的自由度数是 0，垂线的自由度数是 1。

\overline{CD} 上的系统

(2) 步冷曲线如图: (3 分)



复习题二

- 实际气体在下列什么条件下可以近似为理想气体 ()
(a) 低温低压 (b) 高温高压 (c) 高温低压 (d) 低温高压
- 1 摩尔单原子理想气体, 经某一循环过程对外做 100J 的功, 则此循环过程的 Q 为 ()
(a) 0 (b) 100J (c) -100J (d) 因不知道该过程是否可逆而不能确定。
- 一定量的理想气体由同一始态出发, 分别经恒温可逆和绝热可逆膨胀到相同的终态压力时, 终态体积谁大 ()
(a) $V_{\text{恒温}} > V_{\text{绝热}}$ (b) $V_{\text{恒温}} < V_{\text{绝热}}$ (c) $V_{\text{恒温}} = V_{\text{绝热}}$ (d) 无法判定
- 常压下一化学反应 $\Delta_r C_p = 0$, 则有 ()
(a) $\Delta_r H_m$ 随温度升高而降低 (b) $\Delta_r H_m$ 随温度升高而增大
(c) $\Delta_r H_m$ 不随温度变化 (d) $\Delta_r H_m$ 变化无规则
- 下列说法正确的是 ()
(a) 凡是熵增加过程, 必定是自发过程 (b) 自发过程均使系统的熵值增加
(c) 自发过程均使环境的熵值增加 (d) 从系统的熵增加, 不能判断过程的自发性
- 在一杜瓦瓶中将 $\text{KNO}_3(\text{s})$ 溶于水, 此过程的熵差 ()
(a) $\Delta S > 0$ (b) $\Delta S < 0$ (c) $\Delta S = 0$ (d) 无法判定
- 一个二组分体系, 在一定温度下系统为 α 、 β 两相平衡共存时, 按相律此时系统的自由度 $f = 2 - 2 + 1$, 此自由度指 ()
(a) 压力 P (b) 系统的总组成 x_B 或 p
(c) α 、 β 两相的组成 x_B^α 或 x_B^β (d) (a) 和 (c)
- 方程式 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 适用于下列那些过程 ()
(a) $\text{I}_2(\text{s}) \xrightarrow{\text{平衡}} \text{I}_2(\text{g})$ (b) $\text{C}(\text{石墨}) \xrightarrow{\text{平衡}} \text{C}(\text{金刚石})$
(c) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \xrightarrow{\text{平衡}} 2\text{HgCl}(\text{g})$ (d) $\text{N}_2(\text{g}, T_1, p_1) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, T_2, p_2)$
- $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 在 50°C 分解达平衡 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 该系统的组分数和自由度为 ()
(a) $C=2$ 、 $f^*=0$ (b) $C=2$ 、 $f^*=1$ (c) $C=3$ 、 $f^*=1$ (d) $C=3$ 、 $f^*=2$
- 一气体的化学势 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln(f_B / p^\theta)$ 其标准态为 ()
(a) $f_B = 1$ 的状态 (b) 温度为 T 、标准压力下该气体视为理想气体的状态
(c) 298.15K 、标准压力下该气体的状态 (d) 温度为 T 、压力 $p \rightarrow 0$ 时该气体的状态
- 水的冰点在一般压力下比它的三相点的温度 ()
(a) 低 (b) 高 (c) 相等 (d) 由外压大小而定

二. 填空题(每题 2 分, 共 20 分)

- 物理量 Q (热量)、 T (热力学温度)、 V (系统体积)、 W (功), 其中属于状态函数的是_____;
与过程量有关的是_____; 状态函数中属于广度量的是_____; 属于强度量的是_____。
- $Q_V = \Delta U$ 应用条件是_____;
- 焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \frac{(\partial T / \partial p)_H}{(\partial H / \partial p)_T}$, $\mu_{J-T} > 0$ 节流膨胀后温度_____节流膨胀前温度。
- 若已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 及 $\text{CO}(\text{g})$ 在 298.15K 时标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(298.15\text{K})$ 分别为 $-242\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-111\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$ 为_____。

(5) 热力学第二定律的经典表述之一为_____；其数学表达式为_____。

(6) 熵增加原理表述为_____；

(7) 在孤立体系中进行的可逆过程 ΔS _____；进行的不可逆过程 ΔS _____。

(8) 纯物质完美晶体_____时熵值为零；

(9) 苯的正常沸点是 80.1℃，若服从楚顿规则，则在 80.1℃时苯的蒸发热是_____。

(10) 若体系的 α 、 β 两相中均有 B 组分，则体系的 α 、 β 两相平衡条件是_____；恒温恒压下反应 $aA + bB = cC + dD$ 的平衡条件是_____。

三、证明题(共 16 分)

(1) 证明 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

(2) 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ，并对理想气体有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。

(3) 试证明理想溶液的通性之一 $\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_B \ln x_B$ 。

四 (14 分)、2mol、27℃、20dm³ 的理想气体在恒温条件下分别经下列过程膨胀到 50dm³：

① 可逆膨胀；

② 向真空膨胀；

计算以上各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 和 ΔF 。

五、(12 分) 288K 时，1molNaOH 溶解在 4.56molH₂O 中，所形成溶液的蒸气压为 596.5Pa，同温下水的饱和蒸气压为 1705Pa，一纯液体水为标准态，求

(1) 溶液中水的活度；

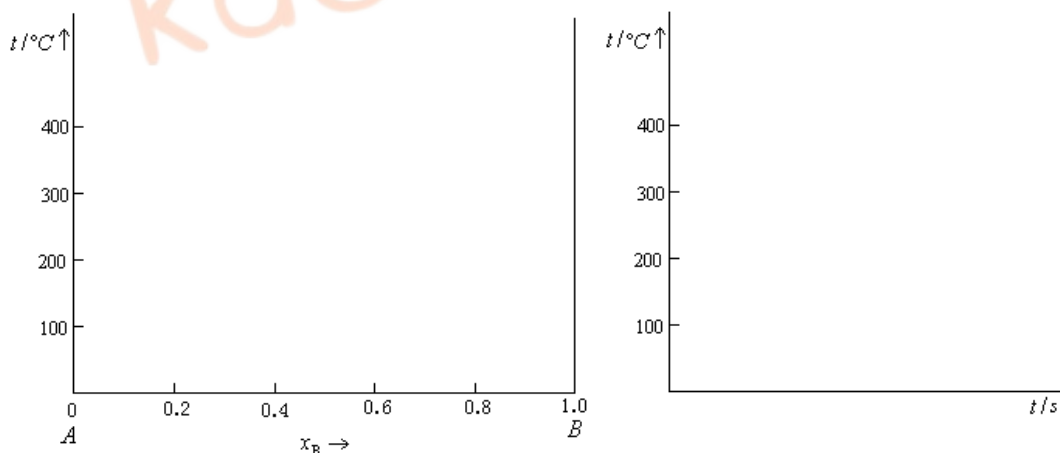
(2) 在溶液中和纯水中，水的化学势相差多少？

六、(16 分) A 和 B 可形成稳定化合物 AB；A、B、AB 在固态时完全不互溶；A、AB、B 的熔点分别为 200℃、300℃、400℃；A 与 AB，AB 与 B 形成两个低共熔点分别为 150℃、 $x_{B,E_1} = 0.2$ 和 250℃、 $x_{B,E_1} = 0.8$ 。

(1) 在下图中完成上述体系的熔点-组成($t-x_B$)图；

(2) 画出物系 $x_B = 0.1$ 和 $x_B = 0.5$ 的两条步冷曲线；

(3) 4molB 和 6molA 混合物冷却到无限接近 150℃时，体系是哪几相平衡？各相的组成是多少？各相物质的量是多少？



复习题三

1. 填空题(每题 2 分, 共 32 分)

(1) 物理量 Q (热量)、 T (热力学温度)、 V (系统体积)、 W (功), 其中属于状态函数的是_____ ; 与过程量有关的是_____ ; 状态函数中属于广度量的是_____ ; 属于强度量的是_____。

(2) $Q = \Delta U$ 应用条件是_____ ; _____ ; _____。

(3) 焦耳-汤姆逊系数 μ_{J-T} = _____, $\mu_{J-T} > 0$ 节流膨胀后温度_____ 节流膨胀前温度。

(4) 若已知 $H_2O(g)$ 及 $CO(g)$ 在 298.15K 时标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^0(298.15K)$ 分别为 $-242kJ \cdot mol^{-1}$ 及 $-111kJ \cdot mol^{-1}$, 则 $H_2O(g) + C(\text{石墨}) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^0$ 为_____。

(5) 热力学第二定律的经典表述之一为_____ ; 其数学表达式为_____。

(6) 熵增加原理表述为_____ ;

(7) 在孤立体系中进行的可逆过程 ΔS _____ ; 进行的不可逆过程 ΔS _____。

(8) 纯物质完美晶体_____ 时熵值为零;

(9) 苯的正常沸点是 80.1°C, 则在 80.1°C 时苯的饱和蒸汽压是_____。

(10) 若体系的 α 、 β 两相中均有 B 组分, 则体系的 α 、 β 两相平衡条件是_____ ; 恒温恒压下反应 $aA + bB = cC + dD$ 的平衡条件是_____。

(11) 由克拉贝龙方程导出克-克方程的积分式时所作的三个近似处理分别是 (1) _____ ;

(2) _____ ; (3) _____。

(12) 范特霍夫等温方程 $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^0(T) + RT \ln Q_a$ 中, 表示反应系统标准状态下性质的是_____ ; 用来判断反应进行方向的是_____ ; 用来判断反应进行限度的是_____。

(13) 混合理想气体中组分 B 的化学势 μ_B 与温度 T 及组分 B 的分压 p_B 的关系是_____ ; 其标准态选为_____。

(14) 对三组分体系相图, 最多相数为_____ ; 最大的自由度数为_____ ;

(15) 反应 $H_2O(g) + C(s) = H_2(g) + CO(g)$, 在 400°C 时达到平衡, $\Delta_r H_m^0 = 133.5kJ \cdot mol^{-1}$, 为使平衡向右移动, 可采取的措施有 ① _____ ; ② _____ ; ③ _____ ; ④ _____。

(16) 28.15°C 时, 摩尔分数 $x_{\text{丙酮}} = 0.287$ 的氯仿-丙酮溶液的蒸汽压为 29.40kPa, 饱和蒸汽压中氯仿的摩尔分数为 $y_{\text{氯仿}} = 0.181$ 。已知纯氯仿在该温度时的蒸汽压为 29.57kPa, 以同温度下纯氯仿为标准态, 氯仿在该溶液中的活度系数为_____ ; 活度为_____。

二、证明题(每题 8 分, 共 16 分)

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

(2) 假定某气体遵守状态方程 $pV_m = RT + \alpha p$ (α 为大于零的常数), 求证该气体的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} < 0$ 。

三 (21 分)、2mol、27°C、20dm³ 的理想气体在恒温条件下分别经下列过程膨胀到 50dm³ :

③ 可逆膨胀;

④ 向真空膨胀;

⑤ 对抗恒外压 101.325kPa 膨胀;

计算以上各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 和 ΔF 。

四、(15 分) 已知 298K 时下列数据

物质 (298K)	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-20.17	0	-32.59	0
$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205.77	42.70	144.01	130.59

试求算:

① 试计算 298K 时反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $k^\theta (298\text{K})$;

② 设 $\Delta_r C_p = 0$, 求 318K 时标准平衡常数 $k^\theta (318\text{K})$ 。

五、(16 分) A 和 B 可形成稳定化合物 AB; A、B、AB 在固态时完全不互溶; A、AB、B 的熔点分别为 200°C 、 300°C 、 400°C ; A 与 AB, AB 与 B 形成两个低共熔点分别为 150°C 、 $x_{\text{B},\text{E}_1} = 0.2$ 和 250°C 、 $x_{\text{B},\text{E}_2} = 0.8$ 。

(1) 在下图中完成上述体系的熔点-组成 ($t-x_{\text{B}}$) 图;

(2) 画出物系 $x_{\text{B}} = 0.1$ 和 $x_{\text{B}} = 0.5$ 的两条步冷曲线;

(3) 8molB 和 8molA 混合物冷却到无限接近 150°C 时, 体系是哪几相平衡? 各相的组成是多少? 各相物质的量是多少?

复习题四

1. 填空题

- (1) 物理量 Q (热量)、 T (热力学温度)、 V (系统体积)、 W (功), 其中属于状态函数的是_____；与过程量有关的是_____；状态函数中属于广度量的是_____；属于强度量的是_____。
- (2) $Q = \Delta U$ 应用条件是_____；_____；_____。
- (3) 焦耳-汤姆逊系数 μ_{J-T} = _____, $\mu_{J-T} > 0$ 节流膨胀后温度_____节流膨胀前温度。
- (4) 热力学第二定律的经典表述之一为_____；其数学表达式为_____。
- (5) 熵增加原理表述为_____；
- (6) 在孤立体系中进行的可逆过程 ΔS _____；进行的不可逆过程 ΔS _____。
- (7) 纯物质完美晶体_____时熵值为零；
- (8) 苯的正常沸点是 80.1°C , 则在 80.1°C 时苯的饱和蒸汽压是_____。
- (9) 纯物质两项平衡条件是_____。
- (10) 由克拉贝龙方程导出克-克方程的积分式时所做的三个近似处理分别是 (1) _____；(2) _____；(3) _____。
- (11) 范特霍夫等温方程 $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln Q_a$ 中, 表示反应系统标准状态下性质的是_____；用来判断反应进行方向的是_____；用来判断反应进行限度的是_____。
- (12) 混合理想气体中组分 B 的化学势 μ_B 与温度 T 及组分 B 的分压 p_B 的关系是_____；其标准态选为_____。
- (13) 对三组分体系相图, 最多相数为_____；最大的自由度数为_____；它们分别是等强度变量。

二、证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, 并由此证明

- (1) 对理想气体, 热力学能只是温度的函数; (2) 对范得华气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$

三、 27°C 时, 1mol 理想气体由 $10p^\theta$ 恒温膨胀到 p^θ , ① 计算此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 和 ΔF ; ② 若向真空膨胀, 其结果又如何。

四、已知 298K 时下列数据

物质 (298K)	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-20.17	0	-32.59	0
$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205.77	42.70	144.01	130.59

试求算:

- ① 试计算 298K 时反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\theta(298\text{K})$;
- ③ 设 $\Delta_r C_p = 0$, 求 318K 时标准平衡常数 $K^\theta(318\text{K})$ 。

复习题五

1. 填空题

- (1) 请列出表面活性剂的三种基本作用_____；_____；_____。
- (2) 请列出四种亚稳状态_____，_____，_____；_____。
- (3) 朗格缪尔吸附理论的基本假设为_____，_____，_____，
_____。
- (4) 二级反应的半衰期与反应的初始浓度的关系_____；
- (5) 若反应 $A + 2B \rightarrow Y$ 是基元反应速率方程式可以写为 $-\frac{dc_A}{dT} =$ _____。
- (6) 催化剂的共同特征是_____，_____，_____。
- (7) 链反应的一般步骤是_____，_____，_____。
- (8) 在化学电源中，阳极发生_____反应，也叫_____极；阴极发生_____反应，也叫_____极。
在电解池中，阳极发生_____反应，也叫_____极；阴极发生_____反应，也叫_____极。
- (9) 298K 时，已知：

$$\begin{array}{ll} \text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu} & E_1^\circ = 0.377V \\ \text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu} & E_2^\circ = 0.521V \end{array}$$
 则 $\text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+ \quad E_3^\circ = \text{_____} V$
- (10) 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p_{\text{H}_2}) | \text{HCl}_2(a_1) || \text{NaOH}(a_2) | \text{H}_2(p_{\text{H}_2}) | \text{Pt}$ 的
 - a) 阴极反应是_____；
 - b) 阳极反应是_____；
 - c) 电池反应是_____；
- (11) 溶胶的主要特征是_____，_____，_____。
- (12) 溶胶的动力学性质包括_____，_____，_____。

二、298.15K 时，用同一电导池测的 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液的电阻为 1064Ω ， $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液的电阻为 9256Ω ，试求此醋酸溶液的摩尔电导率 Λ_m 。

(已知：298.15K 时， $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液的 $\kappa = 0.149 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)

三、电池 $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(0.05\text{m}) | \text{AgCl(s)} - \text{Ag(s)}$ 的电动势 $E/V = 1.015 - 4.29 \times 10^{-4}(T-298.15)$

- (1) 写出电极反应和电池反应。
- (2) 298.15K 时，当电池有 2mol 电子的电量输出时，电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、及可逆热 Q_R 为多少？

四、硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应，其速率常数可用下式表示：

$$\ln k = -\frac{7284.4}{T} + 27.383$$

时间以 min 为单位，浓度以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示。