

物理化学期末试题(A)

题号	一	二	三	四	总分
得分					

一、选择题

- 在 383K, p^\ominus 下, 1 mol 过热水蒸气凝聚成水, 则体系、环境及总的熵变为 ()
 (A) $\Delta S_{sys} < 0$ 、 $\Delta S_{surr} < 0$ 、 $\Delta S_{总} < 0$ (B) $\Delta S_{sys} < 0$ 、 $\Delta S_{surr} > 0$ 、 $\Delta S_{总} > 0$
 (C) $\Delta S_{sys} > 0$ 、 $\Delta S_{surr} > 0$ 、 $\Delta S_{总} > 0$ (D) $\Delta S_{sys} < 0$ 、 $\Delta S_{surr} > 0$ 、 $\Delta S_{总} < 0$
- 下列有关温度的描述, 哪一条是不正确的? ()
 (A) 温度是气体分子无规则运动中的平均平动能的量度
 (B) 温度是物系的宏观性质, 它具有统计平均的含义
 (C) 温度是决定物系热平衡状态的热力学性质
 (D) 温度测量的依据是热力学第一和第二定律
- 一个带有活塞的气缸中, 放有 1 mol 温度为 300K、压力为 101.325kPa 的理想气体。若在绝热的情况下, 于活塞上突然施加 202.65kPa 的压力达到平衡后, 此过程的熵变 ΔS_1 (A); 如始态与上述相同, 若在保持温度不变的条件下, 于活塞上突然施加 202.65kPa 的压力达到平衡后, 此过程的熵变 ΔS_2 ()。
 (A) > 0 (B) < 0 (C) $= 0$ (D) 无法确定
- 1mol 液态苯在其指定外压的沸点下, 全部蒸发为苯蒸气。则此过程的 ΔU (A); ΔG ()。
 (A) > 0 (B) < 0 (C) $= 0$ (D) 无法确定
- 在 25°C 时, A、B 两个抽空的容器中分别入 10g 和 20g 水。当达到气、液平衡时, 两个容器中的水蒸气压分别为 p_A 和 p_B , 那么二者的关系是 ()
 (A) $p_A > p_B$ (B) $p_A = p_B$ (C) $p_A < p_B$ (D) 不能确定
- 在温度为 T 的标准状态下反应(1) $A \rightarrow 2B$ 、反就(2) $2A \rightarrow C$ 及反应(3) $C \rightarrow 4B$ 的标准摩尔反应焓分别为 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$ 及 $\Delta_r H_m^\ominus(3)$ 。它们之间的关系为 $\Delta_r H_m^\ominus(3) =$ ()。
 (A) $2\Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2)$ (B) $\Delta_r H_m^\ominus(2) - 2\Delta_r H_m^\ominus(1)$
 (C) $\Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2)$ (D) $2\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$
- 温度为 273.15K, 压力为 10^6 Pa 下液态水的化学势 $\mu(l)$ 和固态水的化学势 $\mu(s)$ 之间的关系是 ()
 (A) $\mu(l) > \mu(s)$ (B) $\mu(l) = \mu(s)$ (C) $\mu(l) < \mu(s)$ (D) 不能确定

8. 下列各偏微分式中符合化学势定义的为 ()

(A) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C \neq n_B}$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$ (C) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$ (D) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$

9. 恒温时在 A-B 双液体系中, 若增加 A 组分使其分压 p_A 上升, 则 B 组分在气相中的分压 p_B 将 ()

(A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 不能确定

10. 在四杯含不同溶质相同浓度 $b=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水溶液, 分别测定其沸点, 沸点升得最多的是 ()

(A) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (B) MgSO_4 (C) K_2SO_4 (D) $\text{C}_5\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

11. 反应 $2\text{NO}+\text{O}_2=2\text{NO}_2$ 的 $\Delta_r H_m < 0$, 当此反应达到平衡时, 若要使平衡向产物方向移动, 可以采取的措施为 ()。

(A) 升温加压 (B) 升温降压 (C) 降温加压 (D) 降温降压

12. 温度对化学平衡影响的实质是 ()。

(A) 改变平衡点 (B) 改变平衡常数 (C) 改变 G_p (D) 改变 $\Delta_r G_m$

13. 在一定条件下, 强电解质 AB 的水溶液中只存在 A^+ 和 B^- 两种离子 (H^+ 、 OH^- 与它们相比较完全可忽略不计)。已知 A^+ 和 B^- 运动的速率存在下列关系: $v_+ = 1.5v_-$, 则 B- 的迁移

数 $t_- = ()$

(A) 0.40 (B) 0.50 (C) 0.60 (D) 0.70

14. 在 25°C 时, $b(\text{NaOH})=0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水溶液, 其正、负离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}=0.766$,

则正、负离子的平均活度 $\alpha_{\pm} = ()$

(A) 0.766 (B) 7.66×10^{-2} (C) 7.66 (D) 15.32×10^{-2}

15. 在 25°C 时, $b(\text{CaCl}_2)=0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水溶液, 其正、负离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}=0.518$,

则正、负离子的平均活度 $\alpha_{\pm} = ()$

(A) 0.0518 (B) 8.223×10^{-2} (C) 0.1036 (D) 8.223×10^{-3}

16. 强电解质 MgCl_2 水溶液, 其离子平均活度为 a_{\pm} 与电解质活度 a_B 之间的关系为 ()

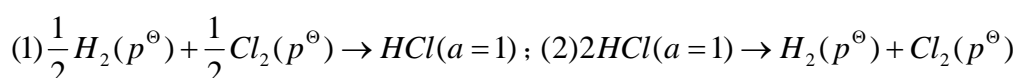
(A) $a_{\pm}=a_B$ (B) $a_{\pm}=a_B^3$ (C) $a_{\pm}=a_B^{1/2}$ (D) $a_{\pm}=a_B^{1/3}$

17. 298K 时, 当 H_2SO_4 溶液的浓度从 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 其电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 将 ()

(A) κ 减小, Λ_m 增加 (B) κ 增加, Λ_m 增加

(C) κ 减小, Λ_m 减小 (D) κ 增加, Λ_m 减小

18. $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的离子强度为 ()
 (A) $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (C) $7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (D) $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
19. 在 25°C 时, 要使电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p_1)|\text{HCl 水溶液}|\text{H}_2(\text{g}, p_2)|\text{Pt}$ 的电动势 E 为正值, 则必须使 ()
 (A) $p_1 = p_2$ (B) $p_1 < p_2$ (C) $p_1 > p_2$ (D) p_1 和 p_2 都可任意取值
20. 25°C 时电池反应: $\text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}, p_{\text{环}} = 100\text{kPa})$, 反对应电池的电动势 $E_1 = 1.229\text{V}$ 。 25°C 时电池反应: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, p_{\text{环}} = 100\text{kPa}) = 2\text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) + \text{O}_2(\text{g}, 100\text{kPa})$ 所对应电池的电动势 $E_1 =$ ()
 (A) -2.458V (B) 2.458V (C) -1.229V (D) 1.229V
21. 下列两电池反应的标准电动势分别为 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus



则两个 E^\ominus 的关系为 ()

- (A) $2E_1^\ominus = E_2^\ominus$ (B) $E_1^\ominus = -E_2^\ominus$ (C) $2E_1^\ominus = -E_2^\ominus$ (D) $E_1^\ominus = E_2^\ominus$
22. 多数情况下, 降低液体液接电势采用 KCl 盐桥, 这是因为: ()
 (A) K^+ 、 Cl^- 的电荷数相同, 电性相反 (B) K^+ 、 Cl^- 的核电荷数相近
 (C) K^+ 、 Cl^- 的迁移数相近 (D) K^+ 、 Cl^- 的核外电子构型相同
23. 任一原电池在恒温、恒压及可逆条件下放电时, 其与环境之间交换的热量 $Q =$ ()。
 (A) 0 (B) $T\Delta S$ (C) ΔH (D) 不能确定
24. 不论是电解池或者是原电池, 极化的结果都将使阳极电势 (), 阴极电势 ()。
 (A) 变大 (B) 变小 (C) 不发生变化 (D) 发生无一定规律的变化
25. 当发生极化现象时, 两电极的电极电势将发生如下变化 ()
 (A) $E_{\text{阳}}$ 变大, $E_{\text{阴}}$ 变小 (B) $E_{\text{阳}}$ 变小, $E_{\text{阴}}$ 变大
 (C) 两者都变大 (D) 两者都变小
26. 当铜电极电解 CuCl_2 的水溶液, 不考虑超电势, 在阳极上将会发生什么反应。已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0.34\text{V}$, $E^\ominus(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$ ()
 (A) 析出氧气 (B) 析出氯气 (C) 析出铜 (D) 铜电极溶解
27. 在电解池的阴极上, 首先发生还原作用而放电的是 ()
 (A) 标准还原电极电势最大的物质反应 (B) 标准还原电极电势最小的物质反应
 (C) 极化电极电势最大的物质反应 (D) 极化电极电势最小的物质反应
28. 在一定 T 、 p 下, 当润湿角 θ _____ 时, 液体对固体表面不能润湿; 当液体对固体表面的润湿角 θ _____, 液体对固体表面能完全润湿。()
 (A) $> 90^\circ$ (B) $< 90^\circ$ (C) 趋近于 90° (D) 趋近于 180°
29. 在液 N_2 温度下, N_2 在活性炭表面发生: ()
 (A) 多层物理吸附 (B) 单层物理吸附 (C) 化学吸附 (D) 化学反应
30. 表面张力又可称为_____。()
 (A) 表面吉布斯自由能 (B) 比表面吉布斯自由能
 (C) 在与液面相切的方向上 (D) 指向四面八方
31. 在一定温度和大气压力下, 微小水滴的蒸气压力_____水的饱和蒸气压; 水中微小气泡内

- 水的蒸气压力____水的饱和蒸气压 (、)
- (A) > (B) < (C) = (D) 可能大于也可能小于
32. 在一定温度下, 分散在气体中小液滴的半径愈小, 此液体的蒸气压 p_r ()
- (A) 越大 (B) 越小 (C) 越趋近于 100kPa (D) 越是变化无常
33. 绝大多数液态物质的表面张力 σ_{g-l} 都是随着温度 T 的升温而逐渐地 ()
- (A) 变大 (B) 变小 (C) 趋近于极大值 (D) 变化无常
34. 对弯曲液面所产生的附加压力 Δp 一定是 ()
- (A) 大于 0 (B) 等于 0 (C) 小于 0 (D) 不等于 0
35. 在一定温度和压力下, 将表面活性物质加入溶剂中后, 所产生的结果必然是 ()
- (A) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T < 0$, 正吸附 (B) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T > 0$, 负吸附
- (C) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T > 0$, 正吸附 (D) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T < 0$; 负吸附
36. 当入射光的波长____胶体粒子的长度时, 则可出现丁达尔效应 ()
- (A) 大于 (B) 等于 (C) 小于 (D) 远小于
37. 大分子溶液与溶胶在性质上的最根本区别是 ()
- (A) 前者粘度大, 后者粘度小
- (B) 前者是热力学稳定系统, 后者是热力学不稳定系统
- (C) 前者是均相的而后者是不均匀的多相系统
- (D) 前者对电解质稳定大, 而后者加入微量电解质即能引起聚沉
38. 胶体系统的电泳现象表明 ()
- (A) 分散介质带电 (B) 胶体粒子带有大量的电荷
- (C) 胶体粒子带正电荷 (D) 胶体粒子处于等电状态
39. 电渗现象表明____。()
- (A) 胶体粒子是电中性的 (B) 分散介质是电中性的
- (C) 胶体系统的分散介质也是带电的 (D) 胶体粒子是带电的
40. 在胶体系统中, ζ 电势____的状态, 称为等电状态。()
- (A) 大于 0 (B) 等于 0 (C) 小于 0 (D) 不能确定
41. 若分散相固体微小粒子的表面上吸附负离子, 则胶体粒子的 ζ 电势 ()。
- (A) 大于 0 (B) 等于 0 (C) 小于 0 (D) 大小不无确定
42. 对于以 AgNO_3 为稳定剂的 AgCl 水溶胶胶团结构可以写成 $\{[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$, 则被称为胶体粒子的是指 ()
- (A) $[\text{AgCl}]_m$ (B) $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+$
- (C) $\{[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}$ (D) $\{[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$
43. 在一定温度下, 在 4 个装有相同体积的 As_2S_3 溶胶的试管中, 分别加入 c 和 V 相同的下列不同的电解质溶液, 能够使 As_2S_3 溶胶最快发生聚沉的是 ()
- (A) KCl (B) NaCl (C) ZnCl_2 (D) AlCl_3
44. 在一定温度下, 在 4 个装有相同体积的 As_2S_3 溶胶的试管中, 分别加入 c 和 V 相同的下

- 列不同的电解质溶液，能够使 As_2S_3 溶胶最快发生聚沉的是 ()
- (A) NaCl (B) NaNO_3 (C) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (D) Na_2CO_3
45. 以 KI 为稳定剂，一定量的 AgI 溶胶中，分别加入下列物质的量浓度 c 相同的电解质溶液，在一定时间范围内，能使溶胶完全聚沉所需电解质的物质的量最小者为 ()
- (A) KNO_3 (B) NaNO_3 (C) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (D) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
46. 由等体积的 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液与 $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液制备的 AgI 溶胶，分别加入下列电解质时，其聚沉能力最强的是 ()
- (A) $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (B) NaNO_3 (C) MgSO_4 (D) FeCl_3
47. 当入射光的波长 () 胶体粒子的长度时，则可出现丁达尔效应。
- (A) 大于 (B) 等于 (C) 小于 (D) 远小于
48. 对于物理吸附的描述中哪一条不正确？ ()
- (A) 吸附力来源于范德华力，其吸附一般不具有选择性
(B) 吸附层可以是单分子层或多分子层
(C) 吸附热较小 (D) 吸附速率较小
49. 下述对胶体电动电势的描述错误的是 ()
- (A) 表示胶粒溶剂化层界面至均匀相内的电势差
(B) 电动电势值易随少量外加电解质而变化
(C) 其值总是大于热力学电势值
(D) 当双电层被压缩到与溶剂化层相重合时，电动电势值变为零
50. 在 T 、 V 恒定的条件下，基元反应 $\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{g})\rightarrow\text{D}(\text{g})$ ，若初始浓度 $c_{\text{A},0}\gg c_{\text{B},0}$ ，即在反应过程中物质 A 大量过剩，其反应掉的物质的量浓度与 $c_{\text{A},0}$ 相比较，完全可忽略不计，则此反应的级数 $n=\underline{\hspace{1cm}}$ 。()
- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 0
51. 在化学动力学中，质量作用定律 ()
- (A) 适用任意恒温反应 (B) 只适用于理想气体恒温反应
(C) 只适用于基元反应 (D) 只适用于恒温恒容化学反应
52. 基元反应的分子数是个微观的概念，其值 ()
- (A) 可为 0、1、2、3 (B) 只能是 1、2、3 这三个正整数
(C) 也可小于 1 的数值 (D) 可正，可负，可为零
53. 化学反应的反应级数是个宏观的概念，实验的结果，其值 ()。
- (A) 只能是整数 (B) 一定是大于 1 的正整数
(C) 可以是任意值 (D) 一定是小于 0 的负整数
54. 25°C 时，气相反应 $2\text{A}(\text{g})\rightarrow\text{C}(\text{g})+\text{D}(\text{g})$ ，反应前 $\text{A}(\text{g})$ 的物质的量浓度为 $c_{\text{A},0}$ ，速率常数为 k_{A} ，此反应进行完全 (即 $c_{\text{A}}=0$) 所需的时间是有限的，用符号 t_{∞} 表示之，而且 $t_{\infty}=c_{\text{A},0}/k_{\text{A}}$ ，则此反应必为 ()
- (A) 零级反应 (B) 一级反应 (C) 二级反应 (D) 0.5 级反应
55. 某反应，当反应物反应掉 $5/9$ 所需时间是它反应掉 $1/3$ 所需时间的 2 倍，则该反应是 ()
- (A) $3/2$ 级反应 (B) 二级反应 (C) 一级反应 (D) 零级反应
56. 在任意条件下，任一基元反应的活化能 $E_{\text{a}}\underline{\hspace{1cm}}$ ；任一非基元反应的活化 $E_{\text{a}}\underline{\hspace{1cm}}$ 。()
- (A) 一定大于零 (B) 一定小于零
(C) 一定等于零 (D) 条件不全无法确定
57. 基元反应 $2\text{A}\rightarrow\text{B}$ 为双分子反应，此反应的级数 ()
- (A) 可能小于 2 (B) 必然为 1 (C) 可能大于 2 (D) 必然为 2

58. 某反应的积分速率方程为一直线方程，直线斜率为速率常数的负值。该反应为下列哪种类型？（）
- (A) 零级反应和一级反应 (B) 一级反应和 $C_{A,0} = C_{B,0}$ 的二级反应
- (C) 一级反应和 $C_{A,0} \neq C_{B,0}$ 的二级反应
- (D) 一级反应和 $C_{A,0} = C_{B,0} = C_{C,0}$ 的三级反应
59. 某具有简单级数的反应， $k=0.1(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，反应物起始浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，当反应速率降至起始速率 1/4 时，所需时间为（）
- (A) 0.1s (B) 333s (C) 30s (D) 100s
60. 温度对反应速率的影响很大，温度变化主要是改变下列哪一项？（）
- (A) 活化能 (B) 反应机理 (C) 物质浓度或分压 (D) 速率常数
61. 两个活化能不相同的反应，如 $E_1 < E_2$ ，且都在相同的升温区间内升温，则（）
- (A) $\frac{d \ln k_2}{dT} > \frac{d \ln k_1}{dT}$ (B) $\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{d \ln k_1}{dT}$
- (C) $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT}$ (D) 不能确定
62. 平行反应 $A \xrightarrow{\quad} B$ 中，已知 $E_1(A \rightarrow B) > E_2(A \rightarrow C)$ ，问采取哪些措施不能改变产物 B 与 C 的比例？（）
- (A) 提高反应温 (B) 延长反应时间 (C) 加入适量催化剂 (D) 降低反应温度
63. 气体反应的碰撞理论下列说法最合适的是（）
- (A) 气体分子可看成刚球，故一经碰撞就能引起反应
- (B) 反应分子必须互相碰撞且限于一定方向才能引起反应
- (C) 反应物分子只要互相迎面碰撞就能引起反应
- (D) 一对反应分子具足够的能量的碰撞才能引起反应
64. 催化剂能极大地改变反应速率，以下说法错误的是（）
- (A) 催化剂改变了反应历程 (B) 催化剂降低了反应活化能
- (C) 催化剂改变了反应的平衡，使转化率提高
- (D) 催化剂同时加快正向与逆向反应

二、填空题

- 理想气体的焓随其压力的变化为 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 273K, 101.325Pa 下, 1mol 固体冰融化为水, 其 $Q \underline{\hspace{1cm}} 0; W \underline{\hspace{1cm}} 0; \Delta U \underline{\hspace{1cm}} 0; \Delta H \underline{\hspace{1cm}} 0$ 。
- 1 mol 某单纯物质在 $dp=0$ 的条件下, 摩尔焓随温度的变化率 $(\partial H_m / \partial T)_p = \underline{\hspace{2cm}}$

4. 任意可逆循环过程的热温商之和, 即 $\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
5. 用熵变 ΔS 判断一个过程进行的方向的条件是 (), 用吉布斯自由能的变化 ΔG 判断一个过程的方向的条件是 ()
6. 由 $dU = TdS - pdV$ 和 $dG = -SdT + Vdp$ 可知, $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \underline{\hspace{2cm}}$,
 $\left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_V = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
7. 理想液态混合物形成过程中, $\Delta_{mix} H_m \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta_{mix} S_m \underline{\hspace{1cm}} 0$ (选填 “=”、“>”、“<”)。
8. 温度为 T 时纯 A 的饱和蒸气压 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 在 101.325kPa 的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 则有 $\mu_A^* (\underline{\hspace{1cm}}) \mu_A$, $T_f^* (\underline{\hspace{1cm}}) T_f$ (选填 “=”、“>”、“<”)。
9. 反应 $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$, 在 400K 时达到平衡, $\Delta_f H_m^\ominus = 133.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为使平衡向右移动, 除升高温度、减少压力, 增加惰性气体外, 还可以 ()。
10. 已知 $T=100\text{K}$ 时反应 (1) $\frac{1}{2}C(\text{石墨}) + \frac{1}{2}CO_2(g) = CO(g)$ 的 $K_1^\ominus = 1.318$; (2) $2C(\text{石墨}) + O_2(g) = 2CO(g)$ 的 $K_2^\ominus = 22.37 \times 10^{40}$ 。则 $T=1000\text{K}$, 反应 (3) $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$ 的 $K_3^\ominus = (\underline{\hspace{2cm}})$ 。
11. $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 平衡时的离解度为 a , 若在恒容下加入惰性气体使总压力增加 1 倍, 则 a 将 (); 若恒压下加入惰性气体使体积增加 1 倍, 则 a 将 ()。(选填 “增大”、“减小”、“不变”)
12. 在 25°C 时的水溶液中, $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{3}La^{3+}\right) = 69.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Lambda_m^\infty(Cl^-) = 76.34 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 25°C 无限稀释的水溶液中, $\Lambda_m^\infty(LaCl_3) = (\underline{\hspace{2cm}})$, $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{3}LaCl_3\right) = (\underline{\hspace{2cm}})$
13. 某可逆电池在 300K 时的电动势为 1.50V, 此电池在恒温 300K、恒压 101.325kPa 下向环境可逆放出 2F 的电量, 此过程的最大电功为 ()
14. 溶胶的四种电动现象是 (、 、 、)
15. 在一个底部为光滑平面的抽成真空的玻璃容器中放有半径大小不等的圆球形汞滴, 经长时间恒温放置, 小汞滴将变 (), 大汞滴将 ()。(选填 “大”、“小”)
16. 已知 20°C 时汞-苯、汞-水和苯-水的界面张力分别为 0.357、0.375、0.0350 $\text{N} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若在汞与苯的界面加一滴水, 接触角为 ()。
17. 如图所示, 设管中液体对毛细管壁完全润湿, 当加热管中水柱的右端时, 则水柱将向

() 移动。



18. 胶体的动力学性质包括有 () 等。
19. 人工降雨时撒下的 AgI 粉末小颗粒半径平均为 $4.132 \times 10^6 \text{m}$, 就有雨降下。已知当时气温为 20°C , 此时水的正常饱和蒸气压为 2337.7Pa , 水的表面张力为 $4.132 \times 10^{-2} \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 则云雾凝结时的饱和蒸气压为 () Pa 。
20. 假定水对玻璃毛细管完全润湿, 其半径为 $1.23 \times 10^{-4} \text{m}$, 25°C 时水的表面张力为 $7.197 \times 10^{-2} \text{N}\cdot\text{mol}^{-1}$, 密度为 $0.99 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 则毛细管插入 25°C 水时液面上升的高度为 () m 。

三、判断题, 说法正确的在题后括号内打“√”, 错误的打“×”。

1. 吉布斯函数只有在恒温恒压的可逆变化过程中显示出明确的物理意义, 即恒温恒压的可逆过程中系统的吉布斯函数变的减小值等于系统对环境所作的最大非体积功。()
2. 在 100°C 、 101325Pa 下, 水的气化是等温等压相变过程, 始终态的温度、压力相等; 如果把水蒸气看成是理想气体, 则因理想气体的热力学能只是温度的函数, 所以 ΔU 应为 0。()
3. 一个绝热气缸有一理想绝热活塞 (无摩擦、无重量), 其中含有理想气体, 内壁绕有电阻丝, 当通电时, 气体就慢慢膨胀。因为是一等压过程, $Q_p = \Delta H$, 又因是绝热系统, $Q_p = 0$, 所以 $\Delta H = 0$ 。()
4. 热力学第一定律指出: ΔU (孤立系统)=0。()
5. 汽缸内有一定量的理想气体, 反抗一定外压做绝热膨胀, 则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。()
6. 理想气体真空膨胀: $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ 。()
7. 某体系当内能、体积恒定时, $\Delta S < 0$ 的过程则不能发生。()
8. 若系统经过绝热可逆过程由始态(A)变到末态(B): $A \xrightarrow{\text{可逆}, \delta Q=0} B$, 则经过绝热不可逆过程有 $A \xrightarrow{\text{不可逆}, \delta Q=0} B'$, 且 $B \neq B'$ 。()
9. 在等温等压条件下, $\Delta_r G_m > 0$ 的反应一定不能进行。()
10. $\Delta_r C_p = \left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p$, 若 $\Delta_r C_p = 0$, 则 $\Delta_r H_m$ 与温度变化无关。()
11. $dU = TdS - pdV$, 设系统是理想气体, 温度不变, 从 p_1 自由膨胀到 p_2 , 则 $dU=0, pdV=0$, $dS=0$ 。()
12. 亥姆赫兹函数 A 是系统能做非体积功的能量。()
13. 在恒 T 、 p 下发生的相变过程中 ΔG 一定为 0。()
14. 隔离系统中, 自发过程总是使系统从熵值变小的状态变化到熵值较大的状态, 而平衡的状态相应的熵值为最大。()
15. 封闭系统中, 相同的始态和终态之间, 可逆过程 $\Delta S = 0$, 不可逆过程 $\Delta S > 0$ 。()
16. 理想液态混合物各组分分子之间没有作用力。()

17. 广延性质 Z 的偏摩尔量定义式为: $Z_B \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C (C \neq B)}$ 。()
18. 在 反 应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 中 , $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(T)$,
 $\Delta_r S_m^\ominus(298K) = \sum_B \nu_B \Delta S_{m,B}^\ominus(298K)$ 。()
19. 无限稀释溶液中溶质 B 的化学势可表示为 $\mu_B = \mu_{B,b}^\ominus + RT \ln(b_B / b^\ominus)$, 式中 $\mu_{B,b}^\ominus$ 是标准化学势, 其标准态是在 T 、 p^\ominus 下, $b_B=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且仍服从亨利定律时的溶质 B 所处的假想溶液状态。()
20. 在 $298K$ 时 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的渗透压与 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的食盐水的渗透压相同。()
21. Langmiur 吸附方程为: $\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp}$, 当 p 为高压时, $V=V_m$ 。则单分子层吸附覆盖度 $\theta = \frac{V}{V_m} = 1$ 。()
22. 胶粒带电愈多, 体积越小, 电泳速率越大。()
23. 只有当入射光波长大于分散粒子尺寸时才会产生丁达尔效应。()
24. 能够在固体表面润湿的液体就一定能在该固体表面铺展开。()
25. 表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC) 是表面活性剂形成胶束时所需表面活性剂的最低浓度, 一定在表面活性剂其 CMC 是一个确定值。()
26. Na^+ 对胶体阴离子聚沉能力比 Mg^{2+} 强。()
27. 胶团之间的斥力越大, 胶体溶液越稳定, 而引力越大, 则胶体溶液越不稳定。()
28. 反应 $aA+bB=dD+rR$, 用 $0 = \sum_B \nu_B B$ 表示, 则 $\nu_A=a$, $\nu_B=b$, $\nu_D=d$, $\nu_R=r$ 。()
29. 反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的反应进度的微分定义式为 $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$ 。()
30. 基元反应中反应的级数与反应的分子数通常是一致的。()

四、综合题

1. 1 mol 水在 100°C 和 101.325 kPa 下气化, 已知水在此条件下的汽化热为 $40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假定水蒸气为理想气体, 试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG

解:

$$Q=40660\text{J}, W=-3102\text{J}; \Delta U=37560\text{J}; \Delta H=40660\text{J}$$

$$\Delta S=109\text{J} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta A=W=-3102\text{J}; \Delta G=0$$

2. 1 mol 的 $\text{CO}(\text{g}, \text{理想气体})$ 在 25°C 、 101.325 kPa 时, 被 506.63 kPa 的环境压力压缩到 200°C 最终状态, 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS , 已知 $\text{CO}(\text{g})$ 的 $C_{p,m}=3.5R$ 。

解:

$$W=8.4604\text{kJ}, \Delta U=3.6374\text{kJ}; Q=-4.827\text{kJ}; \Delta H=-5.092\text{kJ}; \Delta S=57.42 \times 10^{-3}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3. 100 °C 的恒温槽中有一带活塞的导热圆筒, 筒中有 2mol 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 及装于小玻璃瓶中的 3mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。环境的压力即系统的压力维持在 120kPa 不变。今将小玻璃瓶打碎, 液态水蒸发至平衡态。求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。已知: 水在 100 °C 时的饱和蒸气压为 $p_s=101.325\text{kPa}$, 在此条件下水的摩尔蒸发焓为 $\Delta_{\text{vap}}H_m=40.668\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。平衡时 3mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 全部蒸发, 水蒸气的分压为 72kPa, 氮气的分压为 48kPa。

解: $Q=122\text{kJ}$; $\Delta H=122\text{kJ}$; $W=-9.31\text{kJ}$, $\Delta U=112.696$, $\Delta S_1=0$, $\Delta S_2=326.96$, $\Delta S_3=8.522$
 $\Delta S_4=335.482$, $\Delta S_{\text{N}_2}=15.237$; $\Delta S_{\text{总}}=350.716$
 $\Delta A=-18.175\text{kJ}$; $\Delta G=-8.866\text{kJ}$

4. 实验测得反应 $\text{A}(\text{g})+\text{B}(\text{s})\rightarrow 2\text{C}(\text{g})$ 在 300-600K 之间的标准平衡常数 K^\ominus 与温度的关系为:

$$\ln K^\ominus = -\frac{5100}{T/\text{K}} + 8.20$$

(1) 该反应在 500K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$;

(2) 若温度为 500K, 总压力为 200kPa 下达到平衡, 则 C 的分压为多少?

解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus=42.4 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus=68.17\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus=8.315\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) $p_C=45.69\text{kPa}$

5. 已知反应 $\text{B}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^\ominus 与温度 T 的函数关系为

$$\ln K^\ominus = 48.234K/T + 0.96456$$

(1) 试求 300K、100kPa $\text{B}_2(\text{g})$ 的平衡转化率 α 为若干?

(2) 300K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 各为若干?

解: (1) $\alpha=0.5986$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus=401.02\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus=8.019\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus=-2004.7\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6. 在标准压力 p^\ominus 和 373.2K 时, 把 1 mol 的水蒸气可逆压缩为液体, 计算 Q 、 W 、 ΔH_m 、

ΔU_m 、 ΔA_m 和 ΔS_m 。已知在 373.2K 和标准压力 p^\ominus 下, 水的蒸发热为 $2258.1\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

解: W

$$\bar{r} = -3103 J \cdot mol^{-1}$$

$$Q = \Delta H_m = -40691 J \cdot mol^{-1}, \Delta U_m = -37588 J \cdot mol^{-1}; \Delta G_m = 0$$

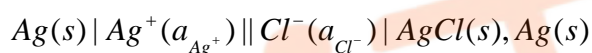
$$\Delta A_m = 3103 J \cdot mol^{-1}; \Delta S_m = 109 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

7. 试证明理想气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ 。

8. 请设计一电池，说明测定 $AgCl(s)$ 的溶度积的电化学原理和方法。已知

$$\varphi_{AgCl/Ag}^{\ominus} = 0.2224 V, \varphi_{Ag^+/Ag}^{\ominus} = 0.7991 V。$$

解：该电池可表示为



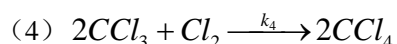
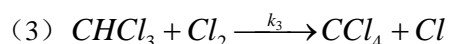
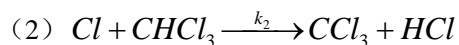
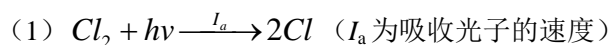
利用 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -RT \ln K_{sp}$ 进行求 $K_{sp} = \exp\left(\frac{E^{\ominus}F}{RT}\right)$

9. 电池 $Pt|H_2(g, 100kPa)|HCl(c=0.1mol \cdot kg^{-1})|Cl_2(g, 100kPa)|Pt$ 在 $25^{\circ}C$ 时电动势为 $1.4881V$ ，计算 HCl 溶液中 HCl 的平均离子活度系数。已知 $E^{\ominus}[Cl_2(g)|Cl^-] = 1.358V$ 。

解： $\gamma_{\pm} = 0.795$

10. 有人曾测得氯仿在光照下的氯化反应 $CHCl_3 + Cl_2 + h\nu \rightarrow CCl_4 + HCl$ ，其速率方程为

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k[Cl_2]^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}}。为解释此速率方程，提出了如下的反应机理：$$

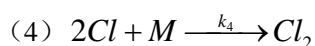
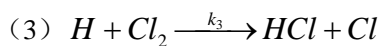
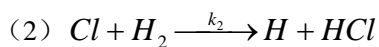
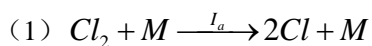


验证按此机理所导出的速率公式与实验所得的速率方程的一致性。

解：利用稳态近似求解

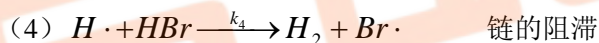
11. 证明题:

反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 的机理为



试证明:
$$\frac{d[HCl]}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

12. 克里斯琴森等人提出了 $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ 的连锁反应的机理如下:



现由此机理推导速率方程为
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]}$$

证明:

稳态法进行证明

物理化学期末试题(B)

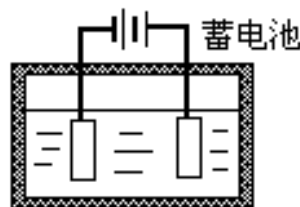
题号	一	二	三	四	总分
得分					

一、判断题。判断下列说法的正误，在正确的说法后面打“√”，错误的说法后面打“×”。(每小题 1 分，共 10 分)

- 1、温度一定的时候，气体的体积与压力的乘积等于常数。()
- 2、热力学过程中 W 的值应由具体过程决定 ()
- 3、系统的混乱度增加，则其熵值减小。()
- 4、处于标准状态的 $\text{CO}(\text{g})$ ，其标准燃烧热为零。()
- 5、1mol 理想气体从同一始态经过不同的循环途径后回到初始状态，其热力学能不变。()
- 6、吉布斯判据适用于理想气体的任意过程。()
- 7、四个热力学基本方程适用于所有封闭体系的可逆过程。()
- 8、在纯溶剂中加入少量不挥发的溶质后形成的稀溶液沸点将升高。()
- 9、惰性组分的加入将使反应的平衡转化率降低。()
- 10、只受温度影响的平衡系统自由度 $F=C-P+1$ 。()

二、选择题。以下各题，只有一个正确选项，请将正确的选项填在相应位置。(每小题 3 分，共 45 分)

1. 一定压力下，当 2 L 理想气体从 0°C 升温到 273°C 时，其体积变为 ()。
A. 5 L B. 4 L C. 6 L D. 1 L
- 2、A、B 两种理想气体的混合物总压力为 100kPa，其中气体 A 的摩尔分数 0.6，则气体 B 的分压为 ()。
A. 100kPa B. 60kPa C. 40kPa D. 不确定
- 3、当实际气体的压缩因子 Z 大于 1 的时候表明该气体()。
A. 易于压缩 B. 不易压缩
C. 易于液化 D. 不易液化
- 4、如图，将 CuSO_4 水溶液置于绝热箱中，插入两个铜电极，以蓄电池为电源进行电解，可



以看作封闭体系的是 ()。

- A. 绝热箱中所有物质
- B. 两个铜电极
- C. 蓄电池和铜电极
- D. CuSO_4 水溶液

5、在体系温度恒定的变化中,体系与环境之间 ()。

- A. 一定产生热交换
- B. 一定不产生热交换
- C. 不一定产生热交换
- D. 温度恒定与热交换无关

6、下列定义式中,表达正确的是 ()。

- A. $G=H+TS$
- B. $G=A+PV$
- C. $A=U+TS$
- C. $H=U-PV$

7、在一个绝热钢瓶中,发生一个放热的分子数增加的化学反应,那么 ()。

- A. $Q>0, W>0, \Delta U>0$
- B. $\Delta Q=0, W=0, \Delta U<0$
- C. $Q=0, W=0, \Delta U=0$
- D. $Q<0, W>0, \Delta U<0$

8、 $\Delta H=Q_p$, 此式适用于下列哪个过程: ()。

- A. 理想气体从 10^6 Pa 反抗恒外压 10^5 Pa 膨胀到 10^5 Pa
- B. 0°C , 10^5 Pa 下冰融化成水
- C. 电解 CuSO_4 水溶液
- D. 气体从 $(298 \text{ K}, 10^5 \text{ Pa})$ 可逆变化到 $(373 \text{ K}, 10^4 \text{ Pa})$

9、下述说法中,哪一种不正确: ()。

- A. 焓是体系能与环境进行交换的能量
- B. 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量
- C. 焓是体系状态函数
- D. 焓只有在某些特定条件下,才与体系吸热相等

10、凝固热在数值上与下列哪一种热相等: ()。

- A. 升华热
- B. 溶解热
- C. 汽化热
- D. 熔化热

11、在 100°C 和 25°C 之间工作的热机,其最大效率为 ()。

- A. 100 %
- B. 75 %
- C. 25 %
- D. 20 %

12、在等压下,进行一个反应 $A+B=C$, 若 $\Delta_r H_m > 0$, 则该反应一定是: ()。

A. 吸热反应 B. 放热反应 C. 温度升高 D. 无法确定

13、将1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (100°C 、 101.325kPa) 置于密闭真空容器中, 蒸发为同温同压的水蒸气并达平衡, 该过程的 ΔG ()。

A. 大于0 B. 小于0 C. 等于0 D. 不能确定

14、1mol 双原子理想气体的 C_p 是: ()。

A. $1.5R$ B. $2.5R$ C. $3.5R$ D. $2R$

15、2mol 理想气体 B 在 300K 时等温膨胀, $W=0$ 时体积增加一倍, 则其 $\Delta S(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$ 为()。

A. -5.76 B. 331 C. 5.76 D. 11.52

三、填空题: 以下各题, 请将正确的答案填在空白处。(每小题 3 分, 共 15 分)

1、已知稀溶液中溶质的摩尔分数为 0.03, 纯溶剂的饱和蒸汽压为 91.3kPa , 则该溶液中溶剂的蒸汽压为_____ kPa 。

2、化学式的定义式为 $\mu_B =$ _____。

3、已知下列反应的平衡常数: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) = \text{H}_2\text{S}(\text{s})$ 为 K_1 ; $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$ 为 K_2 。则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数为_____。

4、 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 放入真空容器中, 并与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达到平衡, 则该系统组分数 $C =$ _____; 相数 $P =$ _____; 自由度 $F =$ _____。

5、A 及 B 二组分组成的凝聚体系能生成三种稳定的化合物, 则于常压下在液相开始冷却的过程中, 最多有_____种固相同时析出?

四、计算题。(1 小题 6 分, 2、3 小题各 12 分, 共 30 分)

1、在一定压力 p 和温度 298.2K 的条件下, $1\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧时所做的功是多少? 设体系中气体服从理想气体行为。

2、 101325Pa 下将一盛有 100°C 、 1mol 的密闭玻璃球放在 100dm^3 的容器中, 整个容器放在 100°C 的恒温槽内。将玻璃小球击破, 水即发生气化 (设蒸气为理想气体), 计算该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , 和 ΔG 。已知 100°C 水的气化热为 $40.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3、已知甲苯的摩尔质量为 $92 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点为 383.15K , 平均摩尔气化焓为

$33.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；苯的摩尔质量为 $78 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，沸点为 353.15K ，平均摩尔气化焓为 $30.03\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。有一含苯 100g 和甲苯 200g 的理想液态混合物，在 373.15K , 101.325kPa 下达气液平衡。求

- (1) 373.15K 时苯和甲苯的饱和蒸气压；
- (2) 平衡时液相和气相的组成；
- (3) 由两组分物质形成该理想液态混合物时的混合焓和混合熵。

考试点
kaoshidian.com

试卷 B 参考答案

一、判断题。每小题 1 分，共 10 分。

1. × 2. √ 3. × 4. × 5. √ 6. × 7. √ 8. √ 9. × 10. √

二、选择题。每小题 3 分，共 45 分)

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

三、填空题：每小题 3 分，共 15 分。

1、88.561

2、 G_B (或者 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}$)

3、 K_1/K_2

4、2, 2, 2

5、2

四、计算题：(1 小题 6 分，2、3 小题各 12 分，共 30 分)。

1、

解：反应方程



这是等温、等压下的化学反应：

(2 分)

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p} = \frac{3RT}{p} \quad V_2 = \frac{n_2 RT}{p} = \frac{2RT}{p} \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = -p \left(\frac{2RT}{p} - \frac{3RT}{p} \right) = -(2-3) \times RT \quad (1 \text{ 分})$$

$$= RT = 8.314 \times 298.2 = 2479 \text{ J}$$

2、

解：首先判断水是否全部气化，在 101325Pa 下，1mol 水全部气化应占体积：

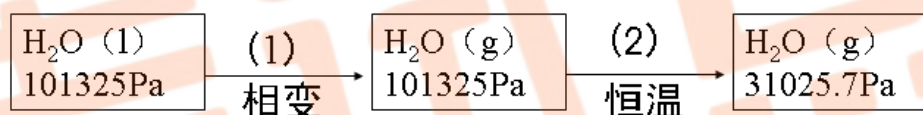
$$V = \frac{8.315 \times 373.15}{101325} \text{ m}^3 = 30.62 \text{ dm}^3$$

或在恒容下，1mol 水全部气化后的压力：

$$p = \frac{8.315 \times 373.15}{100 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 31025.7 \text{ Pa} \quad (2 \text{ 分})$$

体积和压力均小于始态，表明能全部气化，末态压力应为 31025.7Pa

选择整个容器为系统，设计下过程



理想气体恒温过程 $\Delta H_2=0$, $\Delta U_2=0$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_1 = 40.59 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta(pV) = \Delta H_1 - RT = 37.47 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

因对整个容器系统 $\Delta V=0$ ，故 $W=0$ ， $Q = \Delta U = 37.47 \text{ kJ}$ (2 分)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta H_1/T - nR \ln(p_2/p_1) = 118.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 37.47 \text{ kJ} - 118.60 \times 373.15 \text{ J} = -6.771 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 40.59 \text{ kJ} - 118.60 \times 373.15 \text{ J} = -3.672 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

3、

(2 分)

(1 分)

解: (1) 求 $p^*(\text{苯})$ 和 $p^*(\text{甲苯})$, 可由克-克方程:

$$\ln \frac{p_2^*}{p_1^*} = \frac{\Delta H_m(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

得 $\ln \frac{p^*(\text{苯})}{101.325 \text{ kPa}} = \frac{30.03 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (373.15 \text{ K} - 353.15 \text{ K})}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 353.15 \text{ K} \times 373.15 \text{ K}} = 0.5482$

$$p^*(\text{苯}) = 175.30 \text{ kPa}$$

同理 $\ln \frac{p^*(\text{甲苯})}{101.325 \text{ kPa}} = \frac{33.874 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (373.15 \text{ K} - 383.15 \text{ K})}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 383.15 \text{ K} \times 373.15 \text{ K}} = -0.2850$

$$p^*(\text{甲苯}) = 76.20 \text{ kPa}$$

(2) 液相组成及气相组成可由拉乌尔定律求得:

$$p(\text{总}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯}) + p^*(\text{甲苯})\{1 - x(\text{苯})\}$$

$$x(\text{苯}) = \{p(\text{总}) - p^*(\text{甲苯})\} / \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}$$

$$= (101.325 - 76.20) \text{ kPa} / (175.30 - 76.20) \text{ kPa}$$

$$= 0.2535$$

$$x(\text{甲苯}) = 1 - x(\text{苯}) = 1 - 0.2535 = 0.7465$$

(2 分)

$$y(\text{苯}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯}) / p(\text{总}) = 175.30 \text{ kPa} \times 0.2535 / 101.325 \text{ kPa} = 0.4386$$

(2 分)

$$y(\text{甲苯}) = 1 - y(\text{苯}) = 1 - 0.4386 = 0.5614$$

$$(3) \rightarrow \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$n(\text{苯}) = 100 \text{ g} / (78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.282 \text{ mol}$$

$$n(\text{甲苯}) = 200 \text{ g} / (92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.174 \text{ mol}$$

(2 分)

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B = -R [n(\text{苯}) \ln x(\text{苯}) + n(\text{甲苯}) \ln x(\text{甲苯})]$$

$$= -8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1.282 \times \ln 0.2535 + 2.174 \times \ln 0.7465) \text{ mol}$$

$$= 19.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2 分)