

### 选择题

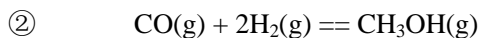
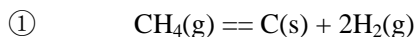
- 若气体能借增大压力而被液化，则其对比温度  $T_r$  必为：( 4 )。
  - (1) 任意值；
  - (2)  $T_r = 1$ ；
  - (3)  $T_r \geq 1$ ；
  - (4)  $T_r \leq 1$ 。
- 理想气体的液化行为是：( 1 )。
  - (1) 不能液化；
  - (2) 低温高压下才能液化；
  - (3) 低温下能液化；
  - (4) 高压下能液化。
- 下列说法中( 3 )是不正确的。
  - (1) 等焓过程即系统的焓不发生变化的过程；
  - (2) 焓是系统状态的单值函数；
  - (3) 气体的焓只与温度有关，而与压力和体积无关；
  - (4)  $N$  种理想气体混合物的焓等于混合物中各气体的焓之和。
- 在 298 K 时，A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解，遵守亨利定律，亨利常数分别为  $k_{x,A}$  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，在一定的该溶剂中所溶解的物质的量是：( )。
  - (1) A 的物质的量大于 B 的物质的量；
  - (2) A 的物质的量小于 B 的物质的量；
  - (3) A 的物质的量等于 B 的物质的量；
  - (4) A 的物质的量与 B 的物质的量无法比较。
- 一封闭绝热钢罐内发生爆炸反应，自反应开始至爆炸前瞬间钢罐内物质热力学能变化  $\Delta U$ ：( 3 )。
  - (1)  $< 0$ ；
  - (2)  $> 0$ ；
  - (3)  $= 0$ ；
  - (4) 不能确定。
- 将固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  放入真空容器中，等温在 400 K， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  按下式分解并达到平衡：  

$$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
 系统的组分数  $C$  和自由度  $f$  为：( 3 )。
  - (1)  $C = 2$ ， $f = 1$ ；
  - (2)  $C = 2$ ， $f = 2$ ；
  - (3)  $C = 1$ ， $f = 0$ ；
  - (4)  $C = 3$ ， $f = 2$ 。
- $\text{H}_2(\text{g})$  与  $\text{O}_2(\text{g})$  的反应化学计量方程式写成如下：
 
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (1)$$

$$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (2)$$
 它们的标准平衡常数和标准摩尔反应吉布斯函数分别为  $K^\ominus(1)$ ， $K^\ominus(2)$  及  $\Delta_r G_m^\ominus(1)$ ， $\Delta_r G_m^\ominus(2)$ ，那么它们之间存在有：( )。
  - (1)  $K^\ominus(1) = K^\ominus(2)$ ， $\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(2)$ ；
  - (2)  $K^\ominus(1) = K^\ominus(2)$ ， $\Delta_r G_m^\ominus(1) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m^\ominus(2)$ ；
  - (3)  $K^\ominus(1) = \frac{1}{2} K^\ominus(2)$ ， $2\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(2)$ ；

$$(4) K^{\ominus}(1) = [K^{\ominus}(2)]^{1/2}, \Delta_r G_m^{\ominus}(1) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m^{\ominus}(2)。$$

7. 已知等温反应



若提高系统总压力，则平衡移动方向为（ 1 ）。

(1) ①向左，②向右；

(2) ①向右，②向左；

(3) ①和②都向右。

8. 某坚固容器容积  $100 \text{ dm}^3$ ，于  $25^\circ\text{C}$ ， $101.3 \text{ kPa}$  下发生剧烈化学反应，容器内压力、温度分别升至  $5066 \text{ kPa}$  和  $1000^\circ\text{C}$ 。数日后，温度、压力降至初态（ $25^\circ\text{C}$  和  $101.3 \text{ kPa}$ ），则下列说法中正确的为：（ 4 ）。

(1) 该过程  $\Delta U = 0$ ， $\Delta H = 0$

(2) 该过程  $\Delta H = 0$ ， $W \neq 0$

(3) 该过程  $\Delta U = 0$ ， $Q \neq 0$

(4) 该过程  $W = 0$ ， $Q \neq 0$

9. 理想气体与温度为  $T$  的热源相接触，作等温膨胀吸热  $Q$ ，而所作的功是变到相同终态的最大功的 20%，则系统的熵变为（ 1 ）。

(选填 (1)  $\Delta S = \frac{5Q}{T}$ ； (2)  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ ； (3)  $\Delta S = \frac{Q}{5T}$ ； (4)  $\Delta S = -\frac{Q}{T}$ )

10. 某气相反应，除温度以外其他条件相同时， $T_1$  下的平衡反应进度比  $T_2$  ( $T_2 = 2T_1$ ) 下的大一倍；除压力以外其他条件相同时，总压力  $p_1$  下的平衡反应进度比  $p_2$  ( $p_2 > p_1$ ) 下的小。该反应的特征是（ 2 ）。

(1) 吸热反应，体积增大；

(2) 放热反应，体积减小；

(3) 放热反应，体积增大；

(4) 吸热反应，体积减小；

(5) 平衡常数与温度成反比，体积减小。

11. 实际气体处于下列哪种情况时，其行为与理想气体相近。（ 2 ）

(1) 高温高压；(2) 高温低压；(3) 低温高压；(4) 低温低压；

12.  $1 \text{ mol}$  理想气体经一等温可逆压缩过程，则：（ 3 ）。

(1)  $\Delta G > \Delta A$ ； (2)  $\Delta G < \Delta A$ ； (3)  $\Delta G = \Delta A$ ； (4)  $\Delta G$  与  $\Delta A$  无法比较。

13. 对于化学反应进度，下面的表述中不正确的是：（ 2 ）。

(1) 化学反应进度随着反应的进行而变化，其值越大，反应完成的程度越大；

(2) 化学反应进度与化学方程式的写法无关；

(3) 化学反应进度与所选择表示反应进度的特殊反应物或产物无关；

(4) 反应进度之值只能为正，单位是  $\text{mol}$ 。

14. 已知  $100^\circ\text{C}$  时，液体A和液体B的蒸气压分别为  $133.32 \text{ kPa}$  和  $666.61 \text{ kPa}$ ，设组分A和B构成理想液态混合物，则当液态混合物中  $x_A$  为  $0.500$  时，平衡气相中组分A的摩尔分数为：（ 2 ）。

(1)  $0.5000$ ；(2)  $0.1667$ ；(3)  $0.3333$ 。

15. 反应  $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Fe(s)}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为正,  $\Delta_r S_m^\ominus$  为正(假定  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  与温度无关), 下列说法中正确的是: ( 2 )。

- (1) 低温下自发过程, 高温下非自发过程;
- (2) 高温下自发过程, 低温下非自发过程;
- (3) 任何温度下均为非自发过程;
- (4) 任何温度下均为自发过程。

16.  $100^\circ\text{C}$ ,  $101\,325\text{ Pa}$  的液态  $\text{H}_2\text{O}$  的化学势为  $\mu^l$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $101\,325\text{ Pa}$  的气态  $\text{H}_2\text{O}$  的化学势为  $\mu^g$ , 二者的关系是: ( 3 )。

- (1)  $\mu^l > \mu^g$  ;
- (2)  $\mu^l < \mu^g$  ;
- (3)  $\mu^l = \mu^g$  。

17. 形成理想液态混合物过程的混合性质是: ( 1 )。

- (1)  $\Delta_{\text{mix}} V=0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} H=0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} S>0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} G<0$  ;
- (2)  $\Delta_{\text{mix}} V>0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} H<0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} S=0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} G=0$  ;
- (3)  $\Delta_{\text{mix}} V>0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} H>0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} S<0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} G>0$  ;
- (4)  $\Delta_{\text{mix}} V<0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} H<0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} S=0$  ,  $\Delta_{\text{mix}} G=0$  。

18. 乙醇比水易挥发, 如将少量乙醇溶于水中形成稀溶液, 下列说法中正确的是: ( 3 )。

- (1) 溶液的饱和蒸气压必低于同温度下纯水的饱和蒸气压;
- (2) 溶液的沸点高于相同压力下纯水的沸点;
- (3) 溶液的沸点必定低于相同压力下纯水的沸点。

19. 组分 A(高沸点)与组分 B(低沸点)形成完全互溶的二组分系统, 在一定温度下, 向纯 B 中加入少量的 A, 系统蒸气压力增大, 则此系统为: ( 3 )。

- (1) 有最高恒沸点的系统;
- (2) 不具有恒沸点的系统;
- (3) 具有最低恒沸点的系统。

20. 在一定温度范围内, 某化学反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而变, 故此化学反应在该温度内的  $\Delta_r S_m^\ominus$  随温度而 ( 3 )。

- (1) 增大; (2) 减小; (3) 不变; (4) 无法确定。

21. 理想气体状态方程式实际上概括了三个实验定律, 它们是: ( 2 )。

- (1) 玻意耳定律, 分压定律和分体积定律;
- (2) 玻意耳定律, 盖·吕萨克定律和阿伏伽德罗定律;
- (3) 玻意耳定律, 盖·吕萨克定律和分压定律;
- (4) 玻意耳定律, 分体积定律和阿伏伽德罗定律。

22 从热力学四个基本关系式可导出  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V =$  ( 2 )

- (1)  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$  ;
- (2)  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$  ;
- (3)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  ;
- (4)  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$  。

23. 1 mol 某理想气体, 与温度恒定为 400 K 的热源相接触进行恒温膨胀时吸热 40kJ, 而所作的体积功仅为变到相同终态最大体积功的 20 % , 则系统的熵变 $\Delta S$ 为 ( 3 )。  
(选填 (1)  $-100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ; (2)  $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ; (3)  $500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ; (4)  $20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

24. 某反应 $\text{A(s)} \rightleftharpoons \text{Y(g)} + \text{Z(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度的关系为 $\Delta_r G_m^\ominus = (-45\,000 + 110\, T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在标准压力下, 要防止该反应发生, 温度必须: (3)。  
(1) 高于  $136\, ^\circ\text{C}$  ;  
(2) 低于  $184\, ^\circ\text{C}$  ;  
(3) 高于  $184\, ^\circ\text{C}$  ;  
(4) 低于  $136\, ^\circ\text{C}$  ;  
(5) 高于  $136\, ^\circ\text{C}$  而低于  $184\, ^\circ\text{C}$ 。

### 问答题

1.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的高温分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$

(1) 由相律证明我们可以把 $\text{CaCO}_3$ 在保持固定压力的 $\text{CO}_2$ 气流中加热到相当的温度而不使 $\text{CaCO}_3$ 分解;

(2) 证明当 $\text{CaCO}_3$ 与 $\text{CaO}$ 的混合物与一定压力的 $\text{CO}_2$ 放在一起时, 平衡温度也是一定的。  
解: (1)  $C=2$ ,  $R=0$ ,  $R'=0$ ,  $\phi=2$ ,  $f=2-2+1=1$ , 压力固定, 系统尚有一个条件自由度, 此即为温度。

(2)  $S=3$ ,  $R=1$ ,  $R'=0$ , 所以  $C=2$ ,  $\phi=3$ ,  $f=C-\phi+1=2-3+1=0$ , 即压力固定, 温度也是固定的。

2. 在同样温度下, 乙烯 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$ , 标准摩尔燃烧焓为 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$ ; 丙烯 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g})$ , 标准摩尔燃烧焓为 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g})$ 。写出这四个量之间的等式关系。

解:  $3\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) + 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) + 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g})$

3. 今有A, B 两个吸热反应, 其标准平衡常数分别为 $K^\ominus(\text{A})$ 和 $K^\ominus(\text{B})$ , 反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{A}) > \Delta_r H_m^\ominus(\text{B})$ , 则温度升高 10 K 时, 哪一个的标准平衡常数变化较大, 为什么?

答:  $K^\ominus(\text{A})$ 变化较大。

因 $\text{d} \ln K^\ominus / \text{d} T = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$  越大,  $K^\ominus$  随 $T$  变化越大,

今 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 故 $\text{d} \ln K^\ominus / \text{d} T > 0$ 。

又因 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{A}) > \Delta_r H_m^\ominus(\text{B})$ , 故 $K^\ominus(\text{A})$ 比 $K^\ominus(\text{B})$ 变化大。

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

解: 需要知道  $25\, ^\circ\text{C}$  下 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$ , 即 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 以及C(石墨)的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨})$ , 即 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})$ 。

### 是非填空题:

1. 不同物质在它们相同的对应状态下, 具有相同的压缩性, 即具有相同的压缩因子  $Z$ 。对吗? ( T )。

2. 等温等压且不涉及非体积功条件下, 一切吸热且熵减小的反应, 均不能自动发生。是不是? ( T )

3. 绝热不可逆膨胀过程中 $\Delta S > 0$ , 则其相反的过程即绝热不可逆压缩过程中 $\Delta S < 0$ 。是不是? ( F )

3.组成可变的均相系统的热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1} \mu_B dn_B$ ，既适用于封闭系统也适用于敞开系统。是不是？（ T ）

4.理想液态混合物的微观特征是：

- (1) 组分间的分子力：  $f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}$ ；  
(2) 组分的分子体积：  $V(\text{A 分子}) = V(\text{B 分子})$

5.Cd(s)的蒸气压与温度的关系为：

$$\lg(p/\text{Pa}) = \frac{5693 \text{ K}}{T} - 6.439$$

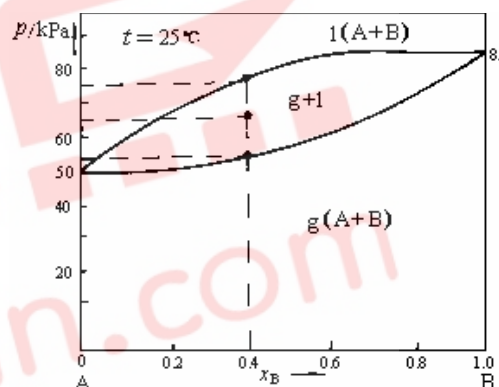
Cd(l)的蒸气压与温度的关系为：

$$\lg(p/\text{Pa}) = \frac{5218 \text{ K}}{T} - 5.772$$

则Cd的三相点温度为 712.2 K，蒸气压为 35.8 Pa。

6.图为A，B二组分气液平衡的压力-组成图。假定溶液的浓度为  $x_B=0.4$ ，则该溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的饱和蒸气压为：  
( 1 )。

- (1) 75kPa;  
(2) 65kPa;  
(3) 55kPa。



7. 范德华方程中的常数  $a$  是度量 分子间吸引力大小 的特征参数，常数  $b$  是度量 分子本身大小 的特征参数。

8 不同物质在它们相同的对应状态下，具有相同的压缩性，即具有相同的压缩因子  $Z$ 。对吗？（ T ）。

9.一般有机物可以用水蒸气蒸馏法提纯，当有机物的 饱和蒸气 和 摩尔质量 越大时，提纯一定质量有机物需用的水蒸气量越少，能量越节省。

10 当一个化学反应处于平衡状态时，反应的标准摩尔吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 。是不是？（ ）

11 一系统经过一个不可逆循环后，环境的熵变 > 0，系统的熵变 = 0。  
(选填 < , = , >)

12.在 101 325 Pa 下， $-5^\circ\text{C}$  过冷水的化学势 >  $-5^\circ\text{C}$  冰的化学势。(选填 > , = , <=)。

13 隔离系统是与环境 无 能量交换及 无 物质交换的体系；



封闭系统是与环境\_\_\_有\_\_\_能量交换及\_\_\_无\_\_\_物质交换的体系；

开放系统是与环境\_\_\_有\_\_\_能量交换及\_\_\_有\_\_\_物质交换的体系。

(选填：有或无)

14. 实际气体分子间的吸引力使压缩因子\_\_\_减小\_\_\_，分子本身的体积使压缩因子\_\_\_增大\_\_\_。(选填增大，减小或不变)

15  $\Delta A_m = \Delta G_m$ ，此等式对任何 1 mol 气体皆成立的条件是\_\_\_ $\Delta(pV_m) = 0$ \_\_\_的过程。

16. 某气相反应  $A \rightleftharpoons Y + Z$  是吸热反应，在 25 °C 时其标准平衡常数  $K^\ominus = 1$ ，则 25 °C 时反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  \_\_\_>\_\_\_ 0，此反应在 40 °C 时的  $K^\ominus$  \_\_\_>\_\_\_ 25 °C 时的  $K^\ominus$ 。(选填 > , =, <)

17. 已知一定温度下 A(g), B(g), C(g) 三种微溶气体溶于某液体时的亨利常数  $k_{B,B}$  分别为  $50.0 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1.50 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $160 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则当三种气体在该液体中的质量摩尔浓度  $b_B$  相同时，它们的平衡气相分压:  $p_A, p_B, p_C$  的大小顺序为\_\_\_ $P_A > P_B > P_C$ \_\_\_。

18. 将  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  放在一个抽空的容器内,使之分解得到  $\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  并达到平衡,则此系统的组分数(独立) = \_\_\_2\_\_\_; 自由度 = \_\_\_1\_\_\_。

19. 系统从同一始态出发,经绝热不可逆到达的终态,若经绝热可逆过程,则一定达不到此状态。是不是? ( T )

20. 一定量的  $\text{N}_2$  气在恒定的温度下增大压力, 则其吉布斯函数\_\_\_增大\_\_\_。  
(选填增大、不变, 减小)

21. 丙三醇(A)-间甲苯胺(B)可形成部分互溶二组分系统, 相图如图所示:

(1) 将 30 g 丙三醇和 70 g 间甲苯胺在 20 °C 时混合, 系统为\_\_\_单相\_\_\_相;

(2) 把上述混合液加热至 60 °C, 可建立\_\_\_两相\_\_\_相平衡, 各相质量分别为\_\_\_和\_\_\_; 各相组成分别为\_\_\_和\_\_\_;

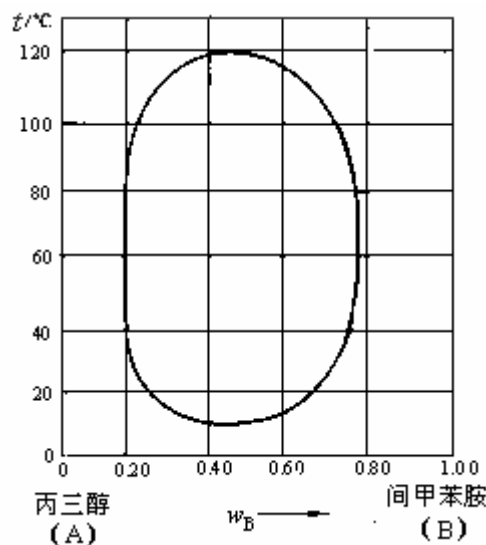
(3) 将系统温度继续升至 120 °C, 系统又为\_\_\_单相\_\_\_相, 相组成为\_\_\_。

解: (1) 1

(2) 2  $l_1, w(\text{B})=0.20$   $l_2, w(\text{B})=0.76$

$m(l_1)=10.7 \text{ g}$   $m(l_2)=89.3 \text{ g}$

(3) 1  $w(\text{B})=0.70$



### 一、计算题

1 在体积恒定为  $20 \text{ dm}^3$  的密闭容器中有  $2 \text{ mol H}_2\text{O}$  处于平衡状态, 始态温度为  $80^\circ\text{C}$ 。将此系统从  $80^\circ\text{C}$  加热到  $100^\circ\text{C}$  的平衡态, 求过程中水的蒸发量。(已知  $80^\circ\text{C}$  和  $100^\circ\text{C}$  下水的饱和蒸气压分别为  $47.343 \text{ kPa}$  和  $101.325 \text{ kPa}$ 。水蒸气按理想气体处理。)

解:  $n = pV / RT$

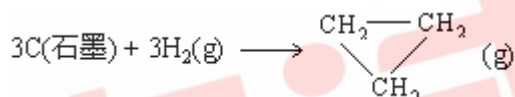
$$\begin{aligned}\Delta n &= V / R (p_2 / T_2 - p_1 / T_1) \\ &= [(20 \times 10^{-3} / 8.314) \times (101325 / 373.15 - 47343 / 353.15)] \text{ mol} \\ &= 0.331 \text{ mol}\end{aligned}$$

2. 已知某些物质的标准摩尔燃烧焓与标准摩尔生成焓的数据列于下表:

物 质	$\Delta_c H_m^\ominus (298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus (298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	-285.84	0
$\text{C}(\text{石墨})$	-393.51	0
$(\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 环丙烷, g})$	-2091.68	—
$(\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 丙烯, g})$	—	20.40

计算由环丙烷(g)异构化制丙烯(g)时在  $298 \text{ K}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解: 先求  $\Delta_f H_m^\ominus$  (环丙烷,  $298 \text{ K}$ ):



$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus (\text{环丙烷}, 298 \text{ K}) &= [-3\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}, \text{石墨}, 298 \text{ K}) - 3\Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) \\ &\quad + \Delta_c H_m^\ominus (\text{环丙烷}, 298 \text{ K})] \\ &= 53.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{则 } \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) &= -\Delta_f H_m^\ominus (\text{环丙烷}, \text{g}, 298 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{丙烯}, \text{g}, 298 \text{ K}) \\ &= -33.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

3. 从理论上计算,  $1 \text{ dm}^3$  汽油在气缸中燃烧能作多少功? 设气缸的温度  $T_1 = 2200 \text{ K}$ , 排气的温度  $T_2 = 1200 \text{ K}$ 。汽油的体积质量(密度)是  $0.80 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 汽油的燃烧焓为  $46.86 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解: 因  $\eta = \frac{-W}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$\begin{aligned}W &= -Q \frac{T_1 - T_2}{T_1} = -46.86 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 0.80 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 \times \frac{2200 \text{ K} - 1200 \text{ K}}{2200 \text{ K}} \\ &= -17.04 \text{ kJ}\end{aligned}$$

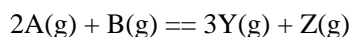
4. 由氯仿(A)、丙酮(B)组成的真实液态混合物,  $x_A = 0.713$  时, 在  $28.15^\circ\text{C}$  时的饱和蒸气总压力为  $29390 \text{ Pa}$ , 丙酮在气相的组成  $y_B = 0.8180$ 。已知纯氯仿在同一温度下的蒸气压为  $29564 \text{ Pa}$ , 若以同温同压下的纯氯仿为标准态, 计算该真实液态混合物中活度因子(系数)及活度。设蒸气可视为理想气体。

解: 对真实液态混合物, 若蒸气视为理想气体, 则可计算任意组分的活度及活度因子(系数)。

$$\text{即 } f_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A} = \frac{py_A}{p_A^* x_A} = \frac{29390 \text{ Pa} \times (1 - 0.818)}{29564 \text{ Pa} \times 0.713} = 0.254$$

$$a_A = f_A x_A = 0.254 \times 0.713 = 0.181$$

5. 今有理想气体化学反应如下 :



其反应的标准摩尔焓  $\Delta_r H_m^\ominus = -6.960 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且  $\sum \nu_B C_{p,m} = 0$

若在 25 °C 下, 将 1 mol A(g), 2 mol B(g), 1 mol Y(g) 混合进行反应, 达平衡后气体混合物中有 0.3 mol Z(g), 系统总压力为 101 325 Pa。

求在 100 °C 下, 总压力为多大时, 才能将 2 mol A(g) 与 1 mol B(g) 混合反应, 而且达平衡时气相中 Z(g) 的物质的量为 0.5 mol。( $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ )

解:

	2A(g)	+	B(g)	==	3Y(g)	+	Z(g)
开始时 n/mol	1		2		1		0
平衡时 n/mol	1-0.6		2-0.3		1-0.9		0.3

$\sum n_B = 2.5 \text{ mol}$

$$K^\ominus (25^\circ \text{C}) = \frac{\left(\frac{0.3}{2.5}\right) \left(\frac{0.1}{2.5}\right)^3}{\left(\frac{0.4}{2.5}\right)^2 \left(\frac{1.7}{2.5}\right)} \left(\frac{101325}{100000}\right) = 4.46 \times 10^{-4}$$

求 100 °C 的  $K^\ominus (100^\circ \text{C})$ , 利用下式

$$\ln [K_2^\ominus / K_1^\ominus] = - \Delta_r H_m^\ominus / R \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

得  $K^\ominus (100^\circ \text{C}) = 0.000254$

	2A(g)	+	B(g)	==	3C(g)	+	D(g)
开始时 n/mol	2		1		0		0
平衡时 n/mol	2-1		1-0.5		1.5		0.5

$$K^\ominus (100^\circ \text{C}) = \frac{\left(\frac{0.5}{3.5}\right) \left(\frac{1.5}{3.5}\right)^3}{\left(\frac{0.5}{3.5}\right) \left(\frac{1}{3.5}\right)^2} \left[ \frac{p(\text{总}) / \text{Pa}}{100000 \text{ Pa}} \right]$$

$$p(\text{总}) = 26.34 \text{ Pa}$$

6. 反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow (\text{NH}_3)_2\text{CO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  已知

物 质	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$(\text{NH}_3)_2\text{CO}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{B}, 298 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393.51	-46.19	-333.17	-285.85
$S_m^\ominus (\text{B}, 298 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213.64	192.51	104.60	69.96

(1) 在 25 °C, 标准状态下反应能否自发进行?

(2) 设  $\Delta_f S_m^\ominus$  与  $\Delta_f H_m^\ominus$  均与  $T$  无关, 估算反应在标准状态下能自发进行的最高温度。

解: (1)  $\Delta_r G_m^\ominus (298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) - 298 \text{ K} \Delta_r S_m^\ominus (298 \text{ K})$



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= [(-333.17 - 285.85) + (393.51 + 2 \times 46.19)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad - 298.15 \times [(104.60 + 69.96) - (213.64 + 2 \times 192.51)] \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= [-133.13 - 298.15 \times (-0.4241)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -6.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在标准状态,用  $\Delta_r G_m = \Delta_r G^\ominus \leq 0$  自发平衡 作判据。故在标准状态下, 25 °C 反应能自发进行。

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T)$$

因为  $\Delta_r H_m^\ominus(T) < 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T) < 0$ , 故  $T$  升高,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  由负向正方向变化, 当  $\Delta_r G_m^\ominus(T) > 0$  时, 反应不能自发进行。

$$\text{故 } T < [\Delta_r H_m^\ominus(T) / \Delta_r S_m^\ominus(T)] = \frac{-133130}{-424.1} \text{ K} = 313.9 \text{ K} \quad \text{即 } T < 313.9 \text{ K}$$

7. 298 K, 2 mol  $\text{H}_2$  的体积为  $0.015 \text{ m}^3$ , 若:

(1) 在等温下, 反抗外压力  $p(\text{外}) = 0.1 \text{ MPa}$  膨胀到体积为  $0.050 \text{ m}^3$ ;

(2) 等温下可逆膨胀到  $0.050 \text{ m}^3$ ;

求上述两种膨胀过程的体积功。

$$\text{解: (1) } W = -p(\text{外})\Delta V = -0.1 \text{ MPa} \times (0.050 - 0.015) \text{ m}^3 = -3500 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}(2) W &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(0.050 / 0.015) \\ &= -5966 \text{ J}\end{aligned}$$

8. 413.15 K 时纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  和纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  的蒸气压分别为 125.238 kPa 和 66.104 kPa, 假定两液体形成理想液态混合物。若有该混合物在 413.15 K, 101.325 kPa 下沸腾, 试求该液态混合物的组成及液面上的蒸气组成。

解:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  以 A 表示,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  以 B 表示

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$$

$$x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{(101.325 - 125.238) \text{ kPa}}{(66.104 - 125.238) \text{ kPa}} = 0.404$$

$$x_A = 1 - x_B = 0.596$$

$$p \cdot y_A = p_A^* x_A$$

$$y_A = p_A^* x_A / p = 125.238 \times 0.596 / 101.325 = 0.737$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.263$$

9. 樟脑的熔点是  $178.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $k_f = 40 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$  (这个数很大, 因此用樟脑作溶剂来测溶质的摩尔质量, 通常只需几毫克的溶质就够了)。今有 7.900 mg 酚酞和 129.2 mg 樟脑的混合物, 测得该溶液的凝固点比樟脑低  $8.00 \text{ }^\circ\text{C}$ 。求酚酞的摩尔质量。

$$\text{解: } M_B = \frac{k_f m_B}{\Delta T_f m_A}$$

$$= \frac{40 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 7.9 \times 10^{-6} \text{ kg}}{8.00 \text{ K} \times 129.2 \times 10^{-6} \text{ kg}}$$

$$= 0.306 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

五. 证明题。

1. 证明:  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

解: 将热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

等温下两边同除  $dp$  得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$