

郑州大学化学院 2011 级《物理化学》期中试题

题号	一	二	三	四	五	六	七	总分
分数								

合分人：_____ 复查人：_____

分数	评卷人

一、选择题：（每题 2 分，共 30 分）

- 一定量的理想气体从同一始态出发，分别经 (1) 等温压缩，(2) 绝热压缩到具有相同压力的终态，以 H_1 , H_2 分别表示两个终态的焓值，则有： (C)
 - $H_1 > H_2$
 - $H_1 = H_2$
 - $H_1 < H_2$
 - $H_1 \neq H_2$
- 下列的过程可应用公式 $\Delta H = Q$ 进行计算的是： (C)
 - 不做非体积功，终态压力相同但中间压力有变化的过程
 - 不做非体积功，一直保持体积不变的过程
 - 273.15 K, p^θ 下液态水结成冰的过程
 - 恒容下加热实际气体
- 非理想气体进行绝热自由膨胀时，下述答案中哪一个错误？ (D)
 - $Q=0$
 - $W=0$
 - $\Delta U=0$
 - $\Delta H=0$
- 下述说法哪一种不正确？ (B)
 - 理想气体经绝热自由膨胀后，其内能变化为零
 - 非理想气体经绝热自由膨胀后，其内能变化不一定为零
 - 非理想气体经绝热膨胀后，其温度一定降低
 - 非理想气体经一不可逆循环，其内能变化为零
- 石墨的燃烧热 (B)
 - 等于 CO 生成热
 - 等于 CO_2 生成热
 - 等于金刚石燃烧热
 - 等于零
- 下列诸过程可应用公式 $dU = (C_p - nR)dT$ 进行计算的是： (C)
 - 实际气体等压可逆冷却
 - 恒容搅拌某液体以升高温度
 - 理想气体绝热可逆膨胀
 - 量热弹中的燃烧过程
- 下述说法，何者正确？ (C)
 - 水的生成热即是氧气的燃烧热
 - 水蒸气的生成热即是氧气的燃烧热
 - 水的生成热即是氢气的燃烧热
 - 水蒸气的生成热即是氢气的燃烧热

8. 1 mol 373 K, p^θ 下的水经下列两个不同过程变成 373 K, p^θ 下的水气,
 (1) 等温等压可逆蒸发
 (2) 真空蒸发

这两个过程中功和热的关系为:

(B)

- (A) $W_1 > W_2$ $Q_1 > Q_2$ (B) $W_1 < W_2$ $Q_1 > Q_2$
 (C) $W_1 = W_2$ $Q_1 = Q_2$ (D) $W_1 > W_2$ $Q_1 < Q_2$

9. 某气体服从状态方程式 $pV_m = RT + bp$ (b 为大于零的常数), 若该气体经等温可逆膨胀, 其热力学能变化 (ΔU) 为: (C)

- (A) > 0 (B) < 0
 (C) $= 0$ (D) 不确定值

因为 $p = RT / (V_m - b)$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$= RT / (V_m - b) - RT / (V_m - b) = 0 \quad \text{故} \quad \Delta U = 0$$

10. 理想气体在等温条件下, 经恒外压压缩至稳定, 此变化中的体系熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为: (B)

- (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) $\Delta S_{\text{体}} < 0$, $\Delta S_{\text{环}} = 0$

变化前后理想气体的温度不变, 但体积减小, 所以 $\Delta S_{\text{体}} < 0$; 若把体系和环境加在一起看作一个新的孤立体系, 则经此变化后, 孤立体系经历的是不可逆变化, 所以 $\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$; 因此 $\Delta S_{\text{环}} > 0$ 。

11. 在一简单的(单组分, 单相, 各向同性)封闭体系中, 恒压只做膨胀功的条件下, 吉布斯自由能值随温度升高如何变化? (B) $(\partial G / \partial T)_p = -S < 0$

- (A) $(\partial G / \partial T)_p > 0$ (B) $(\partial G / \partial T)_p < 0$
 (C) $(\partial G / \partial T)_p = 0$ (D) 视具体体系而定

12. 1 mol 理想气体向真空膨胀, 若其体积增加到原来的 10 倍, 则体系、环境和孤立体系的熵变应分别为: (C)

- (A) $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0
 (B) $-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0
 (C) $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0 , $19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (D) 0 , 0 , 0

13. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性? (C)

因为不同热力学判据的应用条件如下: $\Delta U_{S, V}, W_f = 0$;

$$\Delta H_{S, p}, W_f = 0 \leq 0$$

$$\Delta G_{T, p}, W_f = 0 \leq 0; \quad \Delta S_{\text{隔离}} \geq 0 \quad \text{故只有 (C) 符合条件。}$$

- (A) ΔH (B) ΔG (C) ΔS (D) ΔU

14. 理想气体自状态 p_1, V_1, T 等温膨胀到 p_2, V_2, T , 此过程的 ΔF 与 ΔG 的关系是: (C)

- (A) $\Delta F > \Delta G$ (B) $\Delta F < \Delta G$ (C) $\Delta F = \Delta G$ (D) 无确定关系
15. 可逆热机的效率最高，因此由可逆热机带动的火车：(B)
- (A) 跑的最快； (B) 跑的最慢；
(C) 夏天跑的快； (D) 冬天跑的快。

二、判断题：10 分

分数	评卷人

- 从同一始态经不同的过程到达同一终态，则 Q 和 W 的值一般不同， $Q + W$ 的值一般也不相同。
第一个结论正确，第二个结论错。
- 在 101.325kPa、100℃ 下有 1mol 的水和水蒸气共存的系统，该系统的状态完全确定。
错，两个独立变数可确定系统的状态只对组成一定的均相封闭系统才成立。
- 因 $Q_p = \Delta H$ ， $Q_v = \Delta U$ ，所以 Q_p 与 Q_v 都是状态函数。
错， Q_v 、 Q_p 是状态变化的量、不是由状态决定的量。
- $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 的气体一定是理想气体。
错，该条件对服从 $pV_m = RT + bp$ 的气体也成立。
- 若一个过程是可逆过程，则该过程中的每一步都是可逆的。
正确
- 绝热可逆过程的 $\Delta S = 0$ ，绝热不可逆膨胀过程的 $\Delta S > 0$ 。
正确
- 平衡态熵最大。
错，要在隔离系统中平衡态的熵才最大。
- 过冷水结冰的过程是在恒温、恒压、不做其他功的条件下进行的，由基本方程可得 $dG = 0$ 。
错，不满足均相系统这一条件。
- 理想气体等温自由膨胀时，对环境没有做功，所以 $-pdV = 0$ ，此过程温度不变， $\Delta U = 0$ ，代入热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ ，因而可得 $dS = 0$ ，为恒熵过程。
错，不可逆过程中 $\delta W \neq -pdV$ 。
- 在等温、等压下，吉布斯函数变化大于零的化学变化都不能进行。
错，若有非体积功存在，则可能进行，如电解水。

三、填空题：20 分

分数	评卷人

- 在一绝热刚性容器中进行某一化学反应，该体系的内能变化为 0，焓变化为 $p_2V_2 - p_1V_1$ 。

2. 基尔霍夫定律的微分形式为：_____，当一个化学反应的_____等于零时，该反应的热效应就不受 T 的影响。此时基尔霍夫定律的定积分形式为：_____。

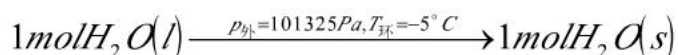
3. 理想气体节流膨胀（填“>”，“<”或“=”）

$$\Delta U \underline{\quad} 0; \quad \Delta H \underline{\quad} 0; \quad \Delta S \underline{\quad} 0; \quad \Delta F \underline{\quad} 0; \quad \Delta G \underline{\quad} 0$$

（答案：=, =, >, <, <）

4. 吉布斯自由能 G 的定义式为_____，吉布斯自由能 G 与亥姆霍兹自由能 A 之间的关系式是_____

5. 水的正常冰点为 0°C ，现有下列过程



$$-5^\circ\text{C}, 101325\text{Pa} \quad \quad \quad -5^\circ\text{C}, 101325\text{Pa}$$

$$\Delta U \underline{\quad} 0; \quad \Delta H \underline{\quad} 0; \quad \Delta S \underline{\quad} \Delta H/T; \quad \Delta F \underline{\quad} 0; \quad \Delta G \underline{\quad} 0; \quad \Delta S \underline{\quad} 0。$$

（填“>”，“<”或“=”）

（答案：<, <, =, >, =, <）

6. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了，他只模糊地记得是 $(\partial S/\partial X)_y = -nR/p$ ，按你的看法，这个公式的正确表达式中， X 应为 p ， y 应为 T 。

$$\text{因 } (\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p = -nR/p$$

四、(10 分)

分数	评卷人

1mol 单原子分子理想气体，始态为 202 650 Pa，11.2 dm³，经 $pT=\text{常数}$ 的可逆过程压缩到终态为 405 300 Pa，求：

(1) 终态的体积和温度；

(2) ΔU 和 ΔH ；

(3) 所作的功。

$$[\text{答}] \quad (1) \quad T_1=p_1V_1/(nR)=273 \text{ K}, \quad T_2=p_1T_1/p_2=136.5 \text{ K} \quad (1 \text{ 分})$$

$$V_2=nRT_2/p_2=2.8 \text{ dm}^3 \quad (1 \text{ 分})$$

$$(2) \quad \Delta U_m=C_{V,m}(T_2-T_1)=-1703 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta H_m=C_{p,m}(T_2-T_1)=-2839 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$(3) \quad W=\int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad dV=(2R/p) dT \quad (2 \text{ 分})$$

$$W=\int_{T_1}^{T_2} 2R dT=-2270 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

五、(10 分)

分数	评卷人

设有 300K 的 1 摩尔理想气体作定温膨胀, 起始压力为 $1.5 \times 10^6 \text{Pa}$, 终态体积为 10dm^3 。试计算此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。

解:

理想气体等温膨胀: $\Delta U = \Delta H = 0$

$$V_1 = nRT/p = (8.314 \times 300 / (1.5 \times 10^6)) = 1.663 \text{ dm}^3$$

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = 8.314 \ln(10/1.663) = 14.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S = -300 \times 14.9 = -4.47 \times 10^3 \text{ J}$$

六、(10 分)

分数	评卷人

反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g})$, 由 2mol A(g) 生成 1mol B(g) 的 $\Delta_r G_m^\theta$ 与温度 T 的关系为: $\Delta_r G_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4184400 - 41.84(T/\text{K}) \ln(T/\text{K}) + 502(T/\text{K})$
求此反应在 1000 K 时, 由 2mol A(g) 生成 1mol B(g) 的 $\Delta_r A_m^\theta$, 及 $\Delta_r H_m^\theta$ 。
可将 A 和 B 视为理想气体。

[答] 因为 $\Delta A = \Delta G - \Delta(pV)$ 等温等压下的化学反应:

$$\Delta(pV) = \sum_B \nu_B RT$$

$$\text{所以 } \Delta_r A_m^\theta = \Delta_r G_m^\theta - \sum_B \nu_B RT = -191.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -4184400 - 41.84T \ln T + 502T$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta}{T} = \frac{-4184400}{T} - 41.84 \ln T + 502$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G_m^\theta}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \frac{4184400}{T^2} - \frac{41.84}{T} = -\frac{-4184400 + 41.84T}{T^2} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = -4184400 + 41.84T = -4184400 + 41.84 \times 1000 = 4142560 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

七、(10 分)

分数	评卷人

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

证明:

$$U = f(T, V) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

在 U 不变下, 同除 dV :

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U \quad C_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$$

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

证明: $U = f(T, p)$, $\therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$

又 $\because dU = TdS - pdV$, $\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp = TdS - pdV$

在等温下: $dT = 0$, $\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp = TdS - pdV$

等温下两边同除以 dp : $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

又 $\because \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, $\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

(化学院 曾祥忠)