

试卷三(答案)

一、填空题。在题中“____”处填上答案。

1、解：增大

2、解： $H_B = U_B + pV_B$

3、解：1

4、解： $-\alpha_V V$

5、解：在 T, p^\ominus 下， $x_B=1$ 又遵守亨利定律的溶液中的溶质所处的状态（这是一种假想状态）。

6、解：3

二、选择题。在题后括号内，填上正确答案代号。

解：(2)

三、是非题。在题后括号内，正确的打“√”，错误的打“×”。

1、解：是 2、解：不是 3、解：不是

四、填空题。在题中“____”处填上答案。

解： $T_1 = p_1 V_1 / (nR)$

$$= (101 \times 10^3 \times 22.4 \times 10^{-3} / 8.314) \text{K} = 273 \text{K}$$

$$T_2 = p_2 V_2 / (nR) = (202 \times 10^3 \times 22.4 \times 10^{-3} / 8.314) \text{K} = 546 \text{K}$$

因过程B为绝热可逆过程，所以： $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$ ， $\gamma = 5/3 = 1.667$

$$V_3 = (p_3 V_3^{5/3} / p_2 V_2^{5/3})^{3/5} = 34.0 \text{ dm}^3, T_3 = (101 \times 10^3 \times 34.0 \times 10^{-3} / 8.314) \text{K} = 414 \text{K}$$

过程	过程性质	Q/J	W/J	$\Delta U/\text{J}$
A	等容	3405	0	3405
B		0	-1646	-1646
C	等压	-2931	1173	-1758
循环		473	-473	0

五、选择题。在题后括号内，填上正确答案代号。

1、解：(3) 2、解：(3) 3、解：(2) 4、解：(3) 5、解：(3) 6、解：(3) 7、解：(1)

8、解：(1)

(2)

(4)

(5)

9、解：(3)

六、计算题。请计算下列各题。

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

$$(2) W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(0.050 / 0.015)$$

$$= -5966 \text{ J}$$

七、计算题。请计算下列各题。

解：苯在液态混合物中的化学势为：

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(l, T, p) + RT \ln x_A;$$

$$\Delta G = \mu_A(\text{II}) - \mu_A(\text{I})$$

$$= RT \ln \left[\frac{x_A(\text{II})}{x_A(\text{I})} \right]$$

$$= [8.314 \times 298.2 \times \ln(0.6/0.8)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -713 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

八、计算题。请计算下列各题。

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

$$= [3 \times 226.7 + 3 \times (-1299.6) - (-3267.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 48.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

九、计算题。请计算下列各题。

解: $pV = (n + 0.01 \text{ mol}) RT$

$$n = pV / RT - 0.01 \text{ mol} = [50 \times 2 / (8.314 \times 283.15)] \text{ mol} - 0.01 \text{ mol}$$

$$= 0.03248 \text{ mol}$$

$$T = pV / nR = [50 \times 2 / (0.03248 \times 8.314)] \text{ K} = 370.3 \text{ K}$$

十、计算题。请计算下列各题。

解: 方法一: 分解压力作为一重要热力学概念, 表明金属与氧的亲和能力大小, 也表明金属氧化物的热稳定性的强弱。同温下, 分解压力越小, 金属氧化物热稳定性越好, 金属与氧的亲和能力越强, 故 Si(s)能将 FeO(s)还原而 Ni(s)则不能。

解: 方法二: 反应式 (1) $\text{NiO}(\text{s}) = \text{Ni}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $K_1^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2} = 1.1 \times 10^{-8}$

反应式 (2) $\text{FeO}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $K_2^\ominus = 1.8 \times 10^{-10}$

反应式 (3) $\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $K_3^\ominus = 1.3 \times 10^{-41}$

$$\Delta_r G_m^\ominus_{,1} = 152.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r G_m^\ominus_{,2} = 186.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus_{,3} = 782.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式(2) - 式(1) = 式(4) $\text{FeO}(\text{s}) + \text{Ni}(\text{s}) = \text{NiO}(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s})$

$$\Delta_r G_m^\ominus_{,4} = 337.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \Delta_r G_{m,4} >> 0 \text{ 故反应不可能进行。}$$

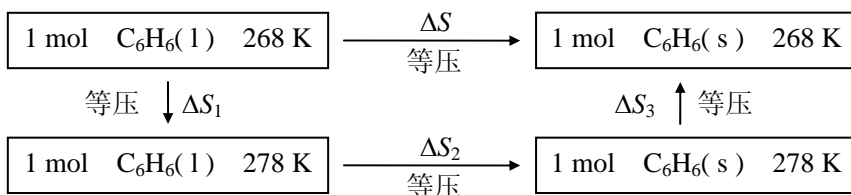
2 × 式(2) - 式(3) = 式(5) $2\text{FeO}(\text{s}) + \text{Si}(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s})$

$$\Delta_r G_m^\ominus_{,5} = -409.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \Delta_r G_{m,5} \ll 0$$

故反应式(5)可进行到底, Si(s)可还原 FeO(s)。

十一、计算题。请计算下列各题。

解: 判断过程能否实际发生须用隔离系统的熵变。首先计算系统的熵变:



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= \int_{268 \text{ K}}^{278 \text{ K}} n C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) \frac{dT}{T} + \frac{n \Delta_{\text{fus}} H_m}{T} + \int_{278 \text{ K}}^{268 \text{ K}} n C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned}
&= 1 \text{ mol} \times 126.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{278 \text{ K}}{268 \text{ K}} + \frac{1 \text{ mol} \times 9923 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{278 \text{ K}} \\
&\quad + 1 \text{ mol} \times 122.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \ln \frac{268 \text{ K}}{278 \text{ K}} \\
&= -35.54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

计算环境熵变 ΔS_{ex}

$$\Delta S_{\text{ex}} = -\frac{Q}{T_{\text{ex}}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= \int_{268 \text{ K}}^{278 \text{ K}} n C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ l}) dT + n \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} + \int_{278 \text{ K}}^{268 \text{ K}} n C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ s}) dT$$

$$= 1 \text{ mol} \times (126.9 - 122.7) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10 \text{ K} - 9923 \text{ J}$$

$$= -9881 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{ex}} = \frac{9881 \text{ J}}{268 \text{ K}} = 36.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{sy}} + \Delta S_{\text{ex}}$$

$$= -35.54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 36.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

因此，上述相变化有可能实际发生。