

物理化学 (B) 第二次习题

一、选择题

1, 298 K 时, 蔗糖水溶液与纯水达渗透平衡时, 整个体系的组分数、相数、自由度数为:

- (A) $C=2, \Phi=2, f^*=1$
 (B) $C=2, \Phi=2, f^*=2$
 (C) $C=2, \Phi=1, f^*=2$
 (D) $C=2, \Phi=1, f^*=3$

2, 对于理想溶液, 下列偏微商不为零的是: ()

- (A) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}G/T)/\partial T]_p$ (B) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}S)/\partial T]_p$
 (C) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}F)/\partial T]_p$ (D) $[\partial(\Delta_{\text{mix}}G)/\partial T]_p$

3, (1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和

- (2) 对于纯组分, 则化学势等于其 Gibbs 自由能
 (3) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Henry 定律
 (4) 理想溶液各组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律

上述诸说法正确的是: ()

- (A) (1), (2) (B) (2), (3) (C) (2), (4) (D) (3), (4)

4, 在 0.1 kg H₂O 中含 0.0045 kg 某纯非电解质的溶液, 于 272.685 K 时结冰, 该溶质的摩尔质量最接近于: ()

- (A) 0.135 kg·mol⁻¹ (B) 0.172 kg·mol⁻¹
 (C) 0.090 kg·mol⁻¹ (D) 0.180 kg·mol⁻¹

已知水的凝固点降低常数 K_f 为 1.86 K·mol⁻¹·kg。

5, 298 K 时, 纯水的蒸气压为 3167.7 Pa, 某溶液水的摩尔分数 $x_1=0.98$, 与溶液成平衡的气相中, 水的分压为 3066 Pa, 以 298 K, p^\ominus 为纯水的标准态, 则该溶液中水的活度系数为:

- (A) 大于 1 (B) 小于 1 (C) 等于 1 (D) 不确定

而且水对 Raoult 定律是: ()

- (A) 正偏差 (B) 负偏差 (C) 无偏差 (D) 不确定

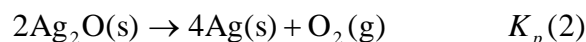
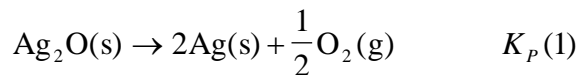
6, 在 300 K 时, 液体 A 和 B 部分互溶形成 α 和 β 两个平衡相, 在 α 相, A 的摩尔分数为 0.85, 纯 A 的饱和蒸气压是 22 kPa, 在 β 相中 B 的摩尔分数为 0.89, 将两层液相视为稀溶液, 则 A 的亨利常数为: ()

- (A) 25.88 kPa (B) 200 kPa (C) 170 kPa (D) 721.2 kPa

7, 下述体系中的组分 B, 选择假想标准态的是: ()

- (A) 理想溶液中的组分 B; (B) 理想混合气体中的组分 B
 (C) 非理想溶液中的溶剂; (D) 稀溶液中的溶质 B

8. Ag₂O 分解可用下面两个计量方程之一表示, 其相应的平衡常数也一并列出:



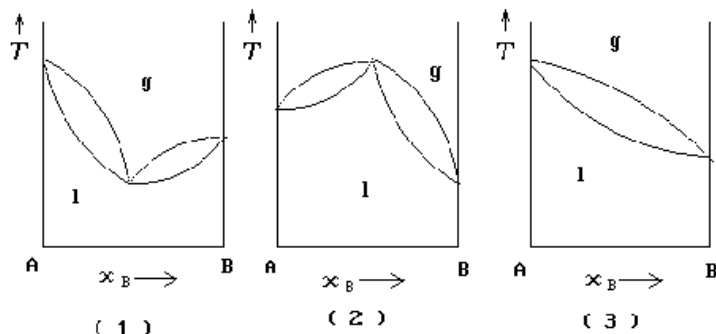
设气相为理想气体, 且已知反应是吸热的, 试判断下列结论哪个是正确的: ()

- (A) $K_p(2) = K_p^{1/2}(1)$ (B) $K_p(2) = K_p(1)$

- (C) $K_p(2)$ 随温度的升高而增大 (D) O₂ 气的平衡压力与计量方程的写法无关

9, PCl₅ 的分解反应是 PCl₅(g) = PCl₃(g) + Cl₂(g), 在 473 K 达到平衡时, PCl₅(g) 有 48.5%

分解，在 573 K 达到平衡时，有 97% 分解，则此反应为 ()
 (A) 放热反应 (B) 吸热反应 (C) 即不放热也不吸热 (D) 这两个温度下的平衡常数相等
 10, p^\ominus 时，A 液体与 B 液体在纯态时的饱和蒸气压分别为 40 kPa 和 46.65 kPa，在此压力下，A 和 B 形成完全互溶的二元溶液。在 $x_A=0.5$ 时，A 和 B 的平衡分压分别是 13.33 kPa 和 20 kPa，则此二元物系常压下的 $T-x$ 图为下列哪个图：



11, 根据理想稀溶液中溶质和溶剂的化学势公式：

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B, \quad \mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$$

下面叙述中不正确的是： ()

- (A) $\mu_A^*(T, p)$ 是纯溶剂在所处 T, p 时的化学势
- (B) $\mu_B^*(T, p)$ 是 $x_B=1$ ，且仍服从亨利定律的假想状态的化学势，而不是纯溶质的化学势
- (C) 当溶质的浓度用不同方法（如 x_B, m_B, c_B ）表示时， $\mu_B^*(T, p)$ 不同，但 μ_B 不变
- (D) $\mu_A^*(T, p)$ 只与 T, p 及溶剂的性质有关， $\mu_B^*(T, p)$ 只与 T, p 及溶质的性质有关

12, 已知 A 和 B 可构成固溶体，在 A 中，若加入 B 可使 A 的熔点提高，则 B 在此固溶体中的含量必 _____ B 在液相中的含量。

- (A) 大于 (B) 小于 (C) 等于 (D) 不能确定

13, 在 T 时，某纯液体的蒸气压为 11 732.37 Pa。当 0.2 mol 的一非挥发性溶质溶于 0.8 mol 的该液体中形成溶液时，溶液的蒸气压为 5332.89 Pa。设蒸气是理想的，则在该溶液中，溶剂的活度系数是： ()

- (A) 2.27 (B) 0.568 (C) 1.80 (D) 0.23

14, 已知水在正常冰点时的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = 6025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，某水溶液的凝固点为 258.15 K，该溶液的浓度 x_B 为： ()

- (A) 0.8571 (B) 0.1429 (C) 0.9353 (D) 0.0647

15, 对反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ()

- (A) $K_p^\ominus = 1$ (B) $K_p^\ominus = K_c$ (C) $K_p^\ominus > K_c$ (D) $K_p^\ominus < K_c$

16, A 和 B 形成非理想溶液，A 的活度可表示为 $a_{m,A} = \gamma_m(m_A/m^\ominus)$ 或 $a_{c,A} = \gamma_c(c_A/c^\ominus)$ ，则有：

- (A) $\gamma_m = \gamma_c, m_A/m^\ominus = c_A/c^\ominus, a_{m,A} \neq a_{c,A}$
- (B) $\gamma_m \neq \gamma_c, m_A/m^\ominus \neq c_A/c^\ominus, a_{m,A} \neq a_{c,A}$
- (C) $\gamma_m \neq \gamma_c, m_A/m^\ominus \neq c_A/c^\ominus, a_{m,A} = a_{c,A}$
- (D) $a_{m,A} \neq a_{c,A}, \mu_{m,A}^\ominus = \mu_{c,A}^\ominus$

17, 理想气体反应 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta C_p = 0$ ，试问增加 N_2O_4 平衡产率的条件是： ()

(A) 降低温度 (B) 提高温度 (C) 提高压力 (D) 等温等容加入惰性气体
 18, 理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, 若起始原料 CO 与 H_2 的分子比为 1:2, 平衡时 CO 的转化率为 α , 平衡常数为 K_p , 则 ()

- (A) α 与 p 有关 (B) H_2 的转化率是 2α
 (C) $K_p = [\alpha(3-2\alpha)^2] / [4(1-\alpha)^2 p^2]$ (D) K_p 与 p^2 成反比

二、填空题

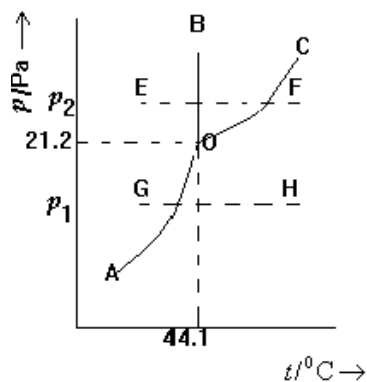
- 1, 请填出下列体系的相数 $\Phi = ?$ (1) 雾: _____。(2) 混合均匀的米粉和面粉: _____。
 2, 气体的标准状态是指定某压力 (如 101 325 kPa) 所处的真实状态, 此结论 _____。
 气体在标准态时的逸度为指定的某压力 (如 101 325 kPa), 并符合理想气体行为, 此结论 _____。(填正确或错误)
 3, 指出下列平衡体系的独立组分数:
 (1) $\text{NaCl}(\text{s})$ 、 $\text{HCl}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的饱和水溶液。
 (2) H_2 、石墨, 催化剂, 生成 n 种碳氢化合物所组成的化学平衡体系。
 4, 1kg 水中分别加入相同数量 (0.01mol) 的溶质: 葡萄糖, NaCl 和乙醇溶液后, 相应凝固点为 T_f (水), T_f (糖), T_f (NaCl), T_f (乙)。试将其冰点的值从高到低排列: _____
 5, 含有 KNO_3 和 NaCl 的水溶液与纯水达渗透平衡时, 其组分数为 _____, 相数为 _____, 自由度数为 _____。
 6, 低压气相反应的平衡常数与温度, 压力的关系分别是: K_p 只是温度的函数, K_c 是 _____ 的函数, K_x 是 _____ 的函数。

7, 过饱和溶液中溶剂的化学势 _____ 纯溶剂的化学势。溶质的化学势 _____ 纯溶质的化学势。

- 8, A, B 二组分形成下列各体系时, B 物质的亨利常数 $k_{x,B}$ 与其饱和蒸气压 p_B^* 相比, 应该是:
 (1) 当 A, B 形成理想液态混合物时, $k_{x,B}$ _____ p_B^* (2) 当 A, B 形成一般正偏差体系时, $k_{x,B}$ _____ p_B^*
 (3) 当 A, B 形成一般负偏差体系时, $k_{x,B}$ _____ p_B^* (填 >, =, <)

9, 反应 $3\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g})$ 在恒温恒容条件下进行, 达平衡后, 气相各组分皆可看成理想气体, 其平衡常数 K_{p1} , 碳的转化率为 α_1 ; 若向该体系内充入 N_2 , 则反应体系压力升高, 但气体组分仍可近似为理想气体, 此时反应的平衡常数 K_{p2} , 碳的转化率 α_2 , 则 K_{p1} 与 K_{p2} 的关系为 _____, α_1 与 α_2 的关系为 _____。(大于, 小于, 等于的关系)

10, 下图是根据实验结果而绘制的白磷的相图。试讨论相图中各面、线、点的含义。



11, 已知反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 K_1 ; $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 K_2 ; $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数为 K_3 ; 则 K_3 与 K_1, K_2 的关系

为 _____。

12, 硝化纤维丙酮溶液的浓度为 $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, 27°C 时, 测得渗透压为 $0.56 \times 10^{-3} p^\ominus$, 则硝化纤维的摩尔质量为 _____。

13, 在下列物质共存的平衡体系中: $\text{Ni}(\text{s}), \text{NiO}(\text{s}), \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{H}_2(\text{g}), \text{CO}(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g})$ 其独立的化学反应 $R=$ _____, 独立组分数为 $C=$ _____。

14, 已知 $2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2 = 2\text{FeO}(\text{s}) \quad \Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -519\,200 + 125 T/\text{K}$

$(3/2)\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2 = (1/2)\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \quad \Delta_r G_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -545\,600 + 156.5 T/\text{K}$

由 $\text{Fe}(\text{s}), \text{O}_2(\text{g}), \text{FeO}(\text{s})$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 组成平衡物系的自由度是 _____, 平衡温度是 _____ K。

15, 当溶液中组分采用不同标准态时, 其化学势的值 _____, 活度值 _____, 活度系数值 _____。(填相同和不同)

16, 非理想气体的化学势表达式为 $\mu_B =$ _____, 其中标准态的物理意义是: _____。

17, 完全互溶的二组分溶液, 在 $x_B = 0.6$ 处平衡蒸气压有最高值, 那么组成 $x_B = 0.4$ 的溶液在气-液平衡时, $x_B(\text{g}), x_B(\text{l}), x_B(\text{总})$ 的大小顺序为 _____。将 $x_B = 0.4$ 的溶液进行精馏, 塔顶将得到 _____。

18, 把 $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ 三种气体充入 $773 \text{ K}, 3242 \text{ kPa}$ 的带有催化剂的合成塔中。指出下列各情况下体系的独立组分数。

(1) 进入塔之前: C 为 _____; (2) 进塔后, 反应达平衡: C 为 _____

(3) 若只充入 NH_3 气, 达平衡后: C 为 _____

19, 在 2000 K 时, 理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = 0.640 (\text{kPa})^{-1/2}$, 则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus =$ _____ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

三、计算题

1, 在 298.15 K 时, 要从下列混合物中分出 1 mol 的纯 A, 试计算最少必须作功的值。

- (1) 大量的 A 和 B 的等物质的量混合物;
- (2) 含 A 和 B 物质的量各为 2 mol 的混合物。

2, PCl_5 的分解反应为 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 在 $523.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa}$ 下反应到达平衡后, 测得平衡混合物的密度为 $2.695 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

试计算: (1) $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的解离度; (2) 该反应的 K_p^\ominus ; (3) 该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

已知: Cl 摩尔质量为 $35.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, P 摩尔质量为 $31.0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 气体为理想气体。

3, 在温度 T 时, 有两个由 A 和 B 组成的理想液态混合物。第一个含 1.00 mol A 和 3.00 mol 的 B, 在该温度下, 气液平衡时的总蒸气压为 $101\,325 \text{ Pa}$, 第二个含 2.00 mol A 和 2.00 mol B, 相应的平衡总蒸气压大于 $101\,325 \text{ Pa}$, 当加 6.00 mol 组分 C 进入溶液 2 后, 总压降到 $101\,325 \text{ Pa}$ 。已知纯 C 在该温度下的饱和蒸气压为 $81\,060 \text{ Pa}$, 试计算纯 A 和纯 B 在该温度下的饱和蒸气压。