

2023秋化学原理

冷*

11月 2023年

一、选择题(40分, 每小题只有一个正确的答案)

1. 绝热刚性容器中发生反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$, 下列式中错误的是:

- (A) $\Delta S_m = 0$
- (B) $\Delta V = 0$
- (C) $q = 0$
- (D) $\Delta U_m = 0$

答案: (A)

2. 在密闭容器中, 有A、B两只敞口杯子, A杯中装入1/3纯乙醇, B杯中装入1/3纯水, 最终的现象是:

- (A) 两杯中有浓度相同的乙醇水溶液
- (B) A杯空
- (C) B杯空
- (D) 两杯中有浓度不同的乙醇水溶液

答案: (B)

3. 已知C(石墨)和C(金刚石)在25 °C和101325 Pa下的标准摩尔燃烧焓分别为-393.4和-395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该条件下金刚石的标准生成焓 ΔH_f° 为:

- (A) -395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (B) 395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

*Email address: ozm2005@mail.ustc.edu.cn QQ:2229890282

(C) $-1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(D) $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

答案: (D)

4. 范德华方程式的形式为:

(A) $(p + \frac{an}{V})(V - nb) = nRT$

(B) $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = RT$

(C) $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$

(D) $(p - \frac{an^2}{V^2})(V + nb) = nRT$

答案: (C)

5. 在渗流实验中, 一定摩尔数的未知气体通过小孔渗向真空需要45 秒钟; 相同条件下, 相同摩尔数的 O_2 渗流需要18 秒钟, 则未知气体的分子量为:

(A) 100

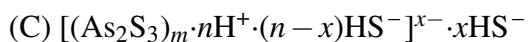
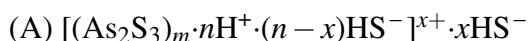
(B) 200

(C) 32

(D) 12.8

答案: (B)

6. 在稀的砷酸溶液中通入 H_2S , 制备硫化亚砷(As_2S_3) 溶胶, H_2S 适当过量, 则胶团结构为:



答案: (B)

7. 在等温条件下将1 mol $\text{N}_2(\text{g}, p^\circ)$ 与1 mol $\text{H}_2(\text{g}, p^\circ)$ 以两种不同方式混合, 若混合气最后压力为 $2p^\circ$ 时的混合过程熵变为 ΔS_1 ; 而混合气最后压力仍为 p° 时的混合过程熵变为 ΔS_2 , 则下列关系中正确的是:

(A) $\Delta S_1 > \Delta S_2$

(B) $\Delta S_1 = \Delta S_2$

(C) $\Delta S_1 < \Delta S_2$

(D) 不能确定

答案: (C)

8. 在标准压力 p° 和383.15 K时, 水变为同温下的蒸气。则该相变过程中, 下列哪个关系式不能成立?

- (A) $\Delta G < 0$
- (B) $\Delta H > 0$
- (C) $\Delta S_{\text{iso}} > 0$
- (D) $\Delta S_{\text{sur}} < 0$

答案: (C)

9. 在298 K时, A和B两种气体单独在某一溶剂中溶解时遵守Henry定律, Henry定律常数分别为 k_A 和 k_B , 且已知 $k_A > k_B$, 则当A和B的(气相平衡)压力相同时, 在一定量的该溶剂中所溶解的A、B的量的关系是:

- (A) A的量大于B的量
- (B) A的量小于B的量
- (C) A的量等于B的量
- (D) A的量和B的量无法比较

答案: (B)

10. 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)的稀水溶液和蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)的稀水溶液凝固时都只析出纯物质 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 下列说法正确的是:

- (A) 两种溶液的凝固点降低系数是不同的
- (B) 两种溶液中溶质的质量分数相同时, 其凝固点也相同
- (C) 两种溶液的凝固点相同时, 其沸点也相同
- (D) 两种溶液的凝固点相同时, 其溶质的化学势也相同

答案: (C)

11. 如果在水中加入少量乙醇, 乙醇水溶液凝固时, 析出的固相仍是纯溶剂水的固态, 则下列关于稀溶液依数性的表述中错误的是:

- (A) 溶液蒸气压上升
- (B) 凝固点下降
- (C) 沸点升高
- (D) 渗透压仍存在

答案: (B)

12. PCl_5 的分解反应是 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 在473 K达到平衡时, $\text{PCl}_5(\text{g})$ 有48.5%分解, 在573 K达到平衡时, 有97%分解, 则此反应是:

- (A) 放热反应
- (B) 吸热反应
- (C) 既不放热也不吸热
- (D) 这两个温度下的平衡常数相等

答案: (B)

13. 已知反应 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为0.25, 那么在此条件下, 氨的合成反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为:

- (A) 4
- (B) 0.5
- (C) 2
- (D) 1

答案: (C)

14. van der Waals 气体经过绝热条件下膨胀到真空后, $Q = 0$, 气体的温度将会:

- (A) 上升
- (B) 下降
- (C) 不变
- (D) 无法确定

答案: (B)

15. 在等温、等压的条件下, 反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数和转化率分别为 K_1 和 α_1 。充入一定量的 $\text{Ar}(\text{g})$ 后, 再次达到平衡时的平衡常数和转化率分别为 K_2 和 α_2 。则下列关系正确的是:

- (A) $K_p1 = K_p2, \alpha_1 < \alpha_2$
- (B) $K_p1 < K_p2, \alpha_1 < \alpha_2$
- (C) $K_p1 = K_p2, \alpha_1 > \alpha_2$
- (D) $K_p1 > K_p2, \alpha_1 > \alpha_2$

答案: (A)

16. 下列方程式中, 正确的是 (p 、 V 各为气体总压、总体积, p_i 、 V_i 各为第 i 组分气体的分压、分体积) :

- (A) $p_i V_i = nRT$
- (B) $p_i V_i = n_i RT$

(C) $pV_i = nRT$

(D) $pV_i = n_iRT$

答案: (D)

17. 在温度 T 时液体的蒸气压为 p , 液体的蒸发焓可以从下列何种直线中获得:

(A) p 对 T 作图

(B) $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图

(C) $\ln p$ 对 T 作图

(D) p 对 $\frac{1}{T}$ 作图

答案: (D)

18. 在 25°C , 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 ΔH 为 $126.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设上述气体均为理想气体, 则 ΔU 为:

(A) $12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(B) $46.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(C) $3.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(D) $74.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

答案: (C)

19. 在温度为 T 和压力为 p 时, 反应 $3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$ 的 K_p 与 K_x 的比值为:

(A) $(RT)^{-1}$

(B) p

(C) RT

(D) p^{-1}

答案: (D)

20. 在某温度下, 分解反应 $\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 达平衡时, 其分解压力是 p , 则该反应的平衡常数 K_p 为:

(A) $\frac{1}{9}p^3$

(B) $\frac{1}{27}p^3$

(C) $\frac{4}{9}p^3$

(D) $\frac{4}{27}p^3$

答案: (D)

1 沸点升高的平衡常数公式推导

1.1 沸点升高公式

根据溶液的沸点升高公式：

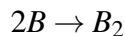
$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

其中：

- ΔT_b 是溶液的沸点升高。
- K_b 是沸点升高常数（与溶剂的性质相关）。
- m 是溶质的摩尔数（每千克溶剂的摩尔数）。

1.2 缔合反应与浓度

在溶液中，溶质 B 会发生缔合反应：



在平衡状态下，假设原来有 m 摩尔的溶质 B ，但由于发生了缔合反应，部分 B 形成了 B_2 。设平衡时有 x 摩尔的 B_2 形成，那么：

- 剩余的单体 B 的摩尔数为 $m - 2x$ 。
- B_2 的摩尔数为 x 。

缔合反应的平衡常数 K_a 为：

$$K_a = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{x}{(m - 2x)^2}$$

1.3 沸点升高的关系

由于缔合反应的发生，剩余的物种浓度降低：

$$\Delta T_b = K_b \cdot (m - x)$$

解得：

$$x = m - \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

1.4 代入缔合常数公式

将 x 代入缔合常数的表达式：经过整理我们得到：

$$K_a = \frac{(mK_b - \Delta T_b)K_b}{(2\Delta T_b - mK_b)^2}$$

这就是所需的平衡常数公式。

2 理想气体的自由膨胀与可逆压缩

2.1 自由膨胀过程

在自由膨胀过程中，气体从一个容器膨胀到另一个容器，但没有外界的压力做功。因此，膨胀过程中的外部功为零：

$$W = 0$$

根据热力学第一定律：

$$\Delta U = Q - W$$

由于 $W = 0$ ，我们得到：

$$\Delta U = Q$$

但是自由膨胀过程中，气体的内能没有变化（因为温度不变），因此：

$$\Delta U = 0$$

因此，热量 Q 也为零：

$$Q = 0$$

所以在自由膨胀过程中，气体没有做功，也没有与环境交换热量。

2.2 恒温可逆压缩过程

在恒温可逆压缩过程中，气体的内能保持不变（因为温度不变），因此：

$$\Delta U = 0$$

根据热力学第一定律：

$$Q = -W$$

可逆压缩过程中，气体做功，且做的功是等温的，大小为：

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 10 \times 8.314 \times 298 \times \ln 10 \approx 57057 \text{ J}$$

由此可以得到，

$$Q = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

恒温可逆压缩过程中：

$$W \approx 57057 \text{ J}$$

因此：

$$Q = -57057 \text{ J}$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

3 水蒸气的可逆膨胀

假设水蒸气是理想气体，进行可逆膨胀。使用理想气体状态方程：

$$PV = nRT$$

根据给定的膨胀路径 $p/V = a$ ，即：

$$p = aV$$

(1) 初始状态： $P_i = 101.3 \text{ kPa}$ ， $T_i = 373.15 \text{ K}$ 末态： $P_f = 152.0 \text{ kPa}$

假设终态时全为 $H_2O(g)$ ，计算理想气体方程和膨胀路径得到终态的热力学温度 T_f 为

$$T_f = 840.1 \text{ K}$$

(2) 通过计算判断终态时系统中是否存在 $H_2O(l)$ ：

根据计算，终态温度为

$$T_f = 840.1 \text{ K}$$

远高于水的沸点（ 373.15 K ），因此假设成立，终态时系统中不存在 $H_2O(l)$ 。

(3) 初始状态为 100°C 和 101.3 kPa ，计算过程发生后系统的焓变 ΔH ：

焓变包括蒸发焓和温度升高的焓变：

$$\Delta H = \Delta_{\text{vap}}H_m + nC_{p,m}\Delta T$$

$$\Delta H = 56.16 \text{ kJ}$$

(4) 若整个过程的熵变为 $132.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ，推算沿着 $p/V = a$ 途径可逆膨胀的熵变 ΔS_2 ：

总熵变为 $132.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ，包括蒸发过程和膨胀过程的熵变：

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{vap}} + \Delta S_{\text{exp}}$$

蒸发过程的熵变：

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T} = \frac{40.66 \times 10^3}{373.15} \approx 109.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

膨胀过程的熵变:

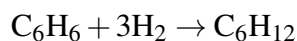
$$\Delta S_{exp} = \Delta S_{total} - \Delta S_{vap}$$

$$\Delta S_{exp} = 132.5 - 109.0$$

$$\Delta S_{exp} = 23.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

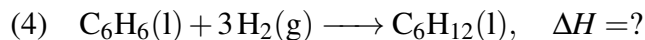
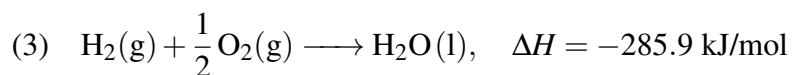
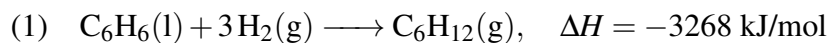
4 苯氢化反应的焓变计算

对于反应:



解析:

由题意可知:



根据热化学方程式的加和原则, (4) 可以表示为:

$$(4) = (1) + 3 \times (3) - (2)$$

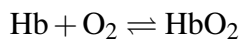
所以:

$$\Delta H = -3268 + 3 \times (-285.9) - (-3920)$$

$$\Delta H = -3268 + (-857.7) + 3920 = -205.7 \text{ kJ/mol}$$

5 血红蛋白与氧的结合反应

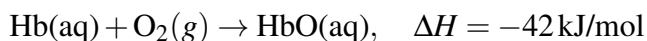
对于血红蛋白与氧结合反应:



标准自由能变 ΔG° 与平衡常数 K 的关系为:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

对于反应:



已知反应的平衡常数 K 为:

$$K = 6.750 \times 10^8 \text{ kPa}^{-1}$$

并且给定了反应条件下氧气的分压 P_{O_2} :

$$P_{\text{O}_2} = 0.8438 \text{ kPa}^{-1}$$

根据吉布斯自由能变化公式:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

其中, 气体常数 $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, 温度 $T = 293.15 \text{ K}$, 因此可以计算出:

$$\Delta G = -8.314 \times 293.15 \times \ln(0.8438 \times 10^{1.325})$$

计算得:

$$\Delta G = -10.84 \text{ kJ/mol}$$

随后, 利用反应的热力学关系式, 计算熵变:

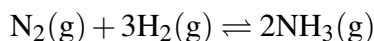
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-42 + 10.84 \times 10^3}{293.15} = -106 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

最后, 计算反应中 $\text{HbO}(\text{aq})$ 和 $\text{Hb}(\text{aq})$ 的熵差:

$$S[\text{HbO}(\text{aq})] - S[\text{Hb}(\text{aq})] = \Delta S + S[\text{O}_2(\text{g})] = (-106 + 204.6) \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 99 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

6 氨气反应的热力学自发性分析

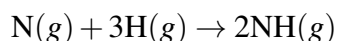
反应:



已知 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H_f^\circ = -45.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

反应及吉布斯自由能计算

考虑反应:



已知 $G(673 \text{ K}) = 41.55 \text{ kJ/mol}$ 。反应的吉布斯自由能变化与平衡常数 K 的关系为:

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + RT \ln K$$

其中, $\Delta G^\circ(T)$ 是标准吉布斯自由能, $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 是气体常数, T 是温度, K 是平衡常数。

我们需要计算反应的吉布斯自由能 $\Delta G(673 \text{ K})$ 。先根据反应的气体分压关系, 可以用下式计算平衡常数 K :

$$K = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3} = 6.98 \times 10^{-9}$$

从而得到:

$$\Delta G(673 \text{ K}) = 41.55 \text{ kJ/mol} - 79.35 \text{ kJ/mol} = -37.8 \text{ kJ/mol}$$

因为 $\Delta G(673 \text{ K}) < 0$, 该反应能够自发 (正向) 进行。