

浙江海洋大学 2022 - 2023 学年第 二 学期
《物理化学 B》课程期末考试卷 (B)

(适用 班级 2021 级 食品科学与工程 1、2、3 班)
考试时间: 120 分钟

课程目标	1	2	3	总分
分目标题号	1~3,11,12,21,22,31	4,5, 13~15,23~25 32~35	6~10,16~20,26~30 36,37	/
目标分值	20	40	40	100

考生注意: 按照课程教学大纲要求, 笔试测试内容对应课程目标 1 占 20 分; 对应目标 2 占 40 分; 对应目标 3 占 40 分。

一、填空题 (共 10 小题, 每题 2 分, 共 20 分)

1. 依据体系与环境之间有无能量和物质交换, 通常体系可分为: 敞开体系、封闭体系和孤立体系。
2. 对于理想气体, 不存在分子间相互作用的势能, 而其它运动形式的能量只决定于温度。
3. 热力学基本关系式中, $dU = \underline{TdS - Vdp}$ 。
4. 由各组分混合形成理想溶液时, 其熵增大。
5. 温度一定下, 吉布斯的相律数学表达式为: $f' = C - P + 1$ 。
6. 水的相图中, 三条两相平衡线上, 其自由度 $f = \underline{1}$, 表明平衡线上 T 和 P 两个变量只有一个是独立可变的。
7. 在不引起旧相消失和新相产生 (保持相数和相的类型不变) 的前提下, 可以在一定范围内变动的独立变量数目称为自由度 f 。
8. 在直流电场作用下, 电解质溶液中正、负离子分别向异电极方向移动, 这种运动称为离子的电迁移。
9. 原电池的电动势等于组成电池的各相间界面上电势差的代数和。
10. 电极还原反应写成通式是氧化态 + $ne^- \rightarrow$ 还原态。

二、判断题 (共 10 小题, 每题 2 分, 共 20 分)

- (×) 11. Q 和 W 是状态函数, 故变化过程中, Q 、 W 值与变化途径无关, 只与始、终态的状态有关。

- (√) 12. 卡诺循环的热温商之和为零, 不可逆循环的热温商小于零。
- (×) 13. 偏摩尔量的集合公式表明: 定温定压下, 多组分体系中任意广度性质的值小于各组分的量与其偏摩尔量之积的加和。
- (√) 14. 化学反应自发进行的条件是: 反应物的化学势之和大于产物的化学势之和。
- (×) 15. 对多相反应, 其纯固体、液体组分的化学势与标准态相同, 其活度项仍出现在 $K^\ominus$ 的表达式中。
- (√) 16. 水相图中, 三相点处, 相数 $P=3$, 自由度 $f=0$ 。
- (√) 17. 溶液电导 G 与电极截面积 A 成正比, 与电极间距离 l 成反比。
- (√) 18. 电解质溶液中的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} < 1$ 。
- (√) 19. 在定温定压条件下, 若可逆电池放电, 体系吉布斯自由能的减少等于体系所做的最大非体积功。
- (√) 20. 对于标准氢电极, 规定: 任意温度下, 标准氢电极的电极电势为 $\varphi_{H_2} = 0$ 。

三、单选题 (共 10 小题, 每题 2 分, 共 20 分)

题号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
答案	D	D	A	A	B	B	C	B	B	C

21. 在定温下、一定量理想气体在带有活塞的容器中, 经自由膨胀, 体积从 V_1 膨胀到 V_2 , 外压 $p_e = 0$, 体积功 $W = (\quad)$

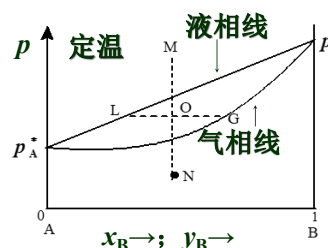
- A. $-p_e(V_2 - V_1)$
- B. $-(p - dp)dV$
- C. $-p_e dV$
- D. 0

22. 下列物理量为强度性质的是 ()

- A. 体积 V
- B. 质量 m
- C. 热容 C
- D. 温度 T

23. 右图理想完全互溶双液系的定温下蒸气压-组成图中, 液态单相区的相数 P 和自由度 f 分别为 ()

- A. 1, 2
- B. 2, 1
- C. 2, 2
- D. 2, 3



24. 下列具有最高恒沸点的体系是? ()

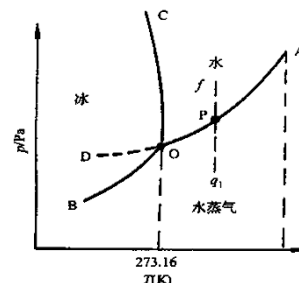
- A. $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- B. $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- C. $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$
- D. $\text{H}_2\text{O} - \text{烟碱}$

25. 在两电极上发生反应的物质的量与通过的电量有关的是 ()

- A. 科尔劳乌施离子独立运动定律
- B. 法拉第定律
- C. 阿伦尼乌斯定律
- D. 能斯特定律

26. 右图水的相图中, 两相平衡线上的自由度 $f =$ ()

- A. 0
- B. 1
- C. 2
- D. 3



27. 离子独立运动定律只适用于 ()

- A. 强电解质
- B. 弱电解质
- C. 无限稀释的电解质溶液
- D. 任意电解质

28. 通过 () 的测定来检验水的纯度

- A. 电导
- B. 电导率
- C. 摩尔电导率
- D. 电阻

29. 设反应 $A+B \rightarrow D$ 实验测定速率方程为 $r = -\frac{dc(A)}{dt} = kc_{AC}B$, 该反应为 ()。

- A. 一级反应
- B. 二级反应
- C. 三级反应
- D. 零级反应

30. 可逆电池的吉布斯自由能的减少 $(\Delta_r G_m)_{T,P} = -nFE$, 若电池反应能自发进行, 则电池电动势 E 应 ()。

- A. 小于 0
- B. 等于 0
- C. 大于 0
- D. 不确定

四、解答与计算题 (共 7 小题, 共 40 分)

31. 有 2mol 理想气体, $C_{v,m} = 32.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 由 323K、 100 dm^3 加热膨胀至 423K、 150 dm^3 , 求此过程的熵变。 (6 分)

答:

(1) $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} \frac{dT}{T} = 2 \times 32.97 \times \ln(423/323) = 17.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) $\Delta S_2 = nR \ln(V_2/V_1) = 2 \times 8.314 \times \ln(150/100) = 6.742 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(3) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 17.78 + 6.742 = 24.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

32. 298K, $P^\ominus$ 下, 金刚石、石墨的有关数据如下: (6 分)

物质	$\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
金刚石	-395.40	2.377	3513
石墨	-393.51	5.740	2260

讨论: (1) 298K, $P^\ominus$ 下, 石墨能否转变为金刚石?

(2) 用加热或加压的方法能否使石墨转变为金刚石, 并计算转变条件。

答： (1) $\text{C (石墨)} \longrightarrow \text{C (金刚石)}$

$\Delta_c H_m^\ominus$	-393.51	-395.40
$S_m^\ominus$	5.740	2.377
ρ	2260	3513

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus = -393.51 - (-395.40) = 1.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus = 2.377 - 5.740 = -3.363 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-\Delta H}{T_{\text{环}}} = -1.89/298 = -6.34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = -3.363 - 6.34 = -9.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

所以298K, $P^\ominus$ 下, 石墨不能否转变为金刚石

答： (2) 要想使石墨转变为金刚石, 定压下应有
 $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$, 即 $\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \leq 0$, 推导出 $T \leq -562 \text{ K}$
 这样的温度不能实现, 故不能改变温度使石墨转变为金刚石。

298K, $(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P})_T = \Delta V_m$, 所以

$$\Delta G_{P_2} - \Delta G_{P^\ominus} = \int_{P^\ominus}^{P_2} \Delta V_m dP = (V_{\text{金刚石}} - V_{\text{石墨}})(P_2 - P^\ominus)$$

即: $0 - 2892.17 \leq (12 \times 10^{-3}/3513 - 12 \times 10^{-3}/2260) \times (P_2 - 10^5)$
 所以, $P_2 \geq 1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$, 298K, 必须在高压下才能进行

33. 由 2.0 mol A 和 1.5 mol B 组成的二组分溶液的体积为 425 cm^3 , 已知 $V_{B,m}$ 为 $250.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $V_{A,m}$ 。 (6分)

答:

$$\text{根据 } V = \sum n_B V_{B,m}$$

$$\text{所以, } 425 = 2.0 \times V_{A,m} + 1.5 \times 250$$

$$\text{所以, } V_{A,m} = 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

34. 反应 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$ 若在 1000K 及 1200K 时的 $K^\ominus$ 分别为 2.472 及 37.58。试计算在此温度范围内的平均反应热, 及在 1100K 时的标准平衡常数 $K^\ominus$ 。 (6分)

$$\text{答: } \ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$(1) \ln \frac{K_{1200}^\ominus}{K_{1000}^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{8.314} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1200} \right) \text{ 求得 } \Delta_r H_m^\ominus = 135.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \ln \frac{K_{1100}^\ominus}{K_{1000}^\ominus} = \frac{135800}{8.314} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1100} \right) \text{ 求得 } K^\ominus = 11.26$$

35. 影响化学平衡的因素有哪些? 哪些因素不影响平衡常数? (6分)

答:

温度、压力的变化, 反应体系中各组分的浓度变化, 添加惰性气体等因素都可以使化学平衡发生移动, 但只有温度的变化才能影响标准平衡常数。

36. 273K 时, 某物质 A 分解, 反应速率常数为 $3.59 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 303K 时, 反应速率常数为 $187 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 求该反应的活化能 E_a 。 (4 分)

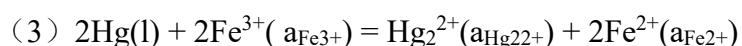
答:

$$\ln k_2/k_1 = -E_a(1/T_2 - 1/T_1)/R$$

$$\ln 3.59/187 = -E_a(1/273 - 1/303)/8.314$$

$$E_a = 3.953 \times 8.314/0.000363 = 90.54 \text{ kJ/mol}$$

37. 写出 (1) 和 (2) 电池的电极反应和电池反应; 写出总反应为 (3) 的电池符号。 (6 分)



答:

