

2024-2024秋冬 物理化学 期中测试

一、选择题 (共 50 分)

每题 2 分，限选一个答案，如果都答对，额外奖励 10 分；如果仅答错一题，额外奖励 2 分

1. 对于处于平衡状态的任意封闭系统

A. $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{V,T,n \neq n_i}$

B. $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n \neq n_i}$

C. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n \neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{V,T,n \neq n_i}$

D. $\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{V,n} = -\frac{H}{T^2}$

2. 常温常压下，关于空气中 N_2 分子的基态能，正确的是

A. 振动 > 转动 > 平动

B. 振动 > 平动 > 转动

C. 振动 > 转动 = 平动

D. 无法判断

3. 对于气态 O_2 分子的振动配分函数，其基态贡献的数值是

A. 0

B. 1

C. 6

D. 随温度发生变化

4. 对于组分不变的理想气体

A. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = S$

B. $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -V$

C. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V$

D. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V$

5. 对于一个给定封闭系统，如果始态和终态给定，那么
- A. 只要过程是可逆的，所做的功都相等
 - B. 不管过程可逆与否，所做的功都相等
 - C. 所有绝热过程，所做的功都相等
 - D. 其它三个答案都不对
6. 室温下，教室里氧气分子的振动热能为
- A. nRT
 - B. 0
 - C. $0 \sim nRT$
 - D. $> nRT$
7. 关于热力学第一定律的适用性
- A. 开放系统
 - B. 封闭系统
 - C. 孤立系统
 - D. 摩尔数不变系统
8. 下列说法中正确的是
- A. 对于组分数为 C 的均匀封闭系统，如果组分之间没有关联关系，需要 $(C + 1)$ 个独立变量来表征系统的某一个状态
 - B. 对于涉及多步的环路过程，只有当每步皆为可逆过程时 ΔS 才能为 0
 - C. 物质的量不变，理想气体的焓变只是温度的函数而与压强无关
 - D. 系统某一状态的熵，表征该状态的稳定性偏离系统在封闭系统情况下平衡态稳定性的程度
9. 下列说法中正确的是
- A. 给定体积和物质的量，系统的能量增加，达到平衡时，系统的熵也增加
 - B. 温度作为能量的一种形式，可以标示系统增加熵的难易程度
 - C. 温度越高，改变系统熵越容易
 - D. 系统的涨落现象是客观存在的，且具备宏观上的可观测性
10. 在 (U, V, N) 恒定情况下，某系统微观结构 1 属于非平衡态，而微观结构 2 属于平衡态，则以下选项正确的是
- A. 微观结构 1 出现的概率等于微观结构 2 出现的概率
 - B. 微观结构 1 出现的概率小于微观结构 2 出现的概率
 - C. 微观结构 1 出现的概率大于微观结构 2 出现的概率
 - D. 无法确定

11. 对于封闭系统，下列关于能量类状态函数的说法正确的是
- A. 定温定压条件下，若一个热力学过程的末态与始态 $\Delta G > 0$ ，则该过程一定是自发不可逆的
 - B. 我们定义系统的焓为 $H \equiv U - PV$
 - C. 亥姆霍兹自由能描述的是定温定容条件下，系统给定状态的稳定性
 - D. 若两个系统的温度相同，则其内能也相同
12. 理想气体条件下，下列哪种分子的振动自由度最大
- A. CO_2
 - B. H_2O
 - C. SO_2
 - D. H_2
13. 300 K 的理想气体 O_2 被密封在 1 L 的立方容器中
- A. 平动基态能大于振动基态能，平动热能大于振动热能
 - B. 平动基态能小于振动基态能，平动热能大于振动热能
 - C. 平动基态能大于振动基态能，平动热能小于振动热能
 - D. 平动基态能小于振动基态能，平动热能小于振动热能
14. 在一个容器中包含 H_2 和 N_2 两种理想气体，这两种分子的平动能隙
- A. 无法判断
 - B. 相等
 - C. $\text{H}_2 > \text{N}_2$
 - D. $\text{H}_2 < \text{N}_2$
15. 计算系统热能时
- A. 不能忽略基态能的贡献
 - B. 设定所有分子、所有运动形式的基态能为零
 - C. 与所有分子、所有运动形式的基态无关
 - D. 电子能贡献一般要远大于平动能
16. 一个长方体大箱子被一块板子从中间隔开，箱子内两边是一些体积、温度和分子数完全相同的 Ar 气，将所有这些 Ar 气视为系统。现在抽去隔板，达到平衡后，整个系统的熵
- A. 增大
 - B. 不变
 - C. 减小
 - D. 无法判断

17. 假设我们的教室（尺寸按 $5\text{ m} * 5\text{ m} * 5\text{ m}$ 计）充满了 O_2 理想气体，请估算在常温常压下，这些 O_2 分子总的平动热能大约为多少数量级（单位: J）
- 10^7
 - 10^5
 - 10^3
 - 无法确定
18. 关于公式 $\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}}$ 以及其推导过程，下列说法错误的是
- 在等容条件下适用
 - 必须要在定容条件下才成立
 - 利用了假设：系统的 C_V 与温度无关
 - 所得到的系统熵变计算公式，同时适用于可逆和不可逆过程
19. 对于任意系统，自发过程_____可逆过程
- 等价于
 - 不包含
 - 包含
 - 一定是
20. 下列选项中列出的物理量都代表强度性质的是
- 压强、温度、热容
 - 密度、摩尔体积、浓度
 - 内能、分子数密度 (N/V)、摩尔分
 - 吉布斯自由能、熵、熔沸点
21. 汽缸中的理想气体 He 气经过一等温可逆膨胀过程（仅仅是始终态温度相等），没有非体积功。始终态已确定，下列选项可以确定的是
- 可逆功
 - 系统熵变
 - 环境熵变
 - 前三项都不能确定
22. 物质的量不变条件下，判断热平衡是否达到的强度性质是
- $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P$
 - $-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

C. $-\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_V$
 D. $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$

23. 室温下，气体中的下列分子振动热能最大的是

- A. 二氧化碳
- B. 环丙烷
- C. 正丁烷
- D. 1,3-丁二烯

24. I_2 振动第一激发态的能量是 0.040 eV，则 300 K 下该能级对振动配分函数的贡献数值是

- A. 约等于 0
- B. 0.21
- C. 0.36
- D. 约等于 1

25. 下列有关玻尔兹曼分布和浓度定律的说法中，正确的

- A. 玻尔兹曼分布适用于一切处在平衡态或非平衡态的孤立系统
- B. 如果稳定非均匀外势场足够改变不同位置分子的能量，溶液各处平衡浓度将取决于外势场梯度
- C. 考虑重力场作用，金纳米晶在溶液中的浓度将随高度增加而增加
- D. 玻尔兹曼分布说明能量最低原理是完全正确的

二、(15分)

1 mol N_2 (分子量 28，转动常数 2.00 cm^{-1} ，振动采用低温近似) 理想气体被密封在一个带活塞的绝热汽缸中。气体初始平衡状态为：体积为 60 L，压强等于 50 kPa。某瞬间，外压强从初始值减少到过程终态压强。达到平衡后，终态体积为 120 L。而环境温度始终是 300 K

1. (4分) 计算该过程的终态温度、终态压强
2. (8分) 计算该过程的 $q, w, \Delta U, \Delta H$
3. (3分) 计算该过程系统的 ΔA 和 ΔG ，用合适的判据判断该过程是否自发，如果自发，是否可逆

三、(10分)

300 K，1 bar 条件下，2 mol Cl_2 (理想气体，相对分子量 71，转动常数 0.244 cm^{-1} ，振动波数 554 cm^{-1}) 经定压可逆膨胀，体积变为原来的 2 倍。计算该过程的 $\Delta Q, \Delta U, q, w$

四、 (10分)

证明：在物质的量不变的情况下，理想气体的焓只是温度的函数而与压强无关

五、 (15分)

孤立系统中总原子数 1 mol 的立方体合金，一半是金，一半是银。只考虑位置熵，对应的宏观可观测量是左边金原子占有所有金原子的百分数。

1. (5分) 宏观状态 1 “左边金原子百分数是 20 ” 的熵是多少？
2. (5分) 宏观状态 2 “最可几宏观状态” 的熵是多少？
3. (5分) 从宏观状态 1 到宏观状态 2 的转变，熵变、终态和始态权重比分别是多少？这样的转变是自发还是非自发的？