

第1章 物质的 pVT 关系和热性质

基本概念

1. (1) (3)。
2. (1)分子无体积；(2)分子间无相互作用。
3. 气。
4. 气液共存区的边界线；不稳定区的边界线。 $Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = 0.375$ ，得到普遍化的范德华方程以及对应状态原理。
5. a 气体； b 饱和气体； c 气液共存； d 饱和液体； e 液体。
6. 不能， $p = 59.8\text{MPa}$
7. 状态一定，状态函数的量值一定；状态函数量值的变化仅与系统的初终状态有关。对于一个均相系统，如果不考虑除压力以外的其他广义力，为了确定平衡态，除了系统中每一种物质的数量外，还需确定两个独立的状态函数。
8. (1) $p = p_{\text{外}}$ ，(2) $p = p_{\text{外}} = \text{常数}$ 。
9. (1) 封闭系统；(2) 封闭系统，恒容过程，非体积功为零；(3) 封闭系统，恒压过程，非体积功为零。
10. 压力为 0.1MPa 下处于理想气体状态的气态纯物质。压力为 0.1MPa 下的液态和固态纯物质。压力为 0.1MPa 下浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 或 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的理想稀溶液中的溶质。
11. 降低；=。
12. $\zeta = \frac{n_B - n_B(0)}{\nu_B}$ 。从数量上统一表达反应进行的程度。
13. $<$ ， $=$ 。
14. $=$ ， $<$ 。
15. $=$ ， $>$ 。
16. (1) \times ；(2) \times ；(3) \checkmark 。
17. 实验测定；经验半经验方法；理论方法。
18. 反应前后气体的物质的量之差。

计算题

$$1. \text{解: } n = \frac{pV}{RT} = \left[\frac{169.21 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-6}}{8.3145 \times (30 + 273.15)} \right] \text{mol} = 6.71 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2 = n y_1 M_1 + n y_2 M_2 = n [y_1 M_1 + (1 - y_1) M_2]$$

$$= n [y_1 (M_1 - M_2) + M_2]$$

$$\therefore y_1 = \left(\frac{m}{n} - M_2 \right) \cdot \frac{1}{M_1 - M_2} = \left(\frac{0.219}{6.71 \times 10^{-3}} - 46.01 \right) \cdot \frac{1}{30.01 - 46.01} = 0.836$$

2. 解：以“1”代表空气，以“2”代表 H_2O ，

$$n_1 = \frac{pV_1}{RT} = \left[\frac{101.325 \times 10^3 \times 15.0 \times 10^{-3}}{8.3145 \times (25 + 273.15)} \right] \text{mol} = 0.613 \text{mol}$$

$$p_2 = p y_2 = p \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \left(101.325 \times \frac{0.01982}{0.613 + 0.01982} \right) \text{kPa} = 3.174 \text{kPa}$$

$$V = \frac{n_1 + n_2}{n_1} \cdot V_1 = \frac{0.613 + 0.01982}{0.613} \times 15.0 \text{dm}^3 = 15.5 \text{dm}^3$$

3. 解：以“1”代表 NO ，以“2”代表“ Br_2 ”，以“3”代表 NOBr

开始时， $p_1(0) = 23.102 \text{kPa}$

$$p_2(0) = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{(m_2 / M_2) RT}{V} = \frac{(0.660 / 159.81) \times 8.3145 \times 300}{1.055 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 9.76 \text{kPa}$$

平衡时，

$$p = p_1 + p_2 + p_3 = [p_1(0) - p_3] + \left[p_2(0) - \frac{1}{2} p_3 \right] + p_3 = p_1(0) + p_2(0) - \frac{1}{2} p_3$$

$$\therefore p_3 = 2[p_1(0) + p_2(0) - p] = 2(23.102 + 9.76 - 25.737) \text{kPa} = 14.25 \text{kPa}$$

$$p_1 = p_1(0) - p_3 = (23.102 - 14.25) \text{kPa} = 8.85 \text{kPa}$$

$$p_2 = p_2(0) - \frac{1}{2} p_3 = (9.76 - \frac{1}{2} \times 14.25) \text{kPa} = 2.64 \text{kPa}$$

$$4. \text{解：} \quad p(V_m - b) = RT, \quad V_m = \frac{RT}{p} + b, \quad V_{m,2} = kV_{m,1}$$

$$\text{即} \quad \frac{RT}{p_2} + b = k \left(\frac{RT}{p_1} + b \right) = k \frac{RT}{p_1} + kb, \quad b(1-k) = k \frac{RT}{p_1} - \frac{RT}{p_2} = \frac{RT}{p_1} \left(k - \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$\therefore b = \frac{1}{1-k} \cdot \frac{RT}{p_1} \left(k - \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$= \frac{1}{1-0.011075} \cdot \frac{8.3145 \times (0 + 273.15)}{101.325 \times 10^3} \cdot \left(0.011075 - \frac{101.325}{10132.5} \right) \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.437 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

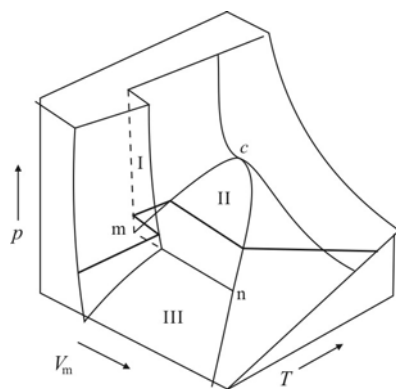
$$b = 4V_{m*} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N_A$$

$$\therefore r = \left(\frac{3b}{16\pi N_A} \right)^{1/3} = \left(\frac{3 \times 2.437 \times 10^{-5}}{16\pi \times 6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/3} \text{ m} = 0.134 \times 10^{-9} \text{ m} = 0.134 \text{ nm}$$

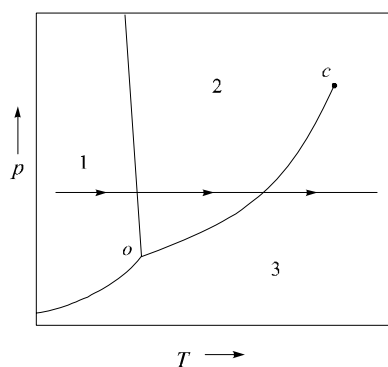
5. 解: (1) I, 液—固; II, 气—液; III, 气—固。1, 固; 2, 液; 3, 气。

(2) 三相线, 其压力为 610.5 Pa, 温度为 273.16K。c 点称临界点, 其压力为 22.04MPa, 温度为 647.15K, 其数学特征: $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$ 。

(3)

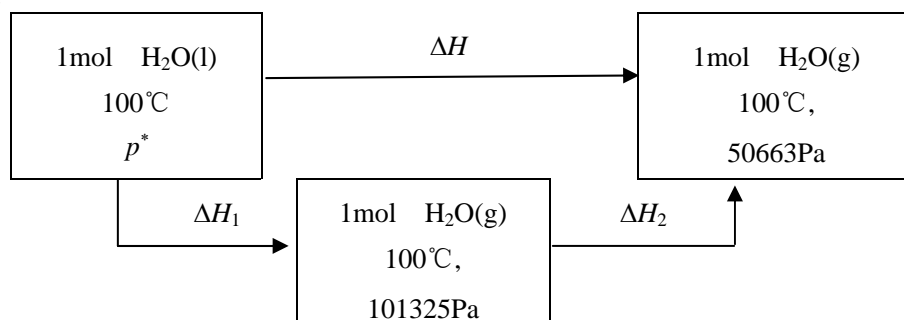


纯水的状态图



水的相图

6. 解:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (1 \times 40.66 + 0) \text{ kJ} = 40.66 \text{ kJ}$$

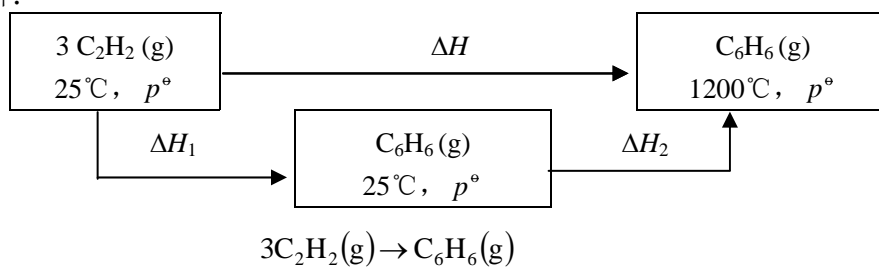
$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_2 V_2 - p_1 V_1) \approx \Delta H - (nRT - 0)$$

$$= [40.66 - 1 \times 8.3145 \times (100 + 273.15) \times 10^{-3}] \text{ kJ} = 37.56 \text{ kJ}$$

(忽略液体体积)

$$W = 0, \quad Q = \Delta U - W = \Delta U = 37.56 \text{ kJ}$$

7. 解:



$$\Delta H_1 = (1 \times 82.93 - 3 \times 226.73) \text{ kJ} = -597.26 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = 1 \times 191.52 \times (1200 - 25) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 225.04 \text{ kJ}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -372.22 \text{ kJ}$$