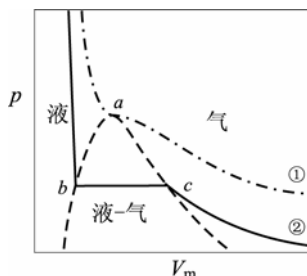


第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质

思考题解答

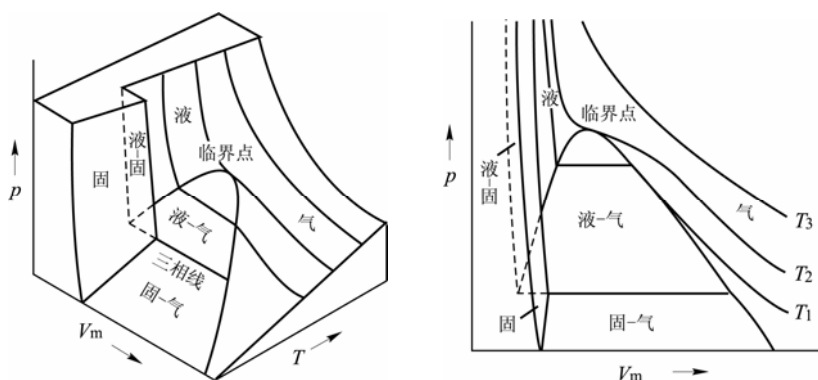
1. 试指出图 1-27 中各线段的名称和各区域所代表的相态。并讨论 bc 线随温度变化的规律。

解：①—临界恒温线；②—低于临界温度的恒温线。各区域所代表的相态已标在图上。



bc 线段随温度升高而缩短, $V_m(g)$ 减小而 $V_m(l)$ 略有增大。这是因为温度升高时, 气体分子的热运动增强, 要使其液化, 必须增大分子间的吸引力, 也就是应使分子间距离缩短, 气体的摩尔体积减小; 另一方面, 液体的摩尔体积随温度的升高则稍有增大。

2. 示意画出水的三维 pV_mT 曲面和包括气液固三相的 pV 图。它们和图 1-7、1-8 有什么区别。水的三相点是否就是水的冰点。



解：水的三维 pV_mT 曲面和 pV 图示意如下：

它们和图 1-7、1-8 的区别是：在水的三相线上水的固态点位于液态点的右边；当压力增大时，液-固平衡面向低温方向倾斜。

在水的三相点，水蒸气、水和冰三相共存，其温度为 0.01°C ，压力为 610.5 Pa ；在水的冰点，水和冰两相共存，冰点与压力有关，故水的

三相点不是水的冰点。

3. 当 -10°C 的低压水蒸气恒温加压, 可能出现怎样的相态变化, 按图 1-10 和表 1-3, 1-4, 1-5 讨论。

解: -10°C 的低压水蒸气恒温加压时, 将在 260.0 Pa 时凝华为冰, 当压力升至 110.4 MPa 时, 冰将熔化为水。

4. 图 1-11 硫的相图中有四个三相点, 它们每一个代表哪三个平衡的相。当硫从液态缓慢冷却时, 首先析出的是什么; 当快速冷却时, 可能析出的是什么。

解: o_1 : 液态硫、正交硫、单斜硫。

o_2 : 液态硫、气态硫、单斜硫。

o_3 : 单斜硫、正交硫、气态硫。

o' : 正交硫、液态硫、气态硫。

当液态硫缓慢冷却时, 首先析出单斜硫; 当快速冷却时, 可能析出正交硫。

5. 当用 CO_2 的 p_c , V_c , T_c 实验数据代入式(1-23)和式(1-24)的各表达式来计算 a 和 b 时, 发现不同表达式将得出不同的数据。试检验之, 并讨论其原因。

解: CO_2 的临界点数据为 $p_c = 7.383\text{ MPa}$, $V_c = 0.0944\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_c = 304.21\text{ K}$ 。将 CO_2 的 p_c 、 V_c 、 T_c 数据代入式(1-23) a 的各表达式, 分别得

$$\begin{aligned} a &= 3p_c V_c^2 = 3 \times 7.383 \times 10^6 \times (0.0944 \times 10^{-3})^2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ &= 0.197 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ a &= 27R^2 T_c^2 / (64p_c) \\ &= [27 \times 8.3145^2 \times 304.21^2 / (64 \times 7.383 \times 10^6)] \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ &= 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ a &= 9RT_c V_c / 8 \\ &= [9 \times 8.3145 \times 304.21 \times 0.0944 \times 10^{-3} / 8] \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ &= 0.269 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

将 CO_2 的 p_c 、 V_c 、 T_c 数据代入式(1-24) b 的各表达式, 分别得

$$\begin{aligned} b &= V_c / 3 \\ &= (0.0944 \times 10^{-3} / 3) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 31.47 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 b &= RT_c / (8p_c) \\
 &= [8.3145 \times 304.21 / (8 \times 7.383 \times 10^6)] \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 42.82 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

由各表达式计算的 a 值并不相同, b 值也并不相同, 说明 CO_2 并不严格服从范德华方程。

6. 如果气体服从范德华方程, 试证明第二、第三维里系数与范德华参数间存在如下关系: $B = b - a/RT$, $C = b^2$ 。

证: 由范德华方程得

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 - b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m^2} \approx \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} \right) - \frac{a}{V_m^2} \\
 &= RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{b}{V_m^2} + \frac{b^2}{V_m^3} - \frac{a/RT}{V_m^2} \right) = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{b - a/(RT)}{V_m^2} + \frac{b^2}{V_m^3} \right)
 \end{aligned}$$

由维里方程得

$$p = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} + \dots \right)$$

比较以上两式得

$$B = b - \frac{a}{RT}, \quad C = b^2$$

7. 某系统由 A 态变到 B 态, 经历两条不同途径, 热、功、热力学能变化、焓变化分别为 Q_1 、 W_1 、 ΔU_1 、 ΔH_1 和 Q_2 、 W_2 、 ΔU_2 、 ΔH_2 。试指出下列表达式中, 何者是正确的, 何者不正确。(1) $Q_1 = Q_2$, $W_1 = W_2$; (2) $\Delta U_1 = \Delta U_2$, $\Delta H_1 = \Delta H_2$; (3) $Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$; (4) $\Delta H_1 + \Delta U_2 = \Delta H_2 + \Delta U_1$ 。

解: Q 和 W 是过程变量, U 和 H 是状态函数, 并且 $\Delta U = Q + W$, 所以表达式(2)、(3)、(4)正确, (1)不正确。

8. (1) 1 MPa 的气体反抗真空膨胀为 0.1 MPa, 见图 1-28; (2) 玻泡中封有液体水, 在真空中破碎后变为 0.1 MPa 的水蒸气, 见图 1-29, 问: $W > 0$, $W < 0$, 还是 $W = 0$ 。

解: (1) 取气体为系统, $W = 0$ 。

(2) 取容器及其中的所有物质为系统, $W = 0$ 。

9. (1) 烧杯中盛有 NaOH 水溶液, 另有一玻泡封有 HCl 水溶液, 亦置于烧杯中。整个烧杯放在绝热箱内的冰水混合物中, 见图 1-30。设

法使玻泡破碎后，温度计所示温度未发生变化，冰块则部分融化。

(2) 一杜瓦瓶中盛有 NaOH 水溶液，其中有一玻泡封有 HCl 水溶液。整个杜瓦瓶放在盛有冰水混合物的玻璃缸中。见图 1-31。设法使玻泡破碎后，温度计所示温度升高 5K，冰块未融化。问： $Q > 0$ ， $Q < 0$ ，还是 $Q = 0$ 。

解：(1) 若取烧杯及烧杯中的物质为系统，则 $Q < 0$ ；若取绝热箱内的所有物质为系统，则 $Q = 0$ 。

(2) 取杜瓦瓶及其中的物质为系统， $Q = 0$ 。

10. 绝热容器中盛有水，另有电源对浸于水中的电热丝通电，见图 1-32。当选取 (1) 水为系统；(2) 水与电热丝一起为系统，问 Q 和 W 各为大于零、小于零或等于零。

解：(1) 取水为系统，则 $Q > 0$ ， $W = 0$ 。

(2) 取水和电热丝为系统，则 $Q = 0$ ， $W > 0$ 。

11. 在下列关系式中，请指出哪几个是正确的，哪几个是不正确的。

(1) $\Delta_c H_m^\ominus (\text{石墨}, s) = \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, g)$

(2) $\Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2, g) = \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, g)$

(3) $\Delta_c H_m^\ominus (\text{N}_2, g) = \Delta_f H_m^\ominus (2\text{NO}_2, g)$

(4) $\Delta_c H_m^\ominus (\text{SO}_2, g) = 0$

(5) $\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

(6) $\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

解：(1)、(4)、(5)正确，(2)、(3)、(6)不正确。