

## 试卷六(答案)

一、填空题。在题中“\_\_\_\_”处填上答案。

1、解: >

三

2、解:  $(\frac{\partial p}{\partial V_m})_{T_c} = 0$

$$(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2})_{T_c} = 0$$

3、解: A

二、填空题。在题中“\_\_\_\_”处填上答案。

1、解:  $-34.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

2、解:  $-38.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

三、是非题。在题后括号内，正确的打“√”，错误的打“×”。

1、解: 不对

2、解: 不对

3、解: 是

4、解: 不是

四、问答题。请回答下列各题。

1、解: 设系统按照过程  $L$  由始态  $A$  变到终态  $B$ , 环境由始态  $\alpha$  变到终态  $\beta$ , 假如能够设想一过程  $L'$  使系统和环境都恢复原来的状态, 则原来的过程  $L$  称为可逆过程。

2、解: 这是一个  $\sum_B \nu_B > 0$  的反应, 添加惰性组分  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  可以使平衡向右移动, 提高  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g})$  的平衡含量。

五、选择题。在题后括号内, 填上正确答案代号。

1、解: (1)

2、解: 考虑到有效功  $W$  不一定为零, 故(1)、(2)、(3)、均不完全。

(4)循环过程  $\Delta U = 0$  正确。

3、解: (3) 4、解: (2) 5、解: (1) 6、解: (2) 7、解: (2) 8、解: (1) 9、解: (1)

六、填作图题。 解: (1)

相区	①	②	③	④
相态及成分	$\text{l}(\text{A}+\text{B})$	$\text{s}(\text{H}_2\text{O})+\text{l}$	$\text{l}+\text{s}(\text{MA}\cdot\text{H}_2\text{O})$	$\text{s}(\text{H}_2\text{O})+\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$
相区	⑤	⑥	⑦	⑧
相态及成分	$\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})+\text{l}$	$\text{l}(\text{A}+\text{B})$	$\text{l}+\text{s}(\text{MA})$	$\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})+\text{s}(\text{MA})$

(2) 若把组成  $P$  的溶液一直冷却到完全固化, 其相变过程为: 当由  $P$  冷至  $A$  时析出  $\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ , 由  $A$  至  $B$  区为  $\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$  与溶液 两相平衡, 到  $B$  为冰 +  $\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$  + 溶液 三相平衡, 至  $C$  为冰和  $\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$  两相平衡。

(3) 组成为  $P$  的溶液, 在  $50^\circ\text{C}$  时等温蒸发, 当由  $P$  至  $Q$  时, 出现  $\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ , 由  $QR$  时为  $\text{s}(\text{MA}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$  和溶液两相平衡, 由  $R$  至  $V$  时, 溶液浓度不断增加,  $V$  与  $U$  之间为溶液和  $\text{s}(\text{B})$  两相平衡, 至  $V$  则完全成纯  $\text{s}(\text{B})$ 。

七、计算题。请计算下列各题。

解:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ ,  $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$ ,  $\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{T\Delta V}{\Delta H}$

所以

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{\Delta V}{\Delta H} \cdot \Delta p \cdot T \\ &= \left[ \left( \frac{1}{1.98} - \frac{1}{2.03} \right) \times 32.06 \times 10^{-6} \right] \times \frac{1}{322} \times [(1013 - 101.3) \times 10^3] \times 369.15 \text{ K} \\ &= 0.42 \text{ K}\end{aligned}$$

八、计算题。请计算下列各题。

解：(1)  $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$   
 $= -1 \times 8.314 \times 300 \ln(24.6/5) \text{ J} = -3974 \text{ J}$

(2) van der Waals 方程式  $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$

代入  $W_1 = -\int p \, dV$  得：

$$\begin{aligned}W &= -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= \{ -8.314 \times 300 \ln[(24.6 - 0.064)/(5 - 0.064)] - 556.274(1/24.6 - 1/5) \} \text{ J} \\ &= (-4000 + 88) \text{ J} = -3912 \text{ J}\end{aligned}$$

九、计算题。请计算下列各题。

解：(1)  $p = nRT/V = [10.0 \times 8.314 \times 300.15 / (4.86 \times 10^{-3})] \text{ Pa} = 5.132 \text{ Mpa}$

(2)  $p = nRT / (V - nb) - n^2 a / V^2$   
 $= \{ [(10 \times 8.314 \times 300.15) / (4.86 \times 10^{-3} - 10 \times 0.0643 \times 10^{-3})$   
 $- (10^2 \times 0.5512) / (4.86 \times 10^{-3})^2] \} \text{ Pa}$   
 $= 3.581 \text{ Mpa}$

十、计算题。请计算下列各题。

解：设  $b_B$  为质量摩尔浓度， $k_{b, B}$  为亨利常数， $p_B$  为分压力：

由已知条件： $\frac{b(\text{O}_2)}{b(\text{N}_2)} = \frac{k_b(\text{N}_2)}{k_b(\text{O}_2)} \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{N}_2)} = \frac{4.89(\text{STP})}{2.33(\text{STP})}$

$$\frac{k_b(\text{N}_2)}{k_b(\text{O}_2)} = \frac{4.89}{2.33} \quad (1)$$

在常压空气条件下： $p'(\text{O}_2) = k_b(\text{O}_2)b'(\text{O}_2)$

$$p'(\text{N}_2) = k_b(\text{N}_2)b'(\text{N}_2)$$

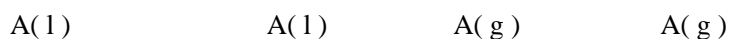
$$\frac{b'(\text{O}_2)}{b'(\text{N}_2)} = \frac{k_b(\text{N}_2)}{k_b(\text{O}_2)} \cdot \frac{p'(\text{O}_2)}{p'(\text{N}_2)} = \frac{0.21 k_b(\text{N}_2)}{0.79 k_b(\text{O}_2)} \quad (2)$$

式 (1) 代入式 (2)： $\frac{b'(\text{O}_2)}{b'(\text{N}_2)} = 0.588$

$$\frac{b'(\text{O}_2)}{b'(\text{N}_2)} = \frac{n'(\text{O}_2)/m(\text{H}_2\text{O})}{n'(\text{N}_2)/m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n'(\text{O}_2)}{n'(\text{N}_2)} = 0.588$$

十一、计算题。请计算下列各题。

解：



$$p_1 = 81.06 \text{ kPa} \xrightarrow{1} p_2 = p_1 \xrightarrow{2} p_3 = p_2 \xrightarrow{3} T_4 = 380 \text{ K}$$

$$T_1 = 310 \text{ K} \quad T_2 = 360 \text{ K} \quad T_3 = T_2 \quad p_4 = 50.6625 \text{ kPa}$$

$$\Delta S_{m,1} = C_{p,m,l} \ln(T_2/T_1) = \{ 75.0 \ln(360/310) \} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 11.215 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,2} = \Delta_{\text{vap}} H_m / T_2 = (40.0 \times 10^3 / 360) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 111.111 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,3} = \int_{T_3}^{T_4} (C_{p,m,g} / T) dT - \int_{p_3}^{p_4} (R / p) dp$$

$$= \{ 30 \ln(380/360) + (380-360) \times 10^{-2} - R \ln(50.6625/81.06) \} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.730 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m = \Sigma \Delta S_{m,i} = 128.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$