

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试推出理想气体的 α_V , κ_T 与压力、温度的关系。

解：根据理想气体方程 $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$\therefore \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

1.2 0°C , 101.325kPa 的条件常称为气体的标准状况, 试求甲烷在标准状况下的密度。

解：将甲烷 ($M_w=16.042\text{g/mol}$) 看成理想气体: $PV=nRT$, $PV = mRT / M_w$

甲烷在标准状况下的密度为 $\rho = m/V = PM_w/RT$

$$= 101.325 \times 16.042 / (8.3145 \times 273.15) (\text{kg/m}^3)$$

$$= 0.716 \text{ kg/m}^3$$

1.3 一抽成真空的球形容器, 质量为 25.0000g 充以 4°C 水之后, 总质量为 125.0000g 。若改充以 25°C , 13.33 kPa 的某碳氢化合物气体, 则总质量为 25.0163g 。试估算该气体的摩尔质量。水的密度 $1\text{g} \cdot \text{cm}^3$ 计算。

解：球形容器的体积为 $V = (125 - 25) \text{ g} / 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 100 \text{ cm}^3$

将某碳氢化合物看成理想气体: $PV=nRT$, $PV = mRT / M_w$

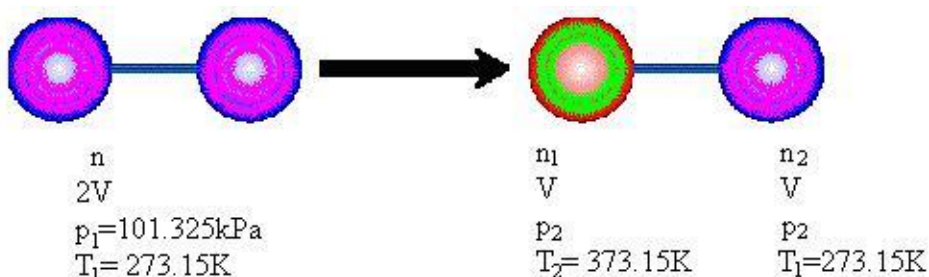
$$M_w = mRT / PV = (25.0163 - 25.0000) \times 8.314 \times 298.15 / (13330 \times 100 \times 10^{-6})$$

$$M_w = 30.31 (\text{g/mol})$$

1.4 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连结, 泡内密封着标准状态下的空气。若将其中的一个球加热到 100°C , 另一个球则维持 0°C , 忽略连接细管中气体体积, 试求该容器内空气的压力。

解：由题给条件知, (1) 系统物质总量恒定; (2) 两球中压力维持相同。

标准状态: $p = 101.325\text{kPa}$, $T = 273.15\text{K}$



因此，

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = n_1 + n_2 = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$$
$$\therefore p_2 = 2p_1 \left/ \left(1 + \frac{T_1}{T_2} \right) \right. = 2 \times 101.325 \left/ \left(1 + \frac{273.15}{373.15} \right) \right. = 117.0 \text{ (kPa)}$$

1.5 0℃时氯甲烷（CH₃Cl）气体的密度 ρ 随压力的变化如下。试作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图，用外推法求氯甲烷的相对分子质量。

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g}\cdot\text{dm}^{-3})$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60

解：对于理想气体

$$p = mRT/(VM) = \rho RT/M, \text{ 所以 } RT\rho/p = M$$

对于真实气体，在一定温度下，压力愈低其行为愈接近理想气体，只有当压力趋近于零时上述关系才成立，可表示为：

$$\lim_{p \rightarrow 0} (RT\rho/p) = RT \lim_{p \rightarrow 0} (\rho/p) = M$$

0℃时不同压力下的 ρ/p 列表如下：

p/kPa	101.325	67.555	50.663	33.775	25.331
$\rho p^{-1}/(10^{-3} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{kPa}^{-1})$	22.772	22.595	22.504	22.417	22.368

以 $\rho p^{-1}/(10^{-3} \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{kPa}^{-1})$ 对 p/kPa 作图，可得一直线，如下图

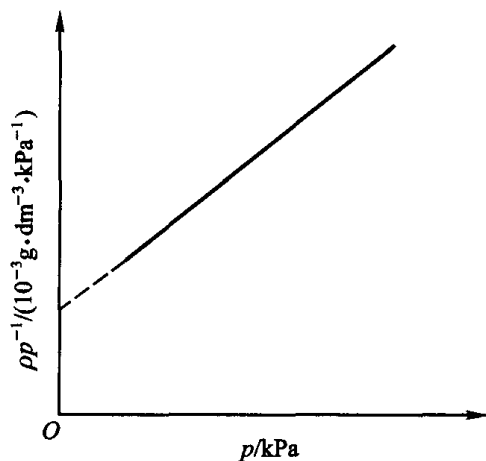


图 1-1

由图可得当 p 为零时,

$$\lim_{p \rightarrow 0} \{ \rho p^{-1} / (10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}) \} = \text{截距} = 22.237$$

即当 p 趋于零时

$$\begin{aligned} \rho/p &= 22.237 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1} \\ &= 22.237 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \end{aligned}$$

所以 $M = RT\rho/p$

$$\begin{aligned} &= 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times 22.237 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \\ &= 50.50 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故 CH_3Cl 的相对分子质量:

$$M_r = 10^3 M \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol} = 50.50$$

说明: M_r 的准确值为 50.488。此题也可根据式

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p/\rho) = RT/M$$

以 p/ρ 对 p 作图来求 M 。但不能用 ρ 对 p 作图,这是因为当 p 趋近于零时, V 趋于无限大, ρ 则趋于零。在数学上无法处理。

1.6 今有 20°C 的乙烷—丁烷混合气体, 充入一抽成真空的 200 cm^3 容器中, 直至压力达 101.325 kPa , 测得容器中混合气体的质量为 0.3897 g 。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解: 将乙烷($M_w=30\text{g/mol}, y_1$), 丁烷($M_w=58\text{g/mol}, y_2$)看成是理想气体:

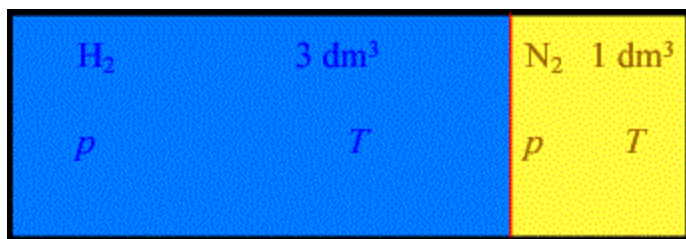
$$PV=nRT \quad n=PV/RT=8.3147 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$(y_1 \times 30 + (1-y_1) \times 58) \times 8.3147 \times 10^{-3} = 0.3897$$

$$y_1 = 0.401 \quad P_1 = 40.63 \text{ kPa}$$

$$y_2 = 0.599 \quad P_2 = 60.69 \text{ kPa}$$

1.7 如图所示, 一带隔板的容器内, 两侧分别有同温同压的氢气与氮气, 二者均可视为理想气体。



- (1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板，且隔板本身的体积可忽略不计，试求两种气体混合后的压力。
- (2) 隔板抽取前后， H_2 及 N_2 的摩尔体积是否相同？
- (3) 隔板抽取后，混合气体中 H_2 及 N_2 的分压立之比以及它们的分体积各为若干？

解：（1）等温混合后

$$p' = \frac{(n_{H_2} + n_{N_2})RT}{(V_{H_2} + V_{N_2})} = \left(\frac{pV_{H_2}}{RT} + \frac{pV_{N_2}}{RT} \right) \frac{RT}{(V_{H_2} + V_{N_2})} = p$$

即在上述条件下混合，系统的压力认为 p 。

（2）混合气体中某组分的摩尔体积怎样定义？

（3）根据分体积的定义

$$V(H_2) = 3 \text{ dm}^3, \quad V(N_2) = 1 \text{ dm}^3$$

对于分压

$$\begin{aligned} n_{H_2} &= \frac{pV_{H_2}}{RT}, \quad n_{N_2} = \frac{pV_{N_2}}{RT} \\ \therefore x(H_2) &= \frac{V_{H_2}}{V_{H_2} + V_{N_2}} = \frac{3}{4}, \quad x(N_2) = 1 - x(H_2) = \frac{1}{4} \\ p(H_2) : p(N_2) &= 3 : 1 \end{aligned}$$

1.8

氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体，各组分的摩尔分数分别为 0.89, 0.09 及 0.02。在恒定压力 101.325 kPa 下，用水吸收掉其中的氯化氢气

体,所得的混合气体中增加了压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后混合气体中氯乙烯和乙烯的分压力。

解: 以 A, B 和 D 分别代表氯乙烯、乙烯和水蒸气。洗涤后总压力 $p = 101.325 \text{ kPa}$, 水蒸气的分压 $p_D = 2.670 \text{ kPa}$ 。

$$n_A/n_B = 0.89/0.02$$

$$n_A/(n_A + n_B) = 0.89/(0.89 + 0.02) = 0.89/0.91$$

$$p_A + p_B = p - p_D = (101.325 - 2.670) \text{ kPa} = 98.655 \text{ kPa}$$

对于混合气体压力之比等于物质的量之比,故

$$p_A = (p - p_D) n_A / (n_A + n_B)$$

$$= 98.655 \text{ kPa} \times 0.89/0.91$$

$$= 96.487 \text{ kPa}$$

$$p_B = p - (p_A + p_D)$$

$$= 101.325 \text{ kPa} - (96.487 + 2.670) \text{ kPa}$$

$$= 2.168 \text{ kPa}$$

1.9 室温下一高压釜内有常压的空气,为进行实验时确保安全,采用同样温度的纯氮进行置换,步骤如下:向釜内通氮气直到 4 倍于空气的压力,尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。

解: 分析: 每次通氮气后至排气恢复至常压 p , 混合气体的摩尔分数不变。

设第一次充氮气前,系统中氧的摩尔分数为 $y(\text{O}_2)$, 充氮气后,系统中氧的摩尔分数为 $y_1(\text{O}_2)$, 则, $y_1(\text{O}_2) \times 4p = y(\text{O}_2) \times p \Rightarrow y_1(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)/4$ 。重复上面的过程,第 n 次充氮气后,系统的摩尔分数为

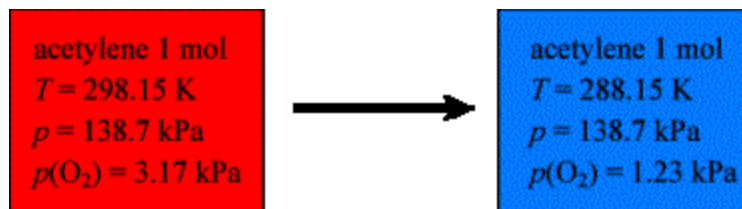
$$y_n(\text{O}_2) = y_{n-1}(\text{O}_2)/4 = y(\text{O}_2)/4^n,$$

因此

$$y_3(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)/4^3 = 0.313\%。$$

1.10 25℃时饱和了水蒸气的湿乙炔气体(即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压)总压力为 138.7 kPa,于恒定总压下冷却到 10℃,使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25℃及 10℃时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

解: 该过程图示如下



设系统为理想气体混合物，

则

$$y(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{C}_2\text{H}_2) + n(\text{O}_2)} \therefore n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)n(\text{C}_2\text{H}_2)}{p - p(\text{O}_2)}$$

$$\Delta n(\text{O}_2) = n(\text{C}_2\text{H}_2) \left[\frac{p_1(\text{O}_2)}{p - p_1(\text{O}_2)} - \frac{p_2(\text{O}_2)}{p - p_2(\text{O}_2)} \right]$$

$$\because n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1 \text{ mol}, p = 138.8 \text{ kPa}, p_1(\text{O}_2) = 3.17 \text{ kPa}, p_2(\text{O}_2) = 1.23 \text{ kPa}$$

$$\therefore \Delta n(\text{O}_2) = 1 \times \left[\frac{3.17}{138.8 - 3.17} - \frac{1.23}{138.8 - 1.23} \right] = 0.01444 \text{ mol}$$

1.11 有某温度下的 2 dm^3 湿空气，其压力为 101.325 kPa ，相对湿度为 60% 。设空气中 O_2 与 N_2 的体积分数分别为 0.21 与 0.79 ，求水蒸气、 O_2 与 N_2 的分体积。已知该温度下水的饱和蒸汽压为 20.55 kPa （相对湿度即该温度下水蒸气的分压与水的饱和蒸汽压之比）。

1.12 一密闭刚性容器中充满了空气，并有少量的水。但容器于 300 K 条件下大平衡时，容器内压力为 101.325 kPa 。若把该容器移至 373.15 K 的沸水中，试求容器中到达新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在，且可忽略水的任何体积变化。 300 K 时水的饱和蒸汽压为 3.567 kPa 。

解：将气相看作理想气体，在 300 K 时空气的分压为

$$p_1(\text{air}) = p_1 - p(\text{H}_2\text{O}, 300 \text{ K})$$

由于体积不变（忽略水的任何体积变化）， 373.15 K 时空气的分压为

$$p_2(\text{air}) = \frac{T_2}{T_1} p_1(\text{air}) = \frac{373.15}{300} (101.325 - 3.567) = 121.595 \text{ kPa}$$

由于容器中始终有水存在，在 373.15 K 时，水的饱和蒸汽压为 101.325 kPa ，系统中水蒸气的分压为 101.325 kPa ，所以系统的总压

$$p_2 = p_2(\text{air}) + p(\text{H}_2\text{O}, 373.15 \text{ K}) = 121.595 + 101.325 = 222.92 \text{ kPa}$$

1.13 CO_2 气体在 40°C 时的摩尔体积为 $0.381 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 CO_2 为范德华气体，试求其压力，并比较与实验值 5066.3 kPa 的相对误差。

解： $\text{CO}_2(\text{g})$ 的范德华常数 $a = 0.3640 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$;

$$b = 0.4267 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

$$= \{8.314 \times 313.15 / (0.381 \times 10^{-3} - 0.4267 \times 10^{-4})$$

$$- 0.3640 / (0.381 \times 10^{-3})^2\} \text{ Pa} = 5187.7 \text{ kPa}$$

$$\text{相对误差: } E = \frac{p(\text{计算}) - p(\text{实测})}{p(\text{实测})} \times 100\%$$

$$= \frac{5187.7 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.40\%$$

$E > 0$, 说明在题给条件下的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 比范德华气体更易于被压缩。

1.14 今有 0°C , 40.530 kPa 的 N_2 气体，分别用理想气体状态方程及 van der Waals 方程计算其摩尔体积。实验值为 $70.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：用理想气体状态方程计算

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{40530 \times 10^3} = 5.60 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用 van der Waals 计算，查表得知，对于 N_2 气（附录七）

$$a = 140.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 39.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \text{ 用 MatLab fzero 函数求得该方程的解为}$$

$$V_m = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

也可以用直接迭代法， $V_m = b + RT / \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ ，取初值

$$V_m = 39.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 迭代十次结果 } V_m = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.15 试由波义尔温度 T_B 的定义式，证明范德华气体的 T_B 可表示为 $T_B = a/(bR)$

式中 a, b 为范德华常数。

证：当 $T = T_B$ 时任一真实气体有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left\{ \partial(pV_m) / \partial p \right\}_{T_B} = 0$$

范德华方程可表示为

$$pV_m = RTV_m / (V_m - b) - a / V_m$$

上式在 $T = T_B$ 下对 p 微分可得

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right\}_{T_B} &= \frac{RT_B}{V_m - b} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} + \frac{a}{V_m^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \\ &= \left\{ \frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right\} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \end{aligned}$$

在 $T = T_B$ 下, 当压力趋于零时, 上式中的 $(\partial V_m / \partial p)_{T_B} \neq 0$, 故必然存在

$$RT_B / (V_m - b) - RT_B V_m / (V_m - b)^2 + a / V_m^2 = 0$$

由上式可得

$$\begin{aligned} a / V_m^2 &= RT_B V_m / (V_m - b)^2 - RT_B / (V_m - b) \\ &= bRT_B / (V_m - b)^2 \end{aligned}$$

$$T_B = (a / bR) (V_m - b)^2 / V_m^2$$

当 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$, $(V_m - b)^2 = V_m^2$, 故

$$T_B = a / bR$$

1.16 把 25°C 的氧气充入 40dm^3 的氧气钢瓶中, 压力达 $202.7 \times 10^2 \text{kPa}$ 。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

解：氧气的 $T_c = -118.57^\circ\text{C}$, $P_c = 5.043 \text{MPa}$

氧气的 $T_r = 298.15 / (273.15 - 118.57) = 1.93$, $P_r = 20.27 / 5.043 = 4.02$

$Z = 0.95$

$PV = ZnRT$

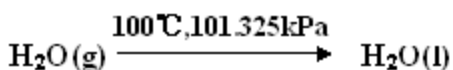
$n = PV / ZRT = 202.7 \times 10^5 \times 40 \times 10^{-3} / (8.314 \times 298.15) / 0.95 = 344.3 (\text{mol})$

氧气的质量 $m = 344.3 \times 32 / 1000 = 11 (\text{kg})$

第二章 热力学第一定律

2.1 1mol 水蒸气 ($\text{H}_2\text{O}, \text{g}$) 在 100°C , 101.325kPa 下全部凝结成液态水。求过程的功。假设：相对于水蒸气的体积, 液态水的体积可以忽略不计。

解： $n = 1\text{mol}$

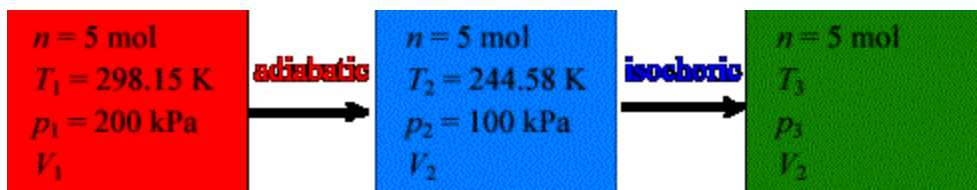


恒温恒压相变过程, 水蒸气可看作理想气体,

$$W = -p_{\text{amb}} \Delta V = -p(V_1 - V_g) \approx pV_g = nRT = 3.102\text{kJ}$$

2.2 始态为 25℃, 200 kPa 的 5 mol 某理想气体, 经途径 a, b 两不同途径到达相同的末态。途径 a 先经绝热膨胀到 -28.47℃, 100 kPa, 步骤的功 $W_a = -5.57 \text{ kJ}$; 再恒容加热到压力 200 kPa 的末态, 步骤的热 $Q_a = 25.42 \text{ kJ}$ 。途径 b 为恒压加热过程。求途径 b 的 W_b 及 Q_b 。

解: 先确定系统的始、末态



对于途径 b, 其功为

$$W_b = -p_1 \Delta V = -p_1 \times \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR p_1 \left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right)$$

$$W_b = -5 \times 8.314 \times 200 \times 10^3 \times \left(\frac{244.58}{100 \times 10^3} - \frac{298.25}{200 \times 10^3} \right) = 7.940 \text{ kJ}$$

根据热力学第一定律

$$W_a + Q_a = W_b + Q_b$$

$$\therefore Q_b = W_a + Q_a - W_b = -5.57 + 25.42 - (-7.940) = 27.79 \text{ kJ}$$

2.3 某理想气体 $C_{v,m} = 1.5R$ 。今有该气体 5mol 在恒容下温度升高 50℃。求过程的 W, Q, ΔH 和 ΔU 。

解: 理想气体恒容升温过程 $n = 5 \text{ mol}$ $C_{v,m} = 3/2R$

$$Q_v = \Delta U = n C_{v,m} \Delta T = 5 \times 1.5R \times 50 = 3.118 \text{ kJ}$$

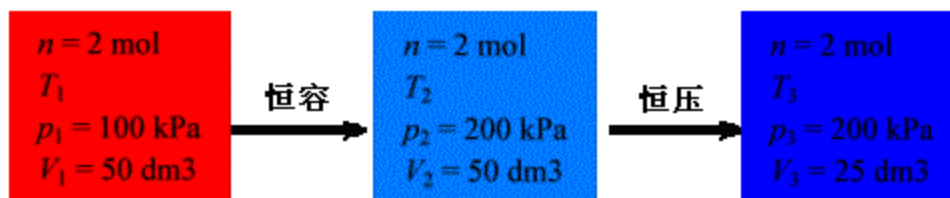
$$W = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + nR \Delta T = n C_{p,m} \Delta T$$

$$= n (C_{v,m} + R) \Delta T = 5 \times 2.5R \times 50 = 5.196 \text{ kJ}$$

2.4 2mol 某理想气体, $C_{p,m} = 7/2R$ 。由始态 100kPa, 50dm³, 先恒容加热使压力升高至 200kPa, 再恒压冷却使体积缩小至 25dm³。求整个过程的 W, Q, ΔH 和 ΔU 。

解: 过程图示如下



由于 $p_1V_1 = p_3V_3$, 则 $T_3 = T_1$, 对理想气体 ΔH 和 ΔU 只是温度的函数
 $\Delta H = \Delta U = 0$

该途径只涉及恒容和恒压过程, 因此计算功是方便的

$$W = -p_{\text{ext}}\Delta V = -p_3\Delta V = -200 \times 10^3 \times (25 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}) \\ = 5.00 \text{ kJ}$$

根据热力学第一定律

$$Q = \Delta U - W = 0 - 5.00 = -5.00 \text{ kJ}$$

2.5 1mol 某理想气体于 27°C 、 101.325kPa 的始态下, 现受某恒定外压恒温压缩至平衡态, 再恒容升温至 97.0°C 、 250.00 kPa 。求过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。已知气体的 $C_{V,m} = 20.92 \text{ J K mol}^{-1}$ 。

解: $n = 1\text{mol}$ 理想气体

$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 = 27^\circ\text{C} \\ p_1 = 101.325\text{kPa} \\ V_1 \end{array} \right. \xrightarrow[\text{(1)}]{\text{恒容、恒外压}} \left\{ \begin{array}{l} t_2 = 27^\circ\text{C} \\ p_2 = p_{\text{环}} \\ V_2 \end{array} \right. \xrightarrow[\text{(2)}]{\text{恒容}} \left\{ \begin{array}{l} t_3 = 97^\circ\text{C} \\ p_3 = 1013.25\text{kPa} \\ V_3 = V_2 \end{array} \right.$$

$$p_{\text{环}} = p_2 = p_3 \times \frac{T_1}{T_3}$$

$$W_1 = -p_{\text{环}}\Delta V = -p_2(V_2 - V_1) = -(p_2V_2 - p_2V_1) \\ = -\left(nRT_2 - p_2 \frac{nRT_1}{p_1}\right) = -\left[nRT_2\left(1 - \frac{p_2}{p_1} \times \frac{T_1}{T_2}\right)\right] \\ = -\left[nRT_2\left(1 - \frac{p_3}{p_1} \times \frac{T_1}{T_3}\right)\right] \\ = \left[-1 \times 8.314 \times 300.15 \left(1 - \frac{10}{1} \times \frac{300.15}{370.15}\right)\right] \text{ J} = 17740 \text{ J}$$

$$W_2 = 0$$

$$W = W_1 + W_2 = 17740 \text{ J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(t_2 - t_1) = [1 \times 20.92(97 - 27)] \text{ J} = 1464 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(t_3 - t_1) = n(C_{V,m} + R)(t_3 - t_1) = 1 \times (8.314 + 20.92) \times (97 - 27) = 2046 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (1464 - 17740) \text{ J} = -16276 \text{ J}$$

2.6 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = \{26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 14.25 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(1) 求 300 K 至 800 K 间 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平均摩尔定压热容 $C_{p,m}$;

(2) 求 1 kg 常压下 $\text{CO}_2(\text{g})$ 从 300 K 恒压加热到 800 K 时所需的热 Q 。

解: $m = 1 \text{ kg}, \text{CO}_2(\text{g})$

$$T_1 = 300 \text{ K} \xrightarrow{dp=0} T_2 = 800 \text{ K}$$

(1) 平均摩尔定压热容的定义为

$$\bar{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT / (T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) &= \int_1^2 \{ 26.75 + 42.258 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 14.25 \\ &\quad \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 \} dT / (T_2 - T_1) \\ &= \{ 26.75 \times (800 - 300) + 42.258 \times 10^{-3} \times \\ &\quad (800^2 - 300^2) / 2 - 14.25 \times 10^{-6} \times \\ &\quad (800^3 - 300^3) / 3 \} / (800 - 300) \\ &= 45.384 \end{aligned}$$

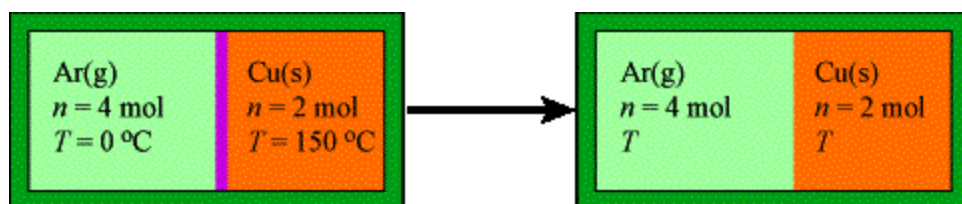
所以 $\bar{C}_{p,m} = 45.384 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) $M(\text{CO}_2) = 44.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} Q &= n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1) \\ &= \{ 1 \text{ kg} / (44.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \} \times 45.384 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\quad \times (800 - 300) \text{ K} \\ &= 515.6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2.7 容积为 0.1 m^3 的恒容密闭容器中有一绝热隔板, 其两侧分别为 0°C , 4 mol 的 $\text{Ar}(\text{g})$ 及 150°C , 2 mol 的 $\text{Cu}(\text{s})$ 。现将隔板撤掉, 整个系统达到热平衡, 求末态温度 t 及过程的 ΔH 。已知: $\text{Ar}(\text{g})$ 和 $\text{Cu}(\text{s})$ 的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 分别为 $20.786 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $24.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 且假设均不随温度而变。

解: 图示如下



假设: 绝热壁与铜块紧密接触, 且铜块的体积随温度的变化可忽略不计

则该过程可看作恒容过程, 因

$$\begin{aligned} n(\text{Ar}, \text{g}) C_{V,m}(\text{Ar}, \text{g}) [t - t(\text{Ar}, \text{g})] &= n(\text{Cu}, \text{s}) C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s}) [t(\text{Cu}, \text{s}) - t] \\ t &= \frac{n(\text{Cu}, \text{s}) C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s}) t(\text{Cu}, \text{s})}{n(\text{Ar}, \text{g}) C_{V,m}(\text{Ar}, \text{g}) + n(\text{Cu}, \text{s}) C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s})} \\ &= \frac{2 \times 24.435 \times 150}{4 \times (20.786 - 8.314) + 2 \times 24.435} = 74.23^\circ\text{C} \end{aligned}$$

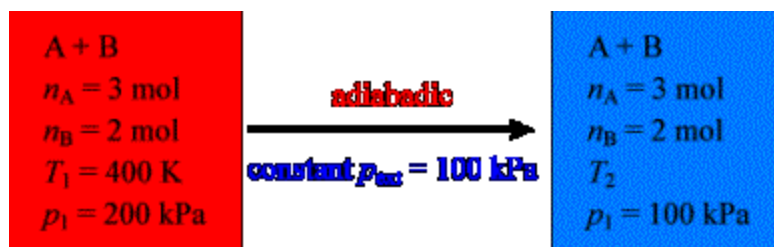
此

假设气体可看作理想气体, $C_{V,m}(\text{Cu}, s) \approx C_{p,m}(\text{Cu}, s)$, 则

$$\begin{aligned}\Delta H &= n(\text{Ar}, g)C_{p,m}\Delta t + n(\text{Cu}, s)C_{V,m}\Delta t' \\ &= 4 \times 20.784 \times (74.23 - 0) + 2 \times 24.435 \times (150 - 74.23) \\ &= 2.47 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2.8 单原子理想气体 A 与双原子理想气体 B 的混合物共 5 mol, 摩尔分数 $y_B = 0.4$, 始态温度 $T_1 = 400 \text{ K}$, 压力 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今该混合气体绝热反抗恒外压 $p = 100 \text{ kPa}$ 膨胀到平衡态。求末态温度 T_2 及过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 。

解: 过程图示如下



分析: 因为是绝热过程, 过程热力学能的变化等于系统与环境间以功的形势所交换的能量。因此,

$$\Delta U = -p_{\text{ext}} \Delta V = [n_A C_{V,m}(\text{A}) + n_B C_{V,m}(\text{B})] \Delta T$$

单原子分子 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 双原子分子 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$

$$-p_{\text{ext}} \left[\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right] = \left[\frac{3}{2}Rn_A + \frac{5}{2}Rn_B \right] (T_2 - T_1)$$

$$\text{i.g. } -5RT_2 + \frac{5RT_1 p_{\text{ext}}}{p_1} = \frac{19}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$\therefore T_2 = \left(\frac{5p_{\text{ext}}}{p_1} + \frac{19}{2} \right) T_1 \left/ \left(5 + \frac{19}{2} \right) \right. = 331.03 \text{ K}$$

由于对理想气体 U 和 H 均只是温度的函数, 所以

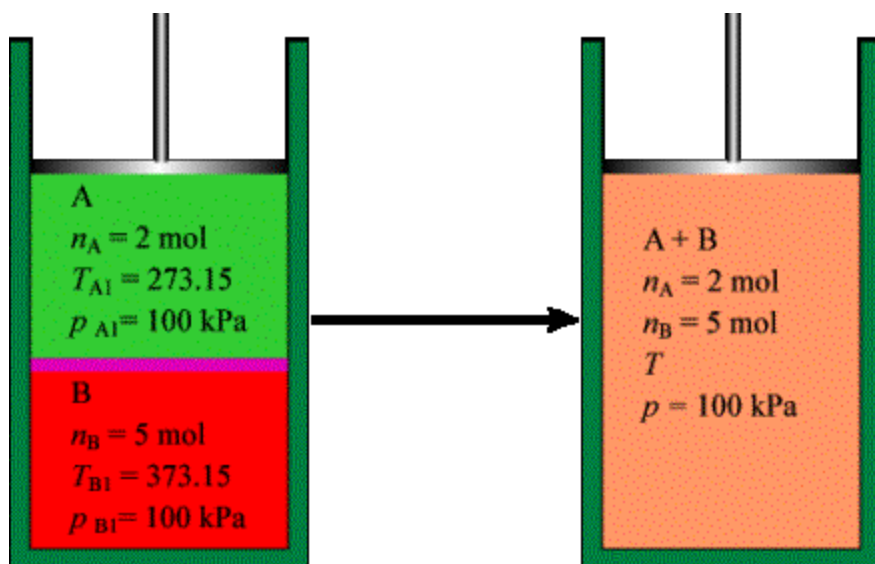
$$\Delta U = \frac{19}{2} R \Delta T = \frac{19}{2} \times 8.314 \times (331.03 - 400) = 5.448 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)] \Delta T = \frac{29}{2} R (331.03 - 400) = -8.315 \text{ kJ}$$

$$Q = 0, W = \Delta U = 5.448 \text{ kJ}$$

2.9 在一带活塞的绝热容器中有一绝热隔板，隔板的两侧分别为 2 mol，0℃的单原子理想气体 A 及 5 mol，100℃的双原子理想气体 B，两气体的压力均为 100 kPa。活塞外的压力维持在 100 kPa 不变。今将容器内的隔板撤去，使两种气体混合达到平衡态。求末态的温度 T 及过程的 $W, \Delta U$ 。

解：过程图示如下



假定将绝热隔板换为导热隔板，达热平衡后，再移去隔板使其混合，则

$$\begin{aligned} n_A C_{p,m}(A)(T - T_{A1}) &= n_B C_{p,m}(B)(T_{B1} - T) \\ T &= \frac{n_A C_{p,m}(A) T_{A1} + n_B C_{p,m}(B) T_{B1}}{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)} \\ &= \frac{2 \times (5R/2) \times 273.15 + 5 \times (7R/2) \times 373.15}{2 \times (5R/2) + 5 \times (7R/2)} = 350.93 \text{ K} \end{aligned}$$

由于外压恒定，求功是方便的

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_{\text{ext}} \left[\frac{(n_A + n_B)RT}{p} - \left(\frac{n_A RT_{A1}}{p_{A1}} + \frac{n_B RT_{B1}}{p_{B1}} \right) \right] \\ &= -R[(n_A + n_B)T - (n_A T_{A1} + n_B T_{B1})] \\ &= -8.314 \times [7 \times 350.93 - (2 \times 273.15 + 5 \times 373.15)] = -369.6 \text{ J} \end{aligned}$$

由于汽缸为绝热，因此

$$\Delta U = W = -369.6 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + [pV - (p_{A1}V_{A1} + p_{B1}V_{B1})] \\ &= \Delta U + R[nT - (n_A T_{A1} + n_B T_{B1})] \\ &= -369.6 + 8.314 \times [7 \times 350.93 - (2 \times 273.15 + 5 \times 373.15)] \\ &= 0 \text{ J}\end{aligned}$$

2.10 已知水 (H_2O , l) 在 100°C 的饱和蒸气压 $p^* = 101.325 \text{ kPa}$ ，在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

。求在在 100°C ， 101.325 kPa 下使 1 kg 水蒸气全部凝结成液体水时的

$Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。设水蒸气适用理想气体状态方程式。

解：该过程为可逆相变

$$\Delta H = -n \Delta_{\text{vap}} H_m = -\frac{10^3}{18.0184} \times 40.668 = -2257 \text{ kJ}$$

$$\text{恒压, } Q = \Delta H = -2257 \text{ kJ}$$

$$W = -p_{\text{ex}} \Delta V = -p_{\text{ex}} \frac{nRT}{p} = -nRT = \frac{10^3}{18.0184} \times 8.314 \times 373.15$$

$$= 172.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = W + Q = -2257 + 172.2 = -2085 \text{ kJ}$$

2.11 已知水 (H_2O , l) 在 100°C 的饱和蒸气压 $p^s = 101.325 \text{ kPa}$ ，在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

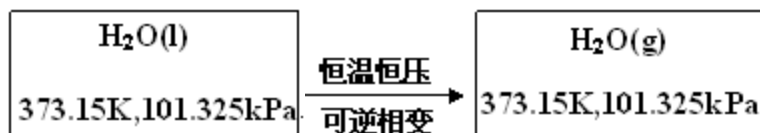
。试分别求算下列两过程的 W ， Q ， ΔU 和 ΔH 。（水蒸气可按理想气体处理）

(1) 在 100°C ， 101.325 kPa 条件下， 1 kg 水蒸发为水蒸气

(2) 在恒定 100°C 的真空容器中， 1 kg 水全部蒸发为水蒸气，并且水蒸气压力恰好为 101.325 kPa 。

解：(1) 题给过程的始末态和过程特性如下：

$$n = m/M = 1 \text{ kg} / 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 55.509 \text{ mol}$$



题给相变焓数据的温度与上述相变过程温度一致，直接应用公式计算

$$Q_p = \Delta H = n \Delta_{\text{vap}} H_m = n (\Delta_{\text{vap}} H_m) = 2257 \text{ kJ}$$

$$W = -p_{\text{amb}} \Delta V = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -n_g RT = -172.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_p + W = 2084.79 \text{ kJ}$$

(2) 真空容器中 $W = 0 \text{ kJ}$

2.12 已知 100 kPa 下冰的熔点为 0 °C，此时冰的比熔化焓 $D_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水和冰的平均定压热容 $\bar{c}_p$ 分别为 $4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今在绝热容器内向 1 kg 50 °C 的水中投入 0.8 kg 温度 -20 °C 的冰。求：

(1) 末态的温度。

(2) 末态水和冰的质量。

解：1 kg 50 °C 的水降温致 0 °C 时放热

$$Q_{\text{r}} = m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water}) \Delta T = 1000 \times 4.184 \times 50 = 209.2 \text{ kJ}$$

0.8 kg -20 °C 的冰升温致 0 °C 时所吸热

$$Q_{\text{a}} = m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice}) \Delta T = 800 \times 2.00 \times 20 = 32.0 \text{ kJ}$$

完全融化则需热

$$Q_{\text{m}} = m_{\text{ice}} D_{\text{fus}}h = 800 \times 333.3 = 266.64 \text{ kJ}$$

因此，只有部分冰熔化。所以系统末态的温度为 0 °C。设有 m_{ice} g 的冰熔化，则有

$$\begin{aligned} m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice})(T - T_{\text{ice}}) + m_{\text{ice}} D_{\text{fus}}h &= m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water})(T_{\text{water}} - T) \\ m_{\text{ice}} &= \frac{m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water})(T_{\text{water}} - T) - m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice})(T - T_{\text{ice}})}{D_{\text{fus}}h} \\ &= \frac{1000 \times 4.184 \times 50 - 800 \times 2.000 \times 20}{333.3} \\ &= 531.65 \text{ g} \end{aligned}$$

系统冰和水的质量分别为

$$\begin{aligned} m_{\text{ice}} &= 800 - 531.65 = 268.34 \text{ g} \\ m_{\text{water}} &= 1000 + 531.65 = 1531.65 \text{ g} \end{aligned}$$

2.13 100 kPa 下, 冰 ($\text{H}_2\text{O}, \text{s}$) 的熔点为 0°C 。在此条件下冰的摩尔融化热 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} = 6.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。已知在 $-10^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 范围内过冷水 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$) 和冰的摩尔定压热容分别为 $C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 76.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在常压及 -10°C 下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

解: 过程图示如下



平衡相变点 $(273.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$, 因此

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}} &= C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(273.15 - 263.15) - \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} \\ &\quad + C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s})(263.15 - 273.15) \\ &= 75.75 \times 10 - 6.012 \times 10^3 - 37.30 \times 10 \\ &= -5.621 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2.14 已知水 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$) 在 100°C 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水和水蒸气在 $25 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围间的平均摩尔定压热容分别为

$$\bar{C}_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ 和 } \bar{C}_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

求在 25°C 时水的摩尔蒸发焓。

解: 由已知温度的相变焓求未知温度的相变焓, 常压下对气体摩尔焓的影响通常可以忽略, 可直接应用 p68 公式 (2.7.4)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) &= \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(373.15 \text{ K}) + \int_{373.15}^{298.15} [C_{p,\text{m}}(\text{g}) - C_{p,\text{m}}(\text{l})] dT \\ \therefore \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) &= 43.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.15 25°C 下, 密闭恒容的容器中有 10 g 固体奈 $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ 在过量的 $\text{O}_2(\text{g})$ 中完全燃烧成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。过程放热 401.727 kJ 。求

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应进程;

(2) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ 的 $\Delta_{\text{c}} U_{\text{m}}^\circ$;

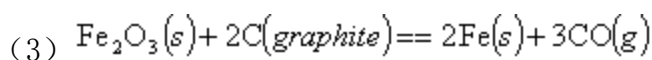
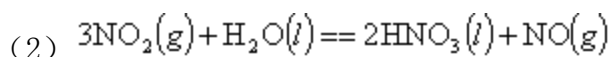
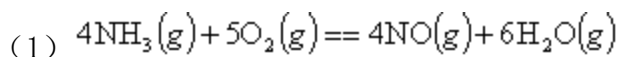
(3) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ 的 $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\circ}$;

解: (1) C_{10}H_8 的分子量 $M = 128.174$, 反应进程 $\xi = 10/M = 78.019 \text{ mmol}$ 。

$$(2) \Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^{\circ} = Q/\xi = -401.727/(78.019 \times 10^{-3}) = -5149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^{\circ} &= \Delta nRT \\ \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\circ} &= -\Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^{\circ} + \Delta nRT = -5149 \times 10^3 - 2 \times 8.314 \times 298.15 \\ (3) \quad &= -5154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.16 应用附录中有关物资在 25°C 的标准摩尔生成焓的数据, 计算下列反应在 25°C 时的 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$ 及 $\Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\circ}$ 。



解: 查表知

	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46.11	90.25	-241.818	-285.830
	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{HNO}_3(\text{l})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	33.18	-174.10	-824.2	-110.525

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}, \quad \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} - \Delta n(\text{g})RT$$

$$(1) \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = -905.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\circ} = -907.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta n(\text{g}) = 1$$

$$(2) \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = -71.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\circ} = -66.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta n(\text{g}) = -2$$

$$(3) \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} = -492.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\circ} = -485.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta n(\text{g}) = 3$$

2.17 应用附录中有关物资的热化学数据, 计算 25°C 时反应

$2\text{CH}_3\text{OH}(l) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3(l) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准摩尔反应焓，要求：

- (1) 应用 25℃的标准摩尔生成焓数据； $\text{D}_f H_m^s (\text{HCOOCH}_3, l) = - 379.07 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1}$
- (2) 应用 25℃的标准摩尔燃烧焓数据。

解：查表知 $\text{D}_f H_m^s (\text{CH}_3\text{OH}, l) = - 238.66 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1}$

Compound	$\text{D}_f H_m^s / \text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$	$\text{D}_c H_m^s / \text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	- 238.66	- 726.51
$\text{O}_2(g)$	0	0
$\text{HCOOCH}_3(l)$	- 379.07	- 979.5
$\text{H}_2\text{O}(l)$	- 285.830	0

因此，由标准摩尔生成焓

$$\begin{aligned} \text{D} H_m^s &= \sum_B n_B \text{D}_f H_m^s (B) \\ &= 2' (- 285.830) + (- 379.07) - 2' (- 238.66) \\ &= - 473.41 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由标准摩尔燃烧焓

$$\begin{aligned} \text{D} H_m^s &= - \sum_B n_B \text{D}_c H_m^s (B) \\ &= - \{ - 979.5 - 2' (- 726.51) \} \\ &= - 473.52 \text{ kJ}\times\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. 18

(1) 写出同一温度下，一定聚集状态分子式为 C_nH_{2n} 的物质的

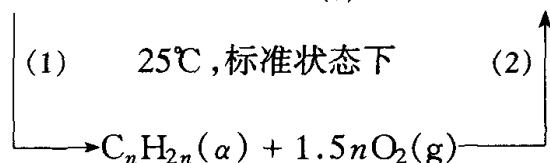
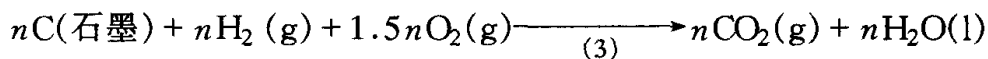
$\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_c H_m^\ominus$ 之间的关系式;

(2) 若 25℃ 下, 环丙烷 CH_2-CH_2 (g) 的 $\Delta_c H_m^\ominus = -2\,091.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,



求该温度下气态环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解: (1) 设 C_nH_{2n} 的聚集状态为 α , 其生成反应与燃烧反应化学计量式的关系如下:



反应(1) 为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\alpha)$ 的生成反应, 故

$$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}, \alpha)$$

反应(2) 为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\alpha)$ 的燃烧反应, 故

$$\Delta H_2 = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}, \alpha)$$

反应(3) 为 $n\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $n\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成反应, 故

$$\Delta H_3 = n\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + n\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

故在一定温度的标准状态下,

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}, \alpha) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}, \alpha) = n\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + n\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

(2) 已知 25℃ 时, 气态环丙烷的燃烧焓

$$\Delta_c H_m^\ominus = -2\,091.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由教材附录查得 25℃ 时,

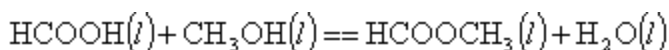
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

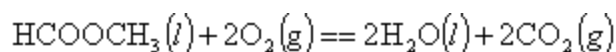
前已导出(以 C_3H_6 代表环丙烷)

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) &= 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) \\ &= \{-3(393.509 + 285.830) - (-2\,091.5)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 53.483 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.19 已知 25℃ 甲酸甲酯 ($\text{HCOOCH}_3, \text{l}$) 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为 $-979.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甲酸 (HCOOH, l)、甲醇 ($\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}$)、水 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$) 及二氧化碳 (CO_2, g) 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-424.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-309.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应用这些数据求 25℃ 时下列反应的标准摩尔反应焓。



解：显然要求出甲酸甲酯（ HCOOCH_3 ，1）的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$



$$\Delta_c H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) = 2\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l)$$

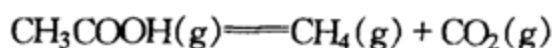
$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) &= 2\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_c H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) \\ &= -2 \times (393.509 + 285.83) + 979.5 = -379.178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOH}, l) \\ &= -379.178 - 285.83 + 238.66 + 424.72 = 1.628 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2.20

已知 $\text{CH}_3\text{COOH}(g)$, $\text{CH}_4(g)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 分

别为 $52.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $37.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $31.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试由附录中三化合物的标准摩尔生成焓计算 1 000 K 时下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



解：由附录查得 25℃ 时

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{g}) = -432.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{g}) \\ &= -(74.81 + 393.509 - 432.25) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -36.069 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

对于题给反应，

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= \sum_B \nu_B C_{p,m}(B, \beta) \\ &= \bar{C}_{p,m}(\text{CH}_4, \text{g}) + \bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) - \bar{C}_{p,m}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{g}) \\ &= (37.7 + 31.4 - 52.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 16.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

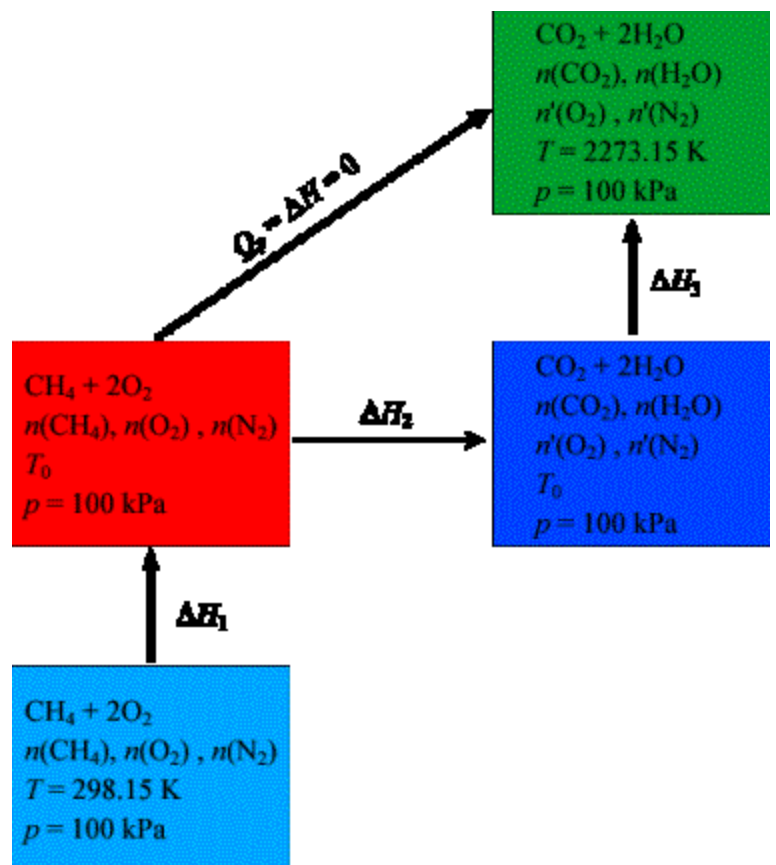
$T = 1\,000 \text{ K}$ 时题给反应的标准摩尔反应焓

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta_r C_{p,m} dT \\ &= \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_{p,m}(T - T_1) \\ &= -36.069 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 16.18 \times (1\,000 - 298.15) \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -24.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2.21 甲烷与过量 50% 的空气混合，为使恒压燃烧的最高温度能达到 2000°C ，求燃烧前混合气体应预热到多少摄氏度。物资的标准摩尔生成焓数据见附录。空气组成按 $y(\text{O}_2, \text{g}) = 0.21$ ， $y(\text{N}_2, \text{g}) = 0.79$ 计算。各物资的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 分别为： $\text{CH}_4(\text{g}) 75.31$ ； $\text{O}_2(\text{g}) 33.47$ ； $\text{N}_2(\text{g}) 33.47$ ； $\text{CO}_2(\text{g}) 54.39$ ； $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) 41.84$ 。

解：燃烧为恒压绝热过程。化学反应式 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

设计途径如下



在 T_0 下甲烷燃烧的摩尔反应热为 $\Delta_r H_m^\circ(T_0)$ ，则

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 \\
 \therefore \Delta H_2 &\approx \Delta_r H_m^\circ(T_0) = -\Delta H_3 \\
 &= -[n(\text{CO}_2)\bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + n'(\text{O}_2)\bar{C}_{p,m}(\text{O}_2) \\
 &\quad + n'(\text{N}_2)\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2)](2273.15 - T_0) \\
 &= -[54.39n(\text{CO}_2) + 41.84n(\text{H}_2\text{O}) + 33.47n'(\text{O}_2) + 33.47n'(\text{N}_2)] \\
 &\quad \times (2273.15 - T_0)
 \end{aligned}$$

$\Delta_r H_m^\circ(T_0)$ 可由 $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 表出 (Kirchhoff 公式)

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\circ(T_0) &= \Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m} \times (T_0 - 298.15) \\
 &= [-2 \times 241.818 - 393.509 + 74.81] \times 10^3 - 4.18(T_0 - 298.15) \\
 &= -802.335 \times 10^3 - 4.18(T_0 - 298.15)
 \end{aligned}$$

设甲烷的物质量为 1 mol，则 $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ ， $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$ ， $n'(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}$ ，

$$n'(\text{N}_2) = 11.2857 \text{ mol}$$

最后得到

$$-802.335 \times 10^3 - 4.18(T_0 - 298.15) = -549.2724(2273.15 - T_0)$$

$$\therefore T_0 = 808.54 \text{ K} = 535.4^\circ \text{C}$$

2.22

氢气与过量 50% 的空气混合物置于密闭恒容的容器中, 始态温度为

25°C, 压力为 100 kPa。

将氢气点燃, 反应瞬间完成后, 求系统所能达到的最高温度和最大压力。

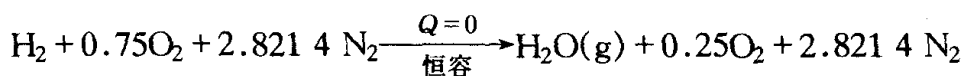
空气的组成按 $y(\text{O}_2) = 0.21$, $y(\text{N}_2) = 0.79$ 计算。水蒸气的标准摩尔生成焓见教材附录。各气体的定容摩尔热容分别为: $C_{V,m}(\text{O}_2) = C_{V,m}(\text{N}_2) = 25.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{V,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 37.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。假设气体适用理想气体状态方程。

解: 在体积恒定的容器中发生燃烧反应, 瞬间完成, 常发生爆炸, 求爆炸反应在理论上可能达到的最高温度和最大压力应按绝热恒容计算。由反应 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可知, 每燃烧 1 mol 的 $\text{H}_2(\text{g})$, 在理论上需要 0.5 mol 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 。

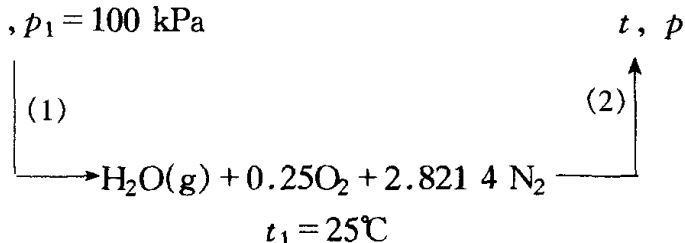
今以 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 为计算基准, $\text{O}_2(\text{g})$ 过量 50%, 所需 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量

$$n(\text{O}_2) = 0.5(1 + 50\%) \text{ mol} = 0.75 \text{ mol}^{-1}$$

同时必然引入 $\text{N}_2(\text{g})$, $n(\text{N}_2) = 0.75 \text{ mol} \times 79/21 = 2.8214 \text{ mol}$ 。可通过下列过程来计算反应可能达到的最高温度和最大压力



$$t_1 = 25^\circ \text{C}, p_1 = 100 \text{ kPa}$$



解法 1: 题给过程为 $Q = 0$, $dV = 0$, $W' = 0$, 可由 $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ 来计算末态的温度。由附录查得:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过程(1)为恒容恒温反应过程:

$$\Delta H_1 = n(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15 \text{ K})$$

$$= -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol}$$

$$= -241.818 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r n(g) = -0.5 \text{ mol}$$

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta_r n(g)RT_1$$

$$= -241.818 \text{ kJ} + 0.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$= -240.579 \text{ kJ}$$

过程(2) 为反应产物的恒容升温过程:

$$\Delta U_2 = \sum n_B C_{V,m}(B, \text{产物})(t - t_1)$$

$$= \{n(\text{H}_2\text{O}, g)C_{V,m}(\text{H}_2\text{O}, g) + n(\text{O}_2)C_{V,m}(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)C_{V,m}(\text{N}_2)\}(t - t_1)$$

$$= (37.66 + 0.25 \times 25.1 + 2.8214 \times 25.1)(t/^\circ\text{C} - 25)\text{J}$$

$$= 114.752 \times (t/^\circ\text{C} - 25) \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -240.579 \text{ kJ} + 114.752 \times (t/^\circ\text{C} - 25) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 0$$

由上式可得最高温度

$$t = \left(\frac{240.579}{114.752 \times 10^{-3}} + 25 \right) ^\circ\text{C} = 2121.5^\circ\text{C}$$

$$\sum n_B(\text{反应物}, g) = n_1(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)$$

$$= (0.75 + 2.8214 + 1) \text{ mol}$$

$$= 4.5714 \text{ mol}$$

$$\sum n_B(\text{产物}, g) = n_2(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2\text{O}, g)$$

$$= 4.0714 \text{ mol}$$

因为 $p_1 V = \sum n_B(\text{反应物}, g)RT_1, pV = \sum n_B(\text{产物}, g)RT$

所以 $p = \frac{\sum n_B(\text{产物}, g)T}{\sum n_B(\text{反应物}, g)T_1} \times p_1 = \frac{4.0714 \times 2394.65}{4.5714 \times 298.15} \times 100 \text{ kPa}$
 $= 715.3 \text{ kPa}$

解法 2: 末态温度也可由 $\Delta_r H$ 来计算。

前已求出: $\Delta H_1 = -241.818 \text{ kJ}$

$$\Delta_r(pV) = \sum n_B(\text{产物}, g)RT - \sum n_B(\text{反应物}, g)RT_1$$

$$= (4.0714 \times 8.3145 T/\text{K} - 4.5714 \times 8.3145 \times 298.15)\text{J}$$

$$= (33.852 T/\text{K} - 11332.36) \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

因为 $\Delta_r U = 0$

所以 $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r(pV) = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Delta H_2 = \{n(\text{H}_2\text{O}, g)C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + n_2(\text{O}_2)C_{p,m}(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)C_{p,m}(\text{N}_2)\}(T - T_1)$$

$$= \{(37.66 + 8.3145) + (2.8214 + 0.25) \times (25.1 + 8.3145)\}(T/\text{K} - 298.15)\text{J}$$

$$= 148.604 \times (T/\text{K} - 298.15)\text{J}$$

$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \{-241.818 \times 10^3 + 148.604 \times (T/K - 298.15)\} J$$

$$= \Delta_r(pV) = (33.852 T/K - 11\,332.36) J$$

由上式可得末态温度

$$T = \frac{241.818 \times 10^3 + 148.604 \times 298.15 - 11\,332.36}{148.604 - 33.852} K$$

$$= 2\,394.65 K (\text{即 } t = 2\,121.5^\circ C)$$

2.23 某双原子理想气体 1mol 从始态 350K, 200kPa 经过如下五个不同过程达到各自的平衡态, 求各过程的功 W。

- (1) 恒温下可逆膨胀到 50kPa;
- (2) 恒温反抗 50kPa 恒外压不可逆膨胀;
- (3) 绝热可逆膨胀到 50kPa;
- (4) 绝热反抗 50kPa 恒外压不可逆膨胀。
- (5) 恒温向真空膨胀到 50kPa

解: 双原子理想气体

$$n = 5 \text{ mol}; \quad C_{V,m} = (5/2) R; \quad C_{p,m} = (7/2) R$$

$$1) (T_1=350K, P_1=200kPa) \xrightarrow{\text{恒温可逆膨胀}} (T_2 = T_1, P_2 = 50kPa)$$

$$W_{r,T} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -4.034 kJ$$

$$2) (T_1=350K, P_1=200kPa) \xrightarrow[\text{不可逆膨胀}]{\text{恒温恒外压}} (T_2 = T_1, P_2 = 50kPa)$$

$$W = -p_{amb} \Delta V = -p_2(V_2 - V_1) = (-nRT_2 + nRT_1 \frac{P_2}{P_1}) = -2.183 kJ$$

$$3) (T_1=350K, P_1=200kPa) \xrightarrow{\text{绝热可逆膨胀}} (T_2 = ?, P_2 = 50kPa)$$

由绝热过程方程得

$$T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{R/C_{p,m}} \times T_1 = 235.54 K$$

$$\text{绝热过程 } Q = 0, \quad W_{r,a} = \Delta U = n C_{V,m} \Delta T = -2.379 kJ$$

$$4) (T_1=350K, P_1=200kPa) \xrightarrow{\text{绝热不可逆膨胀}} (T_2 = ?, P_2 = 50kPa)$$

$$\text{过程绝热 } Q = 0, \quad W = \Delta U$$

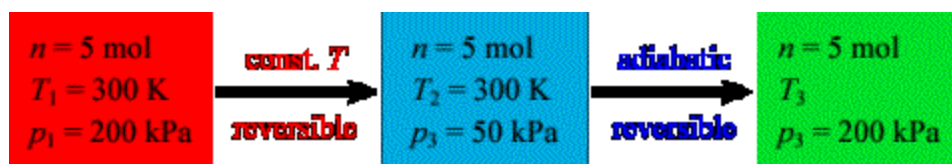
$$-p_{amb} \Delta V = n C_{V,m} \Delta T \quad \text{解得 } T_2 = 275 K$$

$$\therefore W = \Delta U = C_{V,m} \Delta T = -1.559 kJ$$

$$5) W = 0 kJ$$

2.24 5 mol 双原子气体从始态 300 K, 200 kPa, 先恒温可逆膨胀到压力为 50 kPa, 在绝热可逆压缩到末态压力 200 kPa。求末态温度 T 及整个过程的 $Q, W, \Delta U$ 及 ΔH 。

解：过程图示如下



要确定 T_3 ，只需对第二步应用绝热状态方程

$$T_3 = T_2 \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \text{ 对双原子气体}$$

$$C_{V,m} = \frac{5R}{2}, C_{p,m} = \frac{7R}{2}, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{7}{5}$$

因此

$$T_3 = T_2 \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 300 \times \left(\frac{200}{50} \right)^{2/7} = 445.80 \text{ K}$$

由于理想气体的 U 和 H 只是温度的函数，

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 5 \times (5R/2) \times (445.8 - 300) = 15.15 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 5 \times (7R/2) \times (445.8 - 300) = 21.21 \text{ kJ}$$

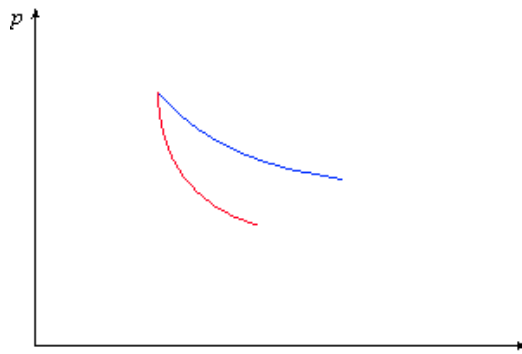
整个过程由于第二步为绝热，计算热是方便的。而第一步为恒温可逆

$$\Delta U_1 = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore Q = Q_1 = -W_1 &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 5 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{200}{50} = 17.29 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = 15.15 - 17.29 = -2.14 \text{ kJ}$$

2.25 求证在理想气体 p - V 图上任一点处，绝热可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的绝对值。



证明：根据理想气体绝热方程，

$$\frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} = 1 \quad \text{得 } p = p_1 V_1^\gamma V^{-\gamma} = nRT V_1^{\gamma-1} V^{-\gamma}, \text{ 因此}$$

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T = -nRT \gamma V_1^{\gamma-1} V^{-\gamma-1} \quad \text{。因此绝热线在 } (p_1, V_1) \text{ 处的斜}$$

率为

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{V=V_1} = -nRT \gamma V_1^{\gamma-1} V_1^{-\gamma-1} = -\frac{nRT \gamma}{V_1^2}$$

恒温线在 (p_1, V_1) 处的斜率为

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{V=V_1} = -\frac{nRT}{V^2} \bigg|_{V=V_1} = -\frac{nRT}{V_1^2} \text{。}$$

由于 $\gamma > 1$ ，因此绝热可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的绝对值。

第三章 热力学第二定律

3.1 卡诺热机在 $T_1 = 600 \text{ K}$ 的高温热源和 $T_2 = 300 \text{ K}$ 的低温热源间工作。求

(1) 热机效率 η ；

(2) 当向环境做功 $-W = 100 \text{ kJ}$ 时，系统从高温热源吸收的热 Q_1 及向低温热源放出的热 $-Q_2$ 。

解：卡诺热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_h} = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$$

根据定义

$$\eta = \frac{-W}{Q} \therefore Q = \frac{-W}{\eta} = \frac{100}{0.5} = 200 \text{ kJ}$$

$$Q + Q_1 = -W \therefore -Q_1 = Q - (-W) = 200 - 100 = 100 \text{ kJ}$$

3.2

某地热水的温度为 65°C , 大气温度为 20°C 。若分别利用一可逆热机和一不可逆热机从地热水中取出 1000J 的热量。

(1) 分别计算两热机对外所做功; 已知不可逆热机效率是可逆热机效率的 80% ;

(2) 分别计算两热机向大气放出的热。

解: 高温热源为地热水: $T_1 = 338.15\text{K}$, $Q_1 = 1000\text{J}$

低温热源为大气: $T_2 = 293.15\text{K}$

$$(1) \eta_r = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{338.15 - 293.15}{338.15} = 0.133$$

所以 $W_r = -Q\eta_r = -1000 \times 0.133\text{J} = -133\text{J}$

$$\eta = 0.8\eta_r = 0.8 \times 0.133 = 0.1065$$

$$W = -Q\eta = -1000 \times 0.1065\text{J} = -106.5\text{J}$$

$$(2) \text{ 由 } \eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \text{ 得 } Q_2 = -Q_1 - W$$

所以 $Q_{r,2} = -Q_1 - W_r = (133 - 1000)\text{J} = -867\text{J}$

$$Q_2 = -Q_1 - W = (106.5 - 1000)\text{J} = -893.5\text{J}$$

3.3 高温热源温度 $T_1 = 600\text{K}$, 低温热源 $T_2 = 300\text{K}$ 。今有 120kJ 的热直接从高温热源传给低温热源, 求此过程的 ΔS 。

解: 将热源看作无限大, 因此, 传热过程对热源来说是可逆过程

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 120 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{600} \right)$$

$$= 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.4 已知氮 (N_2, g) 的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$C_{p,m} = \left\{ 27.32 + 6.226 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 0.9502 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

将始态为 300K , 100kPa 下 1mol 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 置于 1000K 的热源中, 求下列过程

(1) 经恒压过程; (2) 经恒容过程达到平衡态时的 $Q, \Delta S$ 及 ΔS_{iso} 。

解：在恒压的情况下

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) \frac{dT}{T} = 27.32 \ln \frac{T_2}{T_1} + 6.226 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) \\ &\quad - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\ &= 36.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) dT = 27.32(T_2 - T_1) + \frac{6.226 \times 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\ &\quad - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{3} (T_2^3 - T_1^3) \\ &= 21.65 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-21.65 \times 10^3}{1000} = -21.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = 36.82 - 21.65 = 15.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在恒容情况下，将氮（N₂, g）看作理想气体

$$\begin{aligned}C_{v,m} &= C_{p,m} - R \\ &= \left[19.01 + 6.226 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 0.9502 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

将 $C_{v,m}(T)$ 代替上面各式中的 $C_{p,m}(T)$ ，即可求得所需各量

$$\begin{aligned}\Delta S &= 26.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; Q = 15.83 \text{ kJ}; \Delta S_{\text{amb}} = -15.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \\ \Delta S_{\text{iso}} &= -10.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3.5 始态为 $T_1 = 300 \text{ K}$ ， $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 的某双原子理想气体 1 mol，经下列不同途径变化到 $T_2 = 300 \text{ K}$ ， $p_2 = 100 \text{ kPa}$ 的末态。求各步骤及途径的 $Q, \Delta S$ 。

- (1) 恒温可逆膨胀；
- (2) 先恒容冷却至使压力降至 100 kPa，再恒压加热至 T_2 ；
- (3) 先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa，再恒压加热至 T_2 。

解：（1）对理想气体恒温可逆膨胀， $U = 0$ ，因此

$$\begin{aligned}
 Q_r &= -W_r = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\
 &= 1 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{200}{100} = 1.729 \text{ kJ} \\
 \Delta S &= \frac{Q_r}{T} = \frac{1729}{300} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 先计算恒容冷却至使压力降至 100 kPa, 系统的温度 T :

$$\begin{aligned}
 T &= T_1 \frac{p}{p_1} = 300 \times \frac{100}{200} = 150 \text{ K} \\
 Q_1 &= nC_{V,m}(T - T_1) = 1 \times \frac{5R}{2} \times (150 - 300) = -3.118 \text{ kJ} \\
 \Delta S_1 &= nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} = -14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 Q_2 &= nC_{p,m}(T_2 - T) = 1 \times \frac{7R}{2} \times (300 - 150) = 4.365 \text{ kJ} \\
 \Delta S_1 &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = 20.170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 Q &= Q_1 + Q_2 = 1.247 \text{ kJ} \\
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

(3) 同理, 先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa 时系统的温度 T :

根据理想气体绝热过程状态方程,

$$T = T_1 \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300 \times \left(\frac{100}{200} \right)^{2/5} = 246.1 \text{ K}$$

各热力学量计算如下

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= 0; \quad \Delta S_1 = 0 \\
 Q_2 &= \Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T) = \frac{7R}{2} \times (300 - 246.1) = 1.568 \text{ kJ} \\
 \Delta S_2 &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = \frac{7R}{2} \ln \frac{300}{246.1} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 Q &= Q_2 = 1.568 \text{ kJ}; \quad \Delta S = \Delta S_2 = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

3.6 1mol 理想气体在 $T=300\text{K}$ 下, 从始态 100kPa 经历下列过程达到各自的平衡态。求各过程的 Q 、 ΔS 、 ΔS_{iso} 。

- (1) 可逆膨胀至末态压力 50kPa;
- (2) 反抗恒定外压 50kPa 不可逆膨胀至平衡态;

(3) 向真空自由膨胀至原体积的 2 倍。

解: $n = 1 \text{ mol}$ 理想气体

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 300 \text{ K} \\ p_1 = 100 \text{ kPa}, V_1 \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T = 300 \text{ K} \\ p_2 = 50 \text{ kPa} \end{array} \right.$$

题给三个不同过程的始末状态相同, 而且 T 恒定, 故各过程系统的熵变皆为

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(p_1/p_2) = nR \ln 2 \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \ln 2 = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

但三个过程进行的方式各不相同, 故它们的热也不等。过程(1)为理想气体恒温可逆过程, 故 $\Delta U_1 = 0$ 。

$$\begin{aligned} Q_1 &= -W_r = nRT \ln(p_1/p_2) = T \Delta S = (300 \times 5.763) \text{ J} \\ &= 1.729 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = -Q_1/T = -1.729 \text{ J}/300 \text{ K} = -5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = 0$$

过程(2)为恒温, 恒外压不可逆过程, $\Delta U_2 = 0$ 。

$$\begin{aligned} Q_2 &= -W_2 = p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) = p_2 V_2 - p_2 V_1 = nRT(1 - p_2/p_1) \\ &= 0.5 nRT = (0.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 300) \text{ J} = 1.247 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = -Q_2/T = -1.247 \text{ kJ}/300 \text{ K} = -4.157 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = (5.763 - 4.157) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.606 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程(3)为理想气体向真空中自由膨胀, 不反抗任何外力, 且为恒温过程, 此过程系统与环境无任何能量的交换, 故

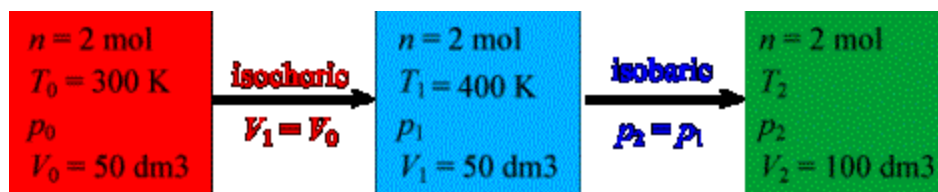
$$Q_3 = 0$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = -Q_3/T = 0$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.7 2 mol 双原子理想气体从始态 300 K, 50 dm³, 先恒容加热至 400 K, 再恒压加热至体积增大到 100 dm³, 求整个过程的 Q , W , ΔU , ΔH 及 ΔS 。

解: 过程图示如下



先求出末态的温度

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \left(\frac{nRT_1}{V_1} \right) \times \frac{V_2}{nR} = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 400 \times \frac{100}{50} = 800 \text{ K}$$

因此,

$$\Delta U = nC_{V,m}(T - T_0) = 2 \times \frac{5R}{2} \times (800 - 300) = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_0) = 2 \times \frac{7R}{2} \times (800 - 300) = 29.10 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_1}{T_0} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times \frac{5R}{2} \ln \frac{400}{300} + 2 \times \frac{7R}{2} \ln \frac{800}{400} \\ &= 52.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= nC_{V,m}(T_1 - T_0) + nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 2 \times \frac{5R}{2} \times (400 - 300) + 2 \times \frac{7R}{2} \times (800 - 400) = 27.44 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = 20.79 - 27.44 = -6.65 \text{ kJ}$$

两个重要公式

$$(1) \quad dH = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp$$

$$(2) \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV$$

对理想气体

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

$$dH = C_p dT$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

3.8 5 mol 单原子理想气体, 从始态 300 K, 50 kPa 先绝热可逆压缩至 100 kPa, 再恒压冷却至体积为 85 dm³ 的末态。求整个过程的 Q, W, ΔU, ΔH 及 ΔS。

解: $n = 5 \text{ mol}$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = 50 \text{ kPa} \\ T_1 = 300 \text{ K} \end{array} \right. \xrightarrow[(1)]{Q_r=0} \left\{ \begin{array}{l} p_2 = 100 \text{ kPa} \\ T_2 \end{array} \right. \xrightarrow[(2)]{dp=0} \left\{ \begin{array}{l} p_3 = p_2, T_3 \\ V_3 = 85 \text{ dm}^3 \end{array} \right.$$

单原子理想气体的 $C_{V,m} = 1.5 R$, $C_{p,m} = 2.5 R$

$$T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{R/C_{p,m}} = 300 \text{ K} \times (100/50)^{0.4} = 395.85 \text{ K}$$

$$T_3 = p_3 V_3 / nR = \{100 \times 85 / (5 \times 8.3145)\} \text{ K} = 204.46 \text{ K}$$

整个过程的

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_3 - T_1) \\ &= \{5 \times 1.5 \times 8.3145 \times (204.46 - 300)\} \text{ J} = -5.958 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1)$$

$$= \{5 \times 2.5 \times 8.314 \times (204.46 - 300)\} \text{ J} = -9.930 \text{ kJ}$$

因 $\Delta S_1 = 0$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_2 = nC_{p,m} \ln(T_3/T_2) \\ &= \{5 \times 2.5 \times 8.314 \times \ln(204.46/395.85)\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -68.664 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 = Q_2 = \Delta H_2 = nC_{p,m}(T_3 - T_2) \\ &= \{5 \times 2.5 \times 8.314 \times (204.46 - 395.85)\} \text{ J} \\ &= -19.891 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = \{-5.958 - (-19.891)\} \text{ kJ} = 13.93 \text{ kJ}$$

功也可直接求算

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) - p_2(V_3 - V_2) \\ &= nR\{1.5 \times (T_2 - T_1) - (T_3 - T_2)\} \\ &= [5 \times 8.314 \times \{1.5 \times (395.85 - 300) - (204.46 - 395.85)\}] \text{ J} \\ &= 13.93 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3.9 始态 300K, 1MPa 的单原子理想气体 2mol, 反抗 0.2MPa 的恒定外压绝热不可逆膨胀至平衡态。求过程的 $W, \Delta V, \Delta H$ 及 ΔS

解:

$n=2\text{mol}$ $T_1=300\text{K}$ $P_1=1\text{MPa}$ $V_1=?$	绝 热 恒 压	$n=2\text{mol}$ $T_2=?$ $P_2=0.2\text{MPa}$ $V_2=?$
--	------------	--

$$\because \text{绝热} \quad \therefore Q=0 \quad \Delta U=W$$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2\left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1}\right)$$

$$n \times \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) = -nRT_2 + \frac{0.2n}{1} \times RT_1$$

$$T_2 = 204\text{K}$$

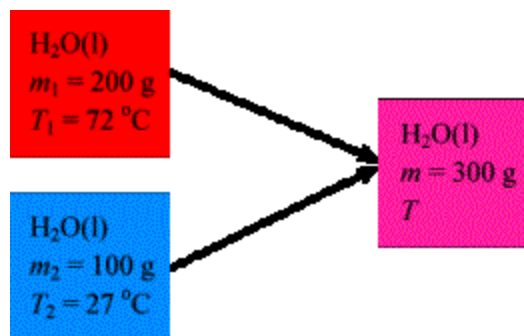
$$\therefore \Delta U = W = 2 \times \frac{3}{2} R(204 - 300) = -2.395 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \int nC_{p,m} dT = 2 \times \frac{5}{2} R(204 - 300) = -3.991 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 10.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.10 常压下将 100 g, 27°C 的水与 200 g, 72°C 的水在绝热容器中混合, 求最终水温 t 及过程的熵变 ΔS 。已知水的比定压热容 $C_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 过程图解如下



$$200 \times c_p (T_1 - T) = 100 \times c_p (T - T_2)$$

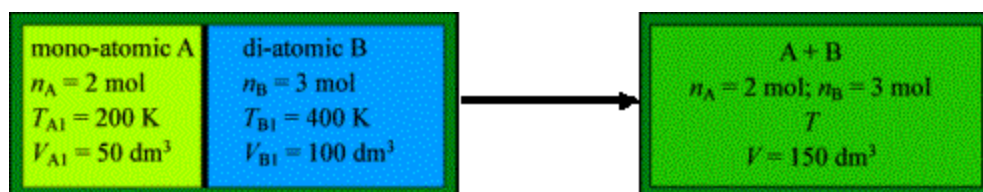
$$T = \frac{200T_1 + 100T_2}{200 + 100} = 57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_p \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T}{T_2}$$

$$= 4.184 \times \left[200 \times \ln \frac{330.15}{345.15} + 100 \times \ln \frac{330.15}{300.15} \right] = 2.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.11 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板，隔板一侧为 2 mol 的 200 K，50 dm³ 的单原子理想气体 A，另一侧为 3 mol 的 400 K，100 dm³ 的双原子理想气体 B。今将容器中的绝热隔板撤去，气体 A 与气体 B 混合达到平衡。求过程的 ΔS 。

解：过程图示如下



系统的末态温度 T 可求解如下

$$\begin{aligned} \Delta U &= n_A C_{V,m}(A)(T - T_{A1}) + n_B C_{V,m}(B)(T - T_{B1}) = 0 \\ \therefore T &= \frac{n_A C_{V,m}(A) T_{A1} + n_B C_{V,m}(B) T_{B1}}{n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)} \\ &= \frac{2 \times (3R/2) \times 200 + 3 \times (5R/2) \times 400}{2 \times (3R/2) + 3 \times (5R/2)} = 342.86 \text{ K} \end{aligned}$$

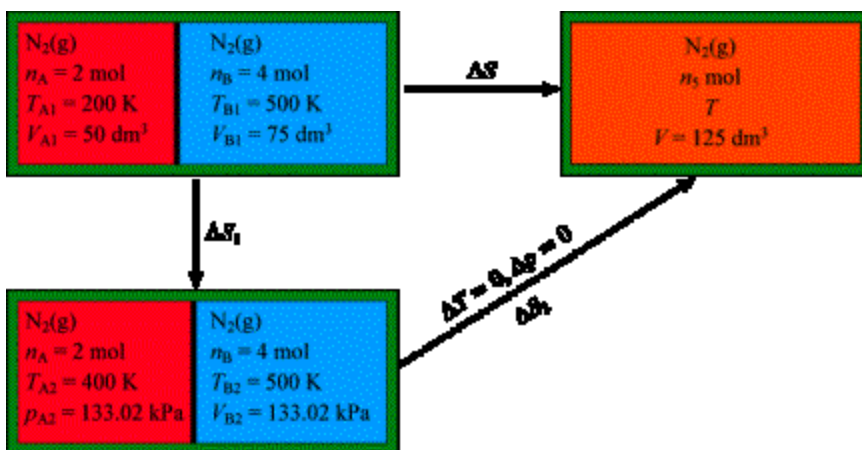
系统的熵变

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \Delta S(A) + \Delta S(B) \\
&= n_A C_{V,m}(A) \ln \frac{T}{T_{A1}} + n_A R \ln \frac{V_A}{V_{A1}} + n_B C_{V,m}(B) \ln \frac{T}{T_{B1}} + n_B R \ln \frac{V_B}{V_{B1}} \\
&= 3R \ln \frac{342.86}{200} + 2R \ln \frac{150}{50} + 7.5R \ln \frac{342.86}{400} + 3R \ln \frac{150}{100} \\
&= 32.31 \cdot K^{-1}
\end{aligned}$$

注：对理想气体，一种组分的存在不影响另外组分。即 A 和 B 的末态体积均为容器的体积。

3.12 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板，隔板两侧均为 $N_2(g)$ 。一侧容积 50 dm^3 ，内有 200 K 的 $N_2(g)$ 2 mol ；另一侧容积为 75 dm^3 ，内有 500 K 的 $N_2(g)$ 4 mol ； $N_2(g)$ 可认为理想气体。今将容器中的绝热隔板撤去，使系统达到平衡态。求过程的 ΔS 。

解：过程图示如下



同上题，末态温度 T 确定如下

$$\begin{aligned}
\Delta U &= n_A C_{V,m}(T - T_{A1}) + n_B C_{V,m}(T - T_{B1}) = 0 \\
\therefore T &= \frac{n_A T_{A1} + n_B T_{B1}}{n_A + n_B} = \frac{2 \times 200 + 4 \times 500}{2 + 4} = 400 \text{ K} \\
p &= \frac{nRT}{V} = \frac{6RT}{125} = 133.02 \text{ kPa}
\end{aligned}$$

经过第一步变化，两部分的体积和为

$$\begin{aligned}
V_{A2} &= \frac{2RT}{p}, \quad V_{B2} = \frac{4RT}{p} \\
V_{A2} + V_{B2} &= \frac{6RT}{p} = V = 125 \text{ dm}^3
\end{aligned}$$

即，除了隔板外，状态 2 与末态相同，因此

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 = \Delta S(A) + \Delta S(B) \\ &= n_A C_{V,m}(A) \ln \frac{T}{T_{A1}} + n_A R \ln \frac{V_A}{V_{A1}} + n_B C_{V,m}(B) \ln \frac{T}{T_{B1}} + n_B R \ln \frac{V_B}{V_{B1}} \\ &= 5R \ln \frac{400}{200} + 2R \ln \frac{125}{3 \times 50} + 10R \ln \frac{400}{500} + 4R \ln \frac{2 \times 125}{3 \times 75} \\ &= 10.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

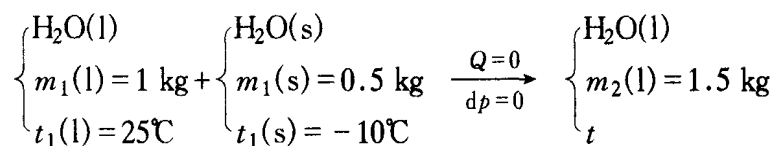
3.13 甲醇 (CH_3OH) 在 101.325KPa 下的沸点 (正常沸点) 为 64.65°C ，在此条件下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 35.32 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求在上述温度、压力条件下，1Kg 液态甲醇全部成为甲醇蒸汽时 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

解：

$$\begin{aligned}n &= \frac{1000}{32} = 31.25 \text{ mol} \\ \therefore \Delta H &= n \Delta_{\text{vap}}H = 31.25 \times 35.32 = 1103.75 \text{ KJ} \\ W &= -P(V_2 - V_1) = -101.32 \times 10^3 \left(\frac{31.25 \times 8.314 \times 337.8}{101.32 \times 10^3} - 0 \right) = -87.765 \text{ KJ} \\ \because \text{恒压蒸发} \therefore Q_p &= \Delta H \\ Q &= 1103.75 \text{ KJ} \\ \Delta U &= Q + W = 1015.985 \text{ KJ} \\ \Delta S &= \frac{\Delta H}{T} = \frac{1103.75}{337.8} = 3.26 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3.15 常压下冰的熔点为 0°C ，比熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，水和冰的比定压热容分别为 $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2.000 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。系统的始态为一绝热容器中的 1 kg， 25°C 的水及 0.5 kg， -10°C 的冰。求系统达到平衡后，过程的 ΔS 。

解：将冰投入水中之后，可能会出现两种情况。先假设冰全部熔化，末态温度 t 应等于或大于 0°C ，题给过程可表示为



$$c_p(l) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, c_p(s) = 2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} h(\text{H}_2\text{O}, s) = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

根据绝热、恒压过程的 $\Delta H = 0$, 可求出末态温度 t 。

$$\Delta H = m_1(l) c_p(l) \{t - t_1(l)\} + m_1(s) c_p(s) \{0 - t_1(s)\} + m_1(s) \times \Delta_{\text{fus}} h(\text{H}_2\text{O}, s) + m_1(s) c_p(l) (t - 0) = 0$$

$$t = \frac{m_1(l) c_p(l) t_1(l) + m_1(s) c_p(s) t_1(s) - m_1(s) \Delta_{\text{fus}} h(\text{H}_2\text{O}, s)}{c_p(l) \{m_1(l) + m_1(s)\}}$$

$$= \left(\frac{10^3 \times 4.184 \times 25 + 0.5 \times 10^3 \times (-10) \times 2.000 - 0.5 \times 10^3 \times 333.3}{4.184 \times 1.5 \times 10^3} \right) ^\circ\text{C}$$

$$= -11.48^\circ\text{C}$$

$t < 0^\circ\text{C}$ 不合理, 现假设冰部分熔化, 末态冰、水两相平衡共存, 其温度只能是 0°C 。设末态的质量为 $m_2(s)$ 。同样用 $Q = 0, dp = 0$ 过程的 $\Delta H = 0$ 来计算 $m_2(s)$ 。

$$\Delta H = m_1(l) c_p(l) \{0 - t_1(l)\} + m_1(s) c_p(s) \{0 - t_1(s)\} + \{m_1(s) - m_2(s)\} \Delta_{\text{fus}} h(\text{H}_2\text{O}, s) = 0$$

$$m_2(s) = m_1(s) - \frac{m_1(l) c_p(l) t_1(l) + m_1(s) c_p(s) t_1(s)}{\Delta_{\text{fus}} h(\text{H}_2\text{O}, s)}$$

$$= 0.5 \times 10^3 \text{ g} - \frac{1 \times 10^3 \times 4.184 \times 25 + 0.5 \times 10^3 \times 2.000 \times (-10)}{333.3} \text{ g}$$

$$= 216.17 \text{ g}$$

冰熔化部分的质量

$$m(s) = m_1(s) - m_2(s) = 500 \text{ g} - 216.17 \text{ g} = 283.83 \text{ g}$$

$$\Delta S = m_1(l) c_p(l) \ln \frac{T}{T_1(l)} + m_1(s) c_p(s) \ln \frac{T}{T_1(s)} + \frac{m(s) \Delta_{\text{fus}} h(\text{H}_2\text{O}, s)}{T}$$

$$= \left(1 \times 10^3 \times 4.184 \ln \frac{273.15}{298.15} + 0.5 \times 10^3 \times 2.000 \ln \frac{273.15}{263.15} + \frac{283.83 \times 333.3}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 17.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.16 将装有 0.1 mol 乙醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(l)$ 的小玻璃瓶放入容积为 10 dm^3 的恒容密闭的真空容器中, 并在 35.51°C 的恒温槽中恒温。 35.51°C 为在 101.325 kPa 下乙醚的沸点。已知在此条件下乙醚的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 25.104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今将小玻璃瓶打破, 乙醚蒸发至平衡态。求

(1) 乙醚蒸气的压力;

(2) 过程的 $Q, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

解: 将乙醚蒸气看作理想气体, 由于恒温

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \times 8.314 \times (273.15 + 35.51)}{10 \times 10^{-3}} = 25.66 \text{ kPa}$$

各状态函数的变化计算如下

$$\Delta H = n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 0.1 \times 25.104 = 2.5104 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{0.1 \times 25.104 \times 10^3}{308.66} - 0.1 \times 8.314 \ln \frac{25.66}{101.325}$$

$$= 9.275 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

忽略液态乙醚的体积

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - nRT = 2.5104 \times 10^3 - 0.1 \times 8.314 \times 308.66$$

$$= 2.2538 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U = 2.2538 \text{ kJ}$$

3.17 已知苯(C_6H_6)在 101.325 kPa 下于 80.1℃ 沸腾,其摩尔蒸发 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} =$

30.878 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液体苯的摩尔定压热容 $C_{p,\text{m}} = 142.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

今将 40.53 kPa, 80.1℃ 的苯蒸气 1 mol, 先恒温可逆压缩至 101.325 kPa, 并凝结成液态苯, 再在恒压下将其冷却至 60℃。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

解: 以 B 代表苯, 题给过程可表示为

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$= -nRT_1 \ln(p_2/p_1) - n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} + nC_{p,\text{m}}(\text{B}, \text{l})(T_4 - T_3)$$

$$= \{-8.314 \times 353.25 \ln(101.325/40.53) - 30.878 \times 10^3 + 142.7 \times (333.15 - 353.25)\} \text{ J}$$

$$= -36.438 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (5.628 - 36.438) \text{ kJ} = -30.81 \text{ kJ}$$

$$\Delta(pV) = -p_1 V_1 = -nRT_1$$

$$\Delta H = \Delta U - \Delta(pV) = -(30.81 + 8.314 \times 353.25 \times 10^{-3}) \text{ kJ}$$

$$= -33.747 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= nR \ln(p_1/p_2) - n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(B)/T_1 + nC_{p,\text{m}}(\text{l}) \ln(T_4/T_3)$$

$$= \{8.314 \times \ln(40.53/101.325) - 30.878 \times 10^3/353.25 + 142.7 \ln(333.15/353.25)\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -103.39 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.18 $\text{O}_2(\text{g})$ 的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$C_{p,\text{m}} = \{28.17 + 6.297 \times 10^{-2}(T/\text{K}) - 0.7494 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

已知 25℃ 下 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵 $S_{\text{m}}^{\circ} = 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求 $\text{O}_2(\text{g})$

在 100°C, 50 kPa 下的摩尔规定熵值 S_m 。

解：由公式 $dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp$ 知

$$\begin{aligned} S_m &= S_m^\circ + \int_{298.15\text{K}}^{373.15\text{K}} \frac{C_p}{T} dT - R \ln \frac{50}{100} \\ &= 205.138 + 28.17 \ln \frac{373.15}{298.15} + 6.297 \times 10^{-3} \times 75 \\ &\quad - \frac{0.7494 \times 10^{-6}}{2} (373.15^2 - 298.15^2) - R \ln \frac{50}{100} \\ &= 217.675 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

3.19 已知 25°C 时液态水的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水在 25°C 时的饱和蒸气压 $p^s = 3.1663 \text{ kPa}$ 。求 25°C 时水

蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数。

解：恒温下

$$dG = -p dV, \quad \Delta G = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

对凝聚相恒温过程 $\Delta G \approx 0$ ，因此

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) &= \Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - RT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= -237.129 \times 10^{-3} - 298.15 R \ln \frac{3.1663}{100} \\ &= -228.571 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3.20 100°C 的恒温槽中有一带有活塞的导热圆筒，筒中为 2 mol $\text{N}_2(g)$ 及装与小玻璃瓶中的 3 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 。环境的压力即系统的压力维持 120 kPa 不变。今将小玻璃瓶打碎，液态水蒸发至平衡态。求过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 及 ΔG 。

已知：水在 100°C 时的饱和蒸气压为 $p^s = 101.325 \text{ kPa}$ ，在此条件下水

的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：将气相看作理想气体。系统终态 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔分数为 $3/5 = 0.6$ ，因此

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的分压为

$$p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = y(\text{H}_2\text{O}, \text{g})p = 0.6 \times 120 = 72 \text{ kPa}$$

$$Q_p = \Delta H = n(\text{H}_2\text{O})\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 4 \times 40.668 = 122.004 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\Delta H}{T} - n(\text{H}_2\text{O})R \ln \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p_1(\text{H}_2\text{O})} - n(\text{N}_2)R \ln \frac{p_2(\text{N}_2)}{p_1(\text{N}_2)} \\ &= \frac{122.004 \times 10^3}{373.15} - 3R \ln \frac{72}{101.325} - 2R \ln \frac{48}{120} \\ &= 350.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 122.004 \times 10^3 - p \times \left(\frac{5RT}{p} - \frac{2RT}{p} \right)$$

$$= 122.004 \times 10^3 - 3 \times 373.15R = 112.697 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U - Q = 112.697 - 122.004 = -9.307 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta(S) = 122.004 \times 10^3 - 373.15 \times 350.71 \\ &= -8.864 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta(S) = 112.697 \times 10^3 - 373.15 \times 350.71 \\ &= -18.170 \text{ kJ}\end{aligned}$$

3.21 已知 100°C 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa ，此条件下水的摩尔蒸发焓

$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在置于 100°C 恒温槽中的容积为 100 dm^3 的密闭容器中，有压力 120 kPa 的过饱和蒸气。此状态为亚稳态。今过饱和蒸气失稳，部分凝结成液态水达到热力学稳定的平衡态。求过程的 $Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 及 ΔG 。

解：凝结蒸气的物质质量为

$$\begin{aligned}n &= \frac{V}{RT}(p_1 - p_2) = \frac{100 \times 10^{-3}}{373.15R}(120 - 101.325) \times 10^3 \\ &= 0.602 \text{ mol}\end{aligned}$$

热力学各量计算如下

$$\Delta H = -n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = -0.602 \times 40.668 = -24.481 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{24.481 \times 10^3}{373.15} - \frac{100 \times 120}{373.15} \ln \frac{101.325}{120}$$

$$= -60.166 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_V = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - V\Delta(p)$$

$$= -24.481 \times 10^3 - 100 \times 10^{-3} (101.325 - 120) \times 10^3$$

$$= -22.614 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -24.481 \times 10^3 + 373.15 \times 60.166$$

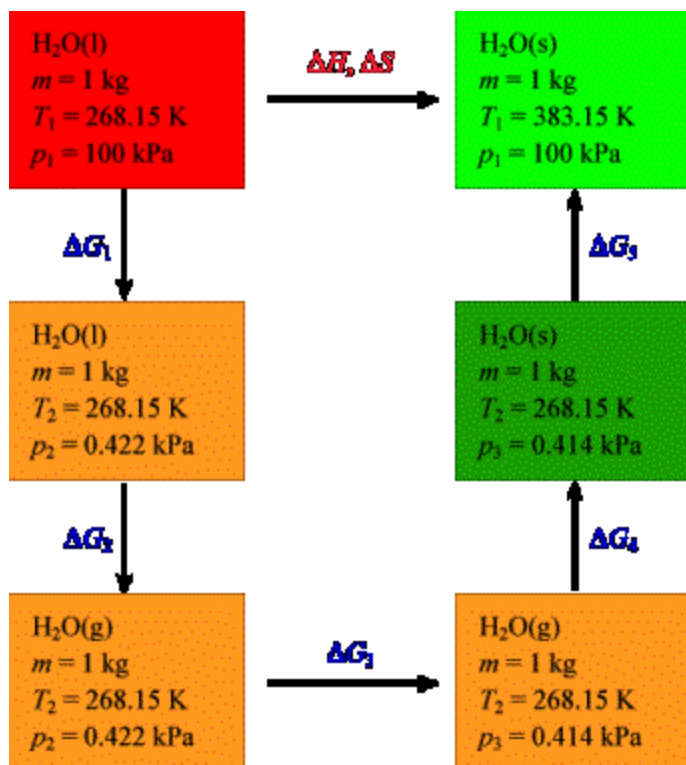
$$= -2.030 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -22.614 \times 10^3 + 373.15 \times 60.166$$

$$= -0.163 \text{ kJ}$$

3.22 已知在 100 kPa 下水的凝固点为 0°C，在 -5°C，过冷水的比凝固焓 $\Delta_i^s h = -322.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，过冷水和冰的饱和蒸气压分别为 $p^s(\text{H}_2\text{O}, l) = 0.422 \text{ kPa}$ ， $p^s(\text{H}_2\text{O}, s) = 0.414 \text{ kPa}$ 。今在 100 kPa 下，有 -5°C 1 kg 的过冷水变为同样温度、压力下的冰，设计可逆途径，分别按可逆途径计算过程的 ΔS 及 ΔG 。

解：设计可逆途径如下



第二步、第四步为可逆相变， $\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$ ，第一步、第五步为凝

聚相的恒温变压过程, $\Delta G_1 \approx 0$, $\Delta G_5 \approx 0$, 因此

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 \\ &= \Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_3}{p_2} = \frac{1000}{18.0148} \times 268.15 R \ln \frac{0.414}{0.422} \\ &= -2.369 \text{ kJ} \\ \Delta S &= \frac{1}{T} (\Delta H - \Delta G) = \frac{-1000 \times 322.4 + 2.369 \times 10^3}{268.15} \\ &= -1.194 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

该类题也可以用化学势来作,

$$m^i(T, p^i) = m^{\text{E}}(pg) + RT \ln(p^i/p)$$

$$m^l(T, p^l) = m^{\text{E}}(pg) + RT \ln(p^l/p)$$

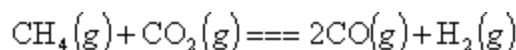
$$\mu^i(T, p^i) - \mu^l(T, p^l) = RT \ln(p^i/p^l)$$

对于凝聚相, 通常压力下, 可认为化学势不随压力改变, 即

$$m^i(T, 100 \text{ kPa}) \gg m^i(T, p^i), \quad m^l(T, 100 \text{ kPa}) \gg m^l(T, p^l)$$

因此, $\Delta G = n \left[m^i(T, 100 \text{ kPa}) - m^l(T, 100 \text{ kPa}) \right] = nRT \ln(p^i/p^l)$

3.23 化学反应如下:



- (1) 利用附录中各物质的 $S_{\text{m}}^{\circ}, \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}$ 数据, 求上述反应在 25°C 时的 $\Delta S_{\text{m}}^{\circ}, \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\circ}$;
- (2) 利用附录中各物质的 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}$ 数据, 计算上述反应在 25°C 时的 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\circ}$;
- (3) 25°C , 若始态 $\text{CH}_4(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的分压均为 150 kPa , 末态 $\text{CO}(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的分压均为 50 kPa , 求反应的 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}, \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}$ 。

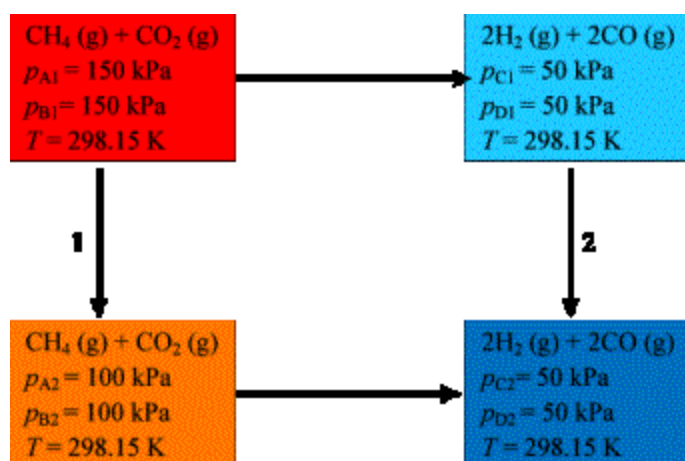
解: (1)

$$\begin{aligned}
\Delta_r S_m^\circ &= \sum_B \nu_B S_m^\circ(B) = 2 \times 197.674 + 2 \times 130.684 - 213.74 - 186.264 \\
&= 256.712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
\Delta_r H_m^\circ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\circ(B) = -2 \times 110.525 + 393.509 + 74.81 \\
&= 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
\Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = 157.269 \times 10^3 - 298.15 \times 256.712 \\
&= 170.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

(2)

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\circ &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\circ(B) = -2 \times 137.168 + 394.359 + 50.72 \\
&= 170.743 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

(3) 设立以下途径



$$\begin{aligned}
\Delta_r S_m &= \Delta_r S_m^\circ + \Delta S_1 - \Delta S_2 \\
\Delta S_1 &= -n_A R \ln \frac{p_{A2}}{p_{A1}} - n_B R \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} = -2R \left(\ln \frac{100}{150} \right) \\
&= 6.7421 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
\Delta S_2 &= -n_C R \ln \frac{p_{C2}}{p_{C1}} - n_D R \ln \frac{p_{D2}}{p_{D1}} = -4R \ln \frac{100}{50} \\
&= -23.0513 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
\Delta_r S_m &= \Delta_r S_m^\circ + \Delta S_1 - \Delta S_2 = 256.712 + 6.7421 + 23.0513 \\
&= 286.505 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m &= \Delta_r H_m^\circ = 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
\Delta_r G_m &= \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = 247.269 \times 10^3 - 298.15 \times 286.505 \\
&= 161.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

3.28 已知水在 77℃ 是的饱和蒸气压为 41.891 kPa。水在 101.325 kPa 下的正常沸点为 100℃。求

(1) 下面表示水的蒸气压与温度关系的方程式中的 A 和 B 值。

$$\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$$

(2) 在此温度范围内水的摩尔蒸发焓。

(3) 在多大压力下水的沸点为 105℃。

解：(1) 将两个点带入方程得

$$\lg(41.891 \times 10^3) = -\frac{A}{350.15} + B; \lg(101.325 \times 10^3) = -\frac{A}{373.15} + B$$
$$A = 2179.133; B = 10.84555$$

(2) 根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{RT} + C$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 2.303RA = 2.303 \times R \times 2179.133 = 41.717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \lg(p/\text{Pa}) = -\frac{2179.133}{378.15} + 10.84555; p = 124.041 \text{ kPa}$$

3.29 水 (H_2O) 和氯仿 (CHCl_3) 在 101.325 kPa 下的正常沸点分别为 100℃ 和 61.5℃，摩尔蒸发焓分别为 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{CHCl}_3) = 29.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求两液体具有相同饱和蒸气压时的温度。

解：根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\text{H}_2\text{O} \quad \ln(101.325 \times 10^3) = -\frac{40.668 \times 10^3}{373.18R} + C_1, C_1 = 17.727$$

$$\text{CHCl}_3 \quad \ln(101.325 \times 10^3) = -\frac{29.5 \times 10^3}{334.65R} + C_2, C_2 = 15.221$$

设它们具有相同蒸气压时的温度为 T ，则

$$\begin{aligned} T &= \left\{ 40.668 \times 10^3 - 29.5 \times 10^3 \right\} / R(C_1 - C_2) \\ &= \left\{ 40.668 \times 10^3 - 29.5 \times 10^3 \right\} / R(17.727 - 15.221) \\ &= 536.02 \text{ K} = 262.87^\circ \text{C} \end{aligned}$$

3.24 求证:

$$(1) \quad dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$(2) \quad \text{对理想气体} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

证明:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ dH &= T dS + V dp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \\ \therefore dH &= C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \end{aligned}$$

对理想气体,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = V - \frac{nRT}{p} = 0$$

3.25 证明:

$$(1) \quad dS = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_v dV$$

$$(2) \quad \text{对理想气体} \quad dS = C_v d \ln p + C_p d \ln V$$

证明:

$$\begin{aligned}
dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV \\
\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V &= \frac{\partial(S, V)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(p, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \\
\therefore dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV
\end{aligned}$$

对于理想气体,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V &= \frac{V}{nR} = \frac{T}{p}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{nR} = \frac{T}{V} \\
\therefore dS &= C_V \frac{1}{p} dp + C_V \frac{1}{V} dV = C_V d \ln p + C_p d \ln V
\end{aligned}$$

3.26

求证:

$$(1) \quad dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

为

(2) 对 van der Waals 气体, 且 $C_{V,m}$ 为定值时, 绝热可逆过程方程式

$$\begin{aligned}
T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R &= \text{const.} \\
\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right)^{C_{V,m}} (V_m - b)^{C_{V,m} + R} &= \text{const.}
\end{aligned}$$

证明:

$$\begin{aligned}
dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV \\
&= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV
\end{aligned}$$

对于绝热可逆过程 $dS = 0$, 因此

$$\frac{C_{v,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dV_m = 0$$

就 van der Waals 气体而言

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{v,m}}{T} dT + \frac{R}{V_m - b} d(V_m - b) &= 0, \text{即} \\ C_{v,m} d\ln T + R d\ln(V_m - b) &= 0 \end{aligned}$$

积分该式

$$\begin{aligned} T^{C_{v,m}} (V_m - b)^R &= \text{const.}; \quad T = \frac{(p + a/V_m^2)(V_m - b)}{R} \\ (p + a/V_m^2)^{C_{v,m}} (V_m - b)^{C_{v,m} + R} &= \text{const.} \end{aligned}$$

3. 27 证明

(1) 焦耳-汤姆逊系数

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left\{ T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right\}$$

(2) 对理想气体 $\mu_{J-T} = 0$

证明:

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_H = \frac{\partial(p, H)}{\partial(T, H)} = \frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, H)} \\ &= -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] \\ &= -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{1}{C_{p,m}} \left[T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right] \end{aligned}$$

对理想气体

$$T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = T \frac{R}{p} = V_m$$
$$\therefore \mu_{T-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right] = 0$$

第四章 多组分系统热力学

4.1 有溶剂 A 与溶质 B 形成一定组成的溶液。此溶液中 B 的浓度为 c_b ，质量摩尔浓度为 b_b ，此溶液的密度为 ρ 。以 M_A ， M_B 分别代表溶剂和溶质的摩尔质量，若溶液的组成用 B 的摩尔分数 x_B 表示时，试导出 x_B 与 c_b ， x_B 与 b_b 之间的关系。

解：根据各组成表示的定义

$$c_B = \frac{n_B}{V} = x_B \sum_C n_C / \left(\sum_R M_R n_R / \rho \right) = \rho x_B / \sum_R x_R M_R$$
$$= \frac{\rho x_B}{M_A + (M_B - M_A) x_B}$$
$$c_B = \frac{\rho x_B}{(x_A M_A + x_B M_B)} = \frac{\rho x_B}{[M_A + x_B (M_B - M_A)]}$$
$$b_B = \frac{n_B}{\sum_{C \neq B} m_C} = \frac{x_B}{\sum_{C \neq B} x_C M_C} = \frac{x_B}{x_A M_A} = \frac{x_B}{(1 - x_B) M_A}$$

4.2 在 25°C，1 kg 水 (A) 中溶有醋酸 (B)，当醋酸的质量摩尔浓度 b_b 介于 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间时，溶液的总体积

$$V/\text{cm}^3 = 1002.935 + 51.832 \left\{ b_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \right\} + 0.1394 \left\{ b_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \right\}^2 \quad \text{求:}$$

(1) 把水 (A) 和醋酸 (B) 的偏摩尔体积分别表示成 b_b 的函数关系。

(2) $b_B = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时水和醋酸的偏摩尔体积。

解：根据定义

$$\begin{aligned}
V_B &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \left(\frac{\partial V}{\partial b_B} \right)_{T, p, n_A} \left(\frac{\partial b_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \\
\left(\frac{\partial b_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} &= 1 \text{ kg}^{-1} \\
V_B / \text{cm}^3 &= 1 \text{ mol}^{-1} \times [51.832 + 0.2788 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}] \\
V_B &= [51.832 + 0.2788 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
V_A &= \frac{V - n_B V_B}{n_A} = \frac{V - 1 \text{ kg} \cdot b_B V_B}{1000/18.0152} \\
&= \frac{18.0152}{1000} [1002.935 - 0.1394 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}^2] \\
V_A &= [18.0681 - 1.0025 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}^2] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

当 $b_B = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时

$$\begin{aligned}
V_B &= [51.832 + 0.2788 \times 1.5] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 52.250 \text{ cm}^3 \\
V_A &= [18.0681 - 0.0025 \times 1.5^2] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18.0625 \text{ cm}^3
\end{aligned}$$

4.3 60℃时甲醇的饱和蒸气压是 84.4 kPa，乙醇的饱和蒸气压是 47.0 kPa。二者可形成理想液态混合物。若混合物的组成为二者的质量分数各 50 %，求 60℃时此混合物的平衡蒸气组成，以摩尔分数表示。

解：质量分数与摩尔分数的关系为

$$x_B = \frac{w_B M_A}{M_B - w_B (M_B - M_A)}$$

求得甲醇的摩尔分数为

$$x_B = \frac{0.5 \times 46.0688}{32.042 + 0.5 \times 14.0268} = 0.5898$$

根据 Raoult 定律

$$\begin{aligned}
y(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{x(\text{CH}_3\text{OH})p^*(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{CH}_3\text{OH})p^*(\text{CH}_3\text{OH}) + (1 - x(\text{CH}_3\text{OH}))p^*(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \\
&= \frac{0.5898 \times 83.4}{0.5898 \times 83.4 + (1 - 0.5898) \times 47.0} \\
&= 0.7184 \\
y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 1 - 0.7184 = 0.2816
\end{aligned}$$

4.4 80℃是纯苯的蒸气压为 100 kPa, 纯甲苯的蒸气压为 38.7 kPa。两液体可形成理想液态混合物。若有苯-甲苯的气-液平衡混合物, 80℃时气相中苯的摩尔分数 $y(\text{苯}) = 0.300$, 求液相的组成。

解: 根据 Raoult 定律

$$y(\text{苯}) = \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{x(\text{苯})p^*(\text{苯}) + (1-x(\text{苯}))p^*(\text{甲苯})}$$

$$x(\text{苯}) = \frac{y(\text{苯})p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯}) + y(\text{苯})[p^*(\text{甲苯}) - p^*(\text{苯})]} = \frac{0.300 \times 38.7}{100 + 0.300 \times (38.7 - 100)}$$

$$= 0.142$$

$$x(\text{甲苯}) = 1 - x(\text{苯}) = 0.858$$

4.5 H_2 , N_2 与 100 g 水在 40℃时处于平衡, 平衡总压为 105.4 kPa。平衡气体经干燥后的组成分数 $\phi(\text{H}_2) = 40\%$ 。假设可以认为溶液的水蒸气压等于纯水的蒸气压, 即 40℃时的 7.33 kPa。已知 40℃时 H_2 , N_2 在水中的 Henry 系数分别为 7.61 GPa 及 10.5 GPa, 求 40℃时水中溶解 H_2 , N_2 在的质量。

解: 假设 (1) H_2 , N_2 在水中的溶解符合 Henry 定律; (2) 气相可看作理想气体。在此假设下

$$p(\text{H}_2) = k_x(\text{H}_2)x(\text{H}_2), p(\text{N}_2) = k_x(\text{N}_2)x(\text{N}_2)$$

$$\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{N}_2)} = \frac{\phi(\text{H}_2)}{\phi(\text{N}_2)} = \frac{2}{3}, p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O})$$

$$\therefore p(\text{N}_2) = \frac{3[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5}, p(\text{H}_2) = \frac{2[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)}{k_x(\text{H}_2)} = \frac{2[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5k_x(\text{H}_2)}, x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{k_x(\text{N}_2)} = \frac{3[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5k_x(\text{N}_2)}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{2 \times [105.4 - 7.33]}{5 \times 7.61 \times 10^3} = 5.1548 \times 10^{-6}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{3 \times [105.4 - 7.33]}{5 \times 10.5 \times 10^3} = 5.604 \times 10^{-6}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\therefore n(\text{H}_2) \approx x(\text{H}_2)n(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{H}_2) \approx x(\text{H}_2)n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2)$$

$$= 5.1548 \times 10^{-6} \times \frac{100}{18.015} \times 2.0159 = 57.68 \mu\text{g}$$

$$m(\text{N}_2) \approx x(\text{N}_2)n(\text{H}_2\text{O})M(\text{N}_2)$$

$$= 5.604 \times 10^{-6} \times \frac{100}{18.015} \times 28.0134 = 871.4 \mu\text{g}$$

4.6 已知 20℃时, 压力为 101.325kPa 的 CO₂ (g) 在 1kg 水中可溶解 1.7g, 40℃时同样压力的 CO₂ (g) 在 1kg 水中可溶解 1.0g。如果用只能承受 202.65kPa 的瓶子充装溶有 CO₂ (g) 的饮料, 则在 20℃条件下充装时, CO₂ 的最大压力为多少才能保证此瓶装饮料可以在 40℃条件下安全存放。设 CO₂ 溶质服从亨利定律。

4.7 A, B 两液体能形成理想液态混合物。已知在温度 t 时纯 A 的饱和蒸气压 $p_A^* = 40 \text{ kPa}$, 纯 B 的饱和蒸气压 $p_B^* = 120 \text{ kPa}$ 。

(1) 在温度 t 下, 于气缸中将组成为 $y(A) = 0.4$ 的 A, B 混合气体恒温缓慢压缩, 求凝结出第一滴微小液滴时系统的总压及该液滴的组成 (以摩尔分数表示) 为多少?

(2) 若将 A, B 两液体混合, 并使此混合物在 100 kPa, 温度 t 下开始沸腾, 求该液态混合物的组成及沸腾时饱和蒸气的组成 (摩尔分数)。

解: 1. 由于形成理想液态混合物, 每个组分均符合 Raoult 定律; 2. 凝结出第一滴微小液滴时气相组成不变。因此在温度 t

$$\begin{aligned} y_A p &= x_A p_A^*; \quad y_B p = x_B p_B^* \\ \therefore x_A &= x_B \frac{y_A p_B^*}{y_B p_A^*} = x_B \frac{0.4 \times 120}{0.6 \times 40} = 2x_B \\ \therefore x_A &= 0.667; \quad x_B = 0.333 \\ \therefore p &= \frac{x_A p_A^*}{y_A} = \frac{2 \times 40}{3 \times 0.4} = 66.7 \text{ kPa} \end{aligned}$$

混合物在 100 kPa, 温度 t 下开始沸腾, 要求

$$\begin{aligned} p &= x_A p_A^* + x_B p_B^* \\ \therefore x_A &= \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{100 - 120}{40 - 120} = 0.25, \quad x_B = 0.75 \\ y_A &= \frac{x_A p_A^*}{p} = \frac{0.25 \times 40}{100} = 0.1, \quad y_B = 0.9 \end{aligned}$$

4.8 液体 B 与液体 C 可形成理想液态混合物。在常压及 25℃下, 向总量 $n = 10 \text{ mol}$, 组成 $x_C = 0.4$ 的 B, C 液态混合物中加入 14 mol 的纯液体 C, 形成新的混合物。求过程的 $\Delta G, \Delta S$ 。

解: 理想液态混合物中组分 B 的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$$

因此,

$$\begin{aligned}\Delta G &= 6[\mu_B^\circ + RT \ln x_2(B)] + 18[\mu_C^\circ + RT \ln x_2(C)] \\ &\quad - 6[\mu_B^\circ + RT \ln x_1(B)] - 4[\mu_C^\circ + RT \ln x_1(C)] - 14\mu_C^\circ \\ &= RT \left\{ 6 \ln \frac{x_2(B)}{x_1(B)} + 18 \ln x_2(C) - 4 \ln x_1(C) \right\}\end{aligned}$$

新混合物的组成为

$$x_2(C) = \frac{x_1(C)n + 14}{10 + 14} = \frac{0.4 \times 10 + 14}{24} = 0.75$$

所以：

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT \left\{ 6 \ln \frac{x_2(B)}{x_1(B)} + 18 \ln x_2(C) - 4 \ln x_1(C) \right\} \\ &= 8.314 \times 298.15 \left\{ 6 \ln \frac{0.25}{0.6} + 18 \ln 0.75 - 4 \ln 0.4 \right\} \\ &= -16.77 \text{ kJ} \\ \Delta S &= -R \left\{ 6 \ln \frac{x_2(B)}{x_1(B)} + 18 \ln x_2(C) - 4 \ln x_1(C) \right\} \\ &= -16.77/298.15 = 56.25 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 56.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

4.9 液体 B 和液体 C 可形成理想液态混合物。在 25℃ 下，向无限大量组成 $x_C = 0.4$ 的混合物中加入 5 mol 的纯液体 C。求过程的 ΔG , ΔS 。

解：由于是向无限大量的溶液中加入有限量的纯 B，可以认为溶液的组

成不变，因此

$$\begin{aligned}\Delta G &= n[\mu_C^\circ + RT \ln x_C] - n\mu_C^\circ = nRT \ln x_C \\ &= 5 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln 0.4 = -11.36 \text{ kJ} \\ \Delta S &= -\left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G\right)_p = -nR \ln x_C = 38.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

4.10 25℃ 时 0.1 mol NH_3 溶于 1 dm^3 三氯甲烷中，此溶液 NH_3 的蒸气分压为 4.433 kPa，同温度时 0.1 mol NH_3 溶于 1 dm^3 水中， NH_3 的蒸气分压为 0.887 kPa。求 NH_3 在水与三氯甲烷中的分配系数

$$K = c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O 相})/c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})$$

解： NH_3 在水与三氯甲烷中分配达到平衡时

$$\mu_B(\text{H}_2\text{O}, \text{相}) = \mu_B(\text{CHCl}_3, \text{相})$$

而溶质的化学势

$$\mu_B = \mu_{c,B}^\circ + RT \ln(c_B/c^\circ) = \mu_{c,B}^\circ + RT \ln(c_B/c^\circ)$$

因此,

$$\begin{aligned} K &= c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{相})/c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{相}) \\ &= \exp \left\{ \frac{\mu_{c,B}^\circ(\text{CHCl}_3 \text{相}) - \mu_{c,B}^\circ(\text{H}_2\text{O} \text{相})}{RT} \right\} \end{aligned}$$

当溶液中的 NH_3 和气相中的 NH_3 达平衡时

$$\mu_{c,B}^\circ(l) + RT \ln(c_B/c^\circ) = \mu_{c,B}^\circ(g) + RT \ln(p_B/p^\circ)$$

由于

$$c_{B,0}(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{相}) = c_{B,0}(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{相})$$

因此,

$$\begin{aligned} \mu_{c,B}^\circ(\text{CHCl}_3 \text{相}) - \mu_{c,B}^\circ(\text{H}_2\text{O} \text{相}) &= RT \ln \left\{ \frac{p_B(\text{CHCl}_3 \text{溶液})}{p_B(\text{H}_2\text{O} \text{溶液})} \right\} \\ \therefore K &= \exp \left\{ \frac{\mu_{c,B}^\circ(\text{CHCl}_3 \text{相}) - \mu_{c,B}^\circ(\text{H}_2\text{O} \text{相})}{RT} \right\} = \frac{p_B(\text{CHCl}_3 \text{溶液})}{p_B(\text{H}_2\text{O} \text{溶液})} \\ &= \frac{4.433}{0.887} = 5.0 \end{aligned}$$

4.11 20°C 某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.4。今有该有机酸 5 g 溶于 100 cm³ 水中形成的溶液。

(1) 若用 40 cm³ 乙醚一次萃取 (所用乙醚已事先被水饱和, 因此萃取时不会有水溶于乙醚), 求水中还剩下多少有机酸?

(2) 将 40 cm³ 乙醚分为两份, 每次用 20 cm³ 乙醚萃取, 连续萃取两次, 问水中还剩下多少有机酸?

解: 设有机酸的分子量为 M , 分配平衡时, 水中的有机酸还剩 m 克

$$c(\text{酸, 水相}) \approx \frac{m}{V_{\text{水}} M}; c(\text{酸, 乙醚相}) \approx \frac{m_0 - m}{V_{\text{醚}} M}$$

根据 Nernst 分配定律

$$\frac{c(\text{酸, 水相})}{c(\text{酸, 乙醚相})} = 0.4 \Rightarrow \frac{V_{\text{醚}}}{V_{\text{水}}} \frac{x}{m_0 - x} = 0.4$$

$$\therefore m = \frac{0.4 m_0}{0.4 + V_{\text{醚}}/V_{\text{水}}}$$

用同样体积的乙醚萃取 n 次, 则有

$$m^{(n)} = \frac{0.4 m^{(n-1)}}{0.4 + V_{\text{醚}}/V_{\text{水}}} = \left\{ \frac{0.4}{0.4 + V_{\text{醚}}/V_{\text{水}}} \right\}^n m_0$$

(1) 用 40 cm^3 乙醚萃取一次

$$m = \frac{0.4 m_0}{0.4 + V_{\text{醚}}/V_{\text{水}}} = \frac{0.4 \times 5}{0.4 + 0.4} = 2.5 \text{ g}$$

(2) 每次用 20 cm^3 乙醚萃取, 连续萃取两次

$$m^{(2)} = m_0 \times \left\{ \frac{0.4}{0.4 + V_{\text{醚}}/V_{\text{水}}} \right\}^2 = 5 \times \left\{ \frac{0.4}{0.4 + 0.2} \right\}^2 = 2.22 \text{ g}$$

4.12 在某一温度下, 将碘溶解于 CCl_4 中。当碘的摩尔分数 $x(\text{I}_2)$ 在 0.01~0.04 范围内时, 此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数之间的两组数据如下:

$p(\text{I}_2, \text{g})/\text{kPa}$	1.638	16.72
$x(\text{I}_2)$	0.03	0.5

求 $x(\text{I}_2) = 0.5$ 是溶液中碘的活度及活度系数。

解: 溶液中碘的化学势表达式为

$$\mu_{\text{B}}(\text{溶液}) = \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln a_{\text{B}}$$

气相中碘的化学势表达式为（假设理想气体行为）

$$\mu_{\text{B}}(\text{气相}) = \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{气相}) + RT \ln(p_{\text{B}}/p^{\circ})$$

平衡时

$$\mu_{\text{B}}(\text{溶液}) = \mu_{\text{B}}(\text{气相})$$

因此,

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln a_{\text{B},1} &= \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{气相}) + RT \ln(p_{\text{B},1}/p^{\circ}) \\ \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln a_{\text{B},2} &= \mu_{\text{B}}^{\circ}(\text{气相}) + RT \ln(p_{\text{B},2}/p^{\circ})\end{aligned}$$

$$\therefore \ln \frac{a_{\text{B},2}}{a_{\text{B},1}} = \ln \frac{p_{\text{B},2}}{p_{\text{B},1}}$$

由于 $x(\text{I}_2)$ 在 0.01~0.04 范围内时, 此溶液符合稀溶液规律, 则 $a_{\text{B},1} = x_{\text{B},1}$

$$\begin{aligned}\therefore a_{\text{B},2} &= \frac{a_{\text{B},1} p_{\text{B},2}}{p_{\text{B},1}} = \frac{x_{\text{B},1} p_{\text{B},2}}{p_{\text{B},1}} = \frac{0.03 \times 16.72}{1.638} = 0.306 \\ a &= x\gamma, \quad \gamma = \frac{a}{x} = \frac{0.306}{0.5} = 0.612\end{aligned}$$

4.14 10 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 溶于 400 g 乙醇中, 溶液的沸点较纯乙醇的上升 0.1428°C 。另外有 2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中, 此溶液的沸点则上升 0.1250°C 。求此有机物质的相对分子质量。

解: 10 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 溶于 400 g 乙醇中

$$\Delta T_{\text{b}} = K_{\text{b}} b_{\text{b}} \Rightarrow K_{\text{b}} = \frac{\Delta T_{\text{b}}}{b_{\text{b}}} = \frac{0.1428 \times 180.16 \times 0.4}{10} = 1.0291 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中

$$\begin{aligned}b_{\text{b}} &= \frac{m_{\text{b}}}{0.1 M_{\text{b}}} = \frac{\Delta T_{\text{b}}}{K_{\text{b}}} \\ \therefore M_{\text{b}} &= \frac{K_{\text{b}} m_{\text{b}}}{0.1 \Delta T} = \frac{1.0291 \times 2}{0.1 \times 0.1250} = 164.65\end{aligned}$$

4.15 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$), 所形成溶液的沸点为 82.4°C 。已知纯苯的沸点为 80.1°C 。

求：（1）苯的沸点升高系数；（2）苯的摩尔蒸发焓。

解：

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{b_B} = \frac{\Delta T_b m_A M_b}{m_b} = \frac{2.3 \times 0.1 \times 154.211}{13.76} = 2.58 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\circ}$$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\circ = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{K_b} = \frac{8.314 \times 353.25^2 \times 78.1134 \times 10^{-3}}{2.58} \\ = 31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.16 已知 0°C ， 101.325 kPa 时， O_2 在水中的溶解度为 $4.49 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ； N_2 在水中的溶解度为 $2.35 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 。试计算被 101.325 kPa ，体积分数 $\phi(\text{N}_2) = 0.79$ ， $\phi(\text{O}_2) = 0.21$ 的空气所饱和了的水的凝固点较纯水的降低了多少？

解：为 101.325 kPa 的空气所饱和了的水中溶解的 O_2 和 N_2 的物质两分别为

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV(\text{O}_2)}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 0.21 \times 4.49 \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15} = 4.207 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{pV(\text{N}_2)}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 0.79 \times 2.35 \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15} = 8.283 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

查表知水的凝固点降低系数为 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，因此

$$\Delta T_f = K_f b_B = \frac{1.86 \times (4.207 + 8.283) \times 10^{-5}}{0.1} = 2.32 \times 10^{-3} \text{ K}$$

4.17 已知樟脑 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) 的凝固点降低系数为 $40 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。（1）某一溶质相对分子质量为 210，溶于樟脑形成质量分数为 5 % 的溶液，求凝固点降低多少？（2）另一溶质相对分子质量为 9000，溶于樟脑形成质量分数为 5 % 的溶液，求凝固点降低多少？

解：容易导出质量分数和质量摩尔浓度间的关系

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{b_B M_B m_A}{m_A + b_B M_B m_A} = \frac{b_B M_B}{1 + b_B M_B}$$

$$b_B = \frac{w_B}{M_B (1 - w_B)}$$

因此，

$$(1) \Delta T_f = k_f b_B = \frac{K_f w_B}{M_B(1-w_B)} = \frac{40 \times 0.05}{210 \times 10^{-3}(1-0.05)} = 10.03 \text{ K}$$

$$(2) \Delta T_f = k_f b_B = \frac{K_f w_B}{M_B(1-w_B)} = \frac{40 \times 0.05}{9000 \times 10^{-3}(1-0.05)} = 0.234 \text{ K}$$

4.18 现有蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于水形成某一浓度的稀溶液, 其凝固点为 -0.200°C , 计算此溶液在 25°C 时的蒸气压。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 纯水在 25°C 时的蒸气压为 $p^* = 3.167 \text{ kPa}$ 。

解: 首先计算蔗糖的质量摩尔浓度

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.2}{1.86} = 0.1075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由 4.6 知, 质量摩尔浓度和摩尔分数有以下关系

$$x_B = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A} = \frac{0.1075 \times 18.015 \times 10^{-3}}{1 + 0.1075 \times 18.015 \times 10^{-3}} = 1.933 \times 10^{-3}$$

假设溶剂服从 Raoult 定律, 则此溶液在 25°C 时的蒸气压

$$p_A = x_A p_A^* = (1 - x_B) p_A^* = (1 - 1.933 \times 10^{-3}) \times 3.167 = 3.161 \text{ kPa}$$

4.19 在 25°C 时, 10 g 某溶剂溶于 1 dm^3 溶剂中, 测出该溶剂的渗透压为 $\Pi =$

0.4000 kPa , 确定该溶质的相对分子质量。

解: 溶剂的渗透压表示为

$$\Pi = c_B RT \quad \therefore \frac{m_B}{M_B V_A} \approx c_B = \frac{\Pi}{RT}$$

$$\therefore M_B = \frac{m_B RT}{\Pi V_A} = \frac{10 \times 8.314 \times 298.15}{0.4000 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}} = 6.197 \times 10^4$$

4.20 在 20°C 下将 68.4 g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于 1 kg 的水中。求

(1) 此溶液的蒸气压。

(2) 此溶液的渗透压。

已知 20℃ 下此溶液的密度为 $1.024 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。纯水的饱和蒸气压 $p^* = 2.339 \text{ kPa}$ 。

解：溶液的蒸气压、渗透压分别为

$$p = x_A p_A^* = \frac{1000/18.015}{1000/18.015 + 68.4/342.3} \times 2.339 = 2.33 \text{ kPa}$$
$$\Pi = c_B RT = \frac{68.4/342.3}{(1000 + 68.4)/1.024} \times 10^6 \times 8.314 \times 293.15 = 466.3 \text{ kPa}$$

4.21 人的血液(可视为水溶液)在 101.325 kPa 下于 -0.56℃ 凝固。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。求：

(1) 血液在 37℃ 时的渗透压；

(2) 在同温度下，1 dm³ 蔗糖 (C₁₂H₂₂O₁₁) 水溶液中需含有多少克蔗糖才能与血液有相同的渗透压。

解：根据已知条件

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.56}{1.86} = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

稀水溶液条件下 $c_B \approx b_B$ ，因此

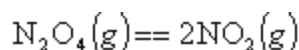
$$\Pi = c_B RT = 0.3011 \times 10^3 \times 8.314 \times 310.15 = 776.4 \text{ kPa}$$

稀水溶液时，渗透压与溶质的性质无关，

$$m = c_B VM_B = 0.3011 \times 1 \times 342.3 = 103.1 \text{ g}$$

第五章 化学平衡

5.1 已知四氧化二氮的分解反应



在 298.15 K 时， $\Delta_r G_m^\circ = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试判断在此温度及下列条件下，反

应进行的方向。

(1) $\text{N}_2\text{O}_4(100 \text{ kPa}), \text{NO}_2(1000 \text{ kPa})$;

(2) $\text{N}_2\text{O}_4(1000 \text{ kPa}), \text{NO}_2(100 \text{ kPa})$;

(3) $\text{N}_2\text{O}_4(300 \text{ kPa}), \text{NO}_2(200 \text{ kPa})$;

解：由 J_p 进行判断

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m^\ominus}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{4.75' \cdot 10^3}{8.314' \cdot 298.15}\right\} = 0.1472$$

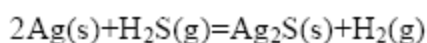
$$J_p = \frac{\{p(\text{NO}_2)/p\}^2}{\{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p\}}$$

$$(1) J_p = \frac{1}{100} \frac{1000^2}{100} = 10^2; \quad J_p > K, \text{ right to left}$$

$$(2) J_p = \frac{1}{100} \frac{100^2}{1000} = 0.1; \quad J_p < K, \text{ left to right}$$

$$(3) J_p = \frac{1}{100} \frac{200^2}{300} = 1.333; \quad J_p > K, \text{ right to left}$$

5.2 一定条件下, Ag与 H_2S 可能发生下列反应:



25℃, 100kPa下, 将Ag置于体积比为10:1的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 混合气体中。

(1) Ag是否会发生腐蚀而生成 Ag_2S ?

(2) 混合气体中 H_2S 气体的体积分数为多少时, Ag不会腐蚀生成 Ag_2S ?

已知25℃时, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 的标准生成吉布斯函数分别为 $-33.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：（1）

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = [-40.26 - (-33.56)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -6.70 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{H}_2) / p^\ominus}{p(\text{H}_2\text{S}) / p^\ominus} \\ = \left(-6.70 \times 10^3 + 8.3145 \times 298.15 \ln \frac{10}{1} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -0.992 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

故会腐蚀生成 Ag_2S 。

$$(2) \quad \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{H}_2) / p^\ominus}{p(\text{H}_2\text{S}) / p^\ominus} = 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \frac{p(\text{H}_2) / p^\ominus}{p(\text{H}_2\text{S}) / p^\ominus} = -RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{S})}$$

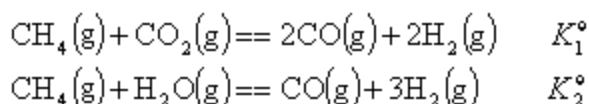
$$\ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{S})} = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{6.7 \times 10^3}{8.3145 \times 298.15} = 2.7027$$

$$\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{S})} = \frac{14.92}{1}$$

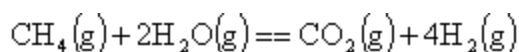
$$y(\text{H}_2\text{S}) = \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p(\text{H}_2\text{S}) + p(\text{H}_2)} = \frac{1}{1 + 14.92} = 0.0628$$

即 $y(\text{H}_2\text{S}) \leq 0.0628$ 时, $\Delta_r G_m \geq 0$, Ag 不会腐蚀生成 Ag_2S 。

5.3 已知同一温度, 两反应方程及其标准平衡常数如下:



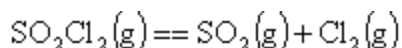
求下列反应的 $K^\ominus$ 。



解: 所给反应 = 2 x (2) - (1), 因此

$$\begin{aligned} D_r G_m^\ominus &= 2D_r G_{m,2}^\ominus - D_r G_{m,1}^\ominus \\ K &= \exp \left\{ -\frac{2D_r G_{m,2}^\ominus}{RT} \right\} = \exp \left\{ -\frac{2D_r G_{m,2}^\ominus - D_r G_{m,1}^\ominus}{RT} \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{2D_r G_{m,2}^\ominus}{RT} \right\} / \exp \left\{ -\frac{D_r G_{m,1}^\ominus}{RT} \right\} \\ K^\ominus &= (K_2)^\ominus / K_1 \end{aligned}$$

5.4 在一个抽空的恒容容器中引入氯和二氧化硫，若它们之间没有发生反应，则在 375.3 K 时的分压分别为 47.836 kPa 和 44.786 kPa。将容器保持在 375.3 K，经一定时间后，总压力减少至 86.096 kPa，且维持不变。求下列反应的 K 。



解：反应各组分物料衡算如下

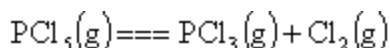
$$\begin{array}{rcccl} \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{SO}_2(\text{g}) & + & \text{Cl}_2(\text{g}) \\ & & p_0(\text{SO}_2) & & p_0(\text{Cl}_2) \\ p_x & & p_0(\text{SO}_2) - p_x & & p_0(\text{Cl}_2) - p_x \end{array}$$

$$\begin{aligned} p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - p_x &= 86.096 \\ p_x &= p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - 86.096 \\ &= 47.836 + 44.786 - 86.096 = 6.526 \text{ kPa} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{p} \frac{\{p_0(\text{SO}_2) - p_x\} \{p_0(\text{Cl}_2) - p_x\}}{p_x} \\ &= \frac{1}{100} \frac{\{47.836 - 6.526\} \{44.786 - 6.526\}}{6.526} = 2.42 \end{aligned}$$

5.6 五氯化磷分解反应



在 200℃ 时的 $K = 0.312$ ，计算：

(1) 200℃，200 kPa 下 PCl_5 的解离度。

(2) 摩尔比为 1:5 的 PCl_5 与 Cl_2 的混合物，在 200℃，101.325 kPa 下，求

达到化学平衡时 PCl_5 的解离度。

解：(1) 设 200℃，200 kPa 下五氯化磷的解离度为 α ，则

$$K = \frac{1}{p^{\frac{1}{2}}} \frac{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{1}{p} \frac{\{a/p\}^2}{\{1+a\}\{1-a\}p} = \frac{p}{p^2} \frac{a^2}{\{1-a^2\}}$$

$$1 + \frac{p^{\frac{1}{2}}K}{p} a^2 = \frac{p^{\frac{1}{2}}K}{p}; \quad a = \sqrt{K^{\frac{1}{2}}/\{p/p + K\}}$$

$$a = \sqrt{0.312/\{200/100 + 0.312\}} = 36.7\%$$

(2) 设混合物的物质量为 n , 五氯化磷的解离度为 α , 则平衡时

$$\frac{n}{6}(1-\alpha) + \frac{n}{6}\alpha + \frac{5n}{6} + \frac{n}{6}\alpha = n\left(1 + \frac{1}{6}\alpha\right)$$

$$p(\text{PCl}_5) = \frac{(1-\alpha)}{(6+\alpha)}p; \quad p(\text{PCl}_3) = \frac{\alpha}{(6+\alpha)}p, \quad p(\text{Cl}_2) = \frac{5+\alpha}{(6+\alpha)}p$$

因此,

$$K = \frac{1}{p^{\frac{1}{2}}} \frac{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{p}{p} \frac{\alpha(5+\alpha)}{(6+\alpha)(1-\alpha)}$$

整理得到,

$$1 + \frac{p^{\frac{1}{2}}K}{p} \alpha^2 + 5\left[1 + \frac{p^{\frac{1}{2}}K}{p} \alpha\right] - \frac{6p^{\frac{1}{2}}K}{p} = 0$$

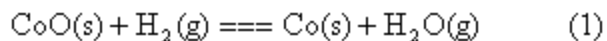
将各数据代入, 则

$$1.3079\alpha^2 + 6.5396\alpha - 1.8475 = 0$$

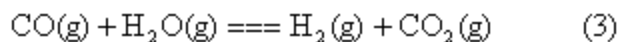
$$\alpha = 0.268 = 26.8\%$$

5.7 在 994 K, 使纯氢气慢慢地通过过量的 CoO(s) , 则氧化物部分地被还原为 Co(s) 。出来的平衡气体中氢的体积分数 $\varphi(\text{H}_2) = 2.50\%$ 。在同一温度, 若用 CO 还原 CoO(s) , 平衡后气体中一氧化碳的体积分数 $\varphi(\text{CO}) = 1.92\%$ 。求等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在 994 K 下, 通过适当催化剂进行反应, 其平衡转化率为多少?

解: 两还原反应的化学计量式分别为



一氧化碳与水蒸气的反应



显然, (3) = (2) - (1), 因此 $K_3^\circ = K_2^\circ / K_1^\circ$

$$K_1^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{0.975}{0.025} = 39, \quad K_2^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO})} = \frac{0.9808}{0.0192} = 51.083$$

$$\therefore K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{51.083}{39} = 1.3098$$

设一氧化碳和水蒸气的物质的量分别为 n , 平衡转化率为 α , 则

$$n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$$

$$K_3 = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{CO})} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

因此,

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1.3098 \Rightarrow \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = 1.1445$$

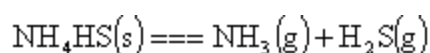
$$\alpha = \frac{1.1445}{1+1.1445} = 0.534 = 53.4\%$$

5.8 在真空的容器中放入固态的 NH_4HS , 于 25°C 下分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 平衡时容器内的压力为 66.66 kPa。

(1) 当放入 NH_4HS 时容器内已有 39.99 kPa 的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 求平衡时容器中的压力。

(2) 容器内原有 6.666 kPa 的 $\text{NH}_3(\text{g})$, 问需加多大压力的 H_2S , 才能形成 NH_4HS

解: 反应的化学计量式如下



由题给条件, 25°C 下

$$K = \frac{1}{(p^\ominus)^2} p(\text{NH}_3) p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{66.66^2}{4 \times 100^2} = 0.1111$$

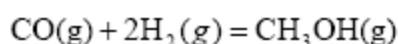
$$(1) (p^\ominus)^2 K = p(\text{NH}_3) p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{H}_2\text{S}) \{39.99 + p(\text{H}_2\text{S})\} \\ \{p(\text{H}_2\text{S})\}^2 + 39.99 p(\text{H}_2\text{S}) - 1111 = 0$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = 18.874 \text{ kPa}; p = 39.99 + 2p(\text{H}_2\text{S}) = 77.7 \text{ kPa}$$

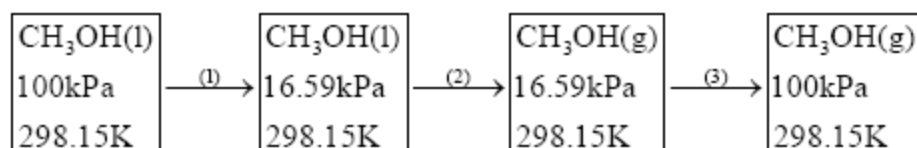
$$(2) J_p = \frac{(p^\ominus)^2}{p(\text{NH}_3) p(\text{H}_2\text{S})} > \frac{1}{K}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) > \frac{(p^\ominus)^2 K}{p(\text{NH}_3)} = \frac{1111}{6.666} = 166.7 \text{ kPa}$$

5.11 已知 298.15K, CO(g) 和 CH₃OH(g) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 -110.525 kJ mol⁻¹ 及 -200.66 kJ · mol⁻¹, CO(g), H₂(g), CH₃OH(l) 的 $S_m^\ominus$ 分别为 197.674 J · mol⁻¹ · K⁻¹, 130.684 J · mol⁻¹ · K⁻¹ 及 126.8 J · mol⁻¹ · K⁻¹。又知 298.15K 甲醇的饱和蒸汽压为 16.59 kPa, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 38.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 蒸汽可视为理想气体。求 298.15K 时, 下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。



解: 按下图所示途径求出 CH₃OH(g) 的 $S_m^\ominus$ 。



过程(1)是液态恒温降压过程, $\Delta S_1 \approx 0$ 。

过程(2)是可逆相变过程

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{T} = \frac{38.0 \times 10^3}{298.15} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 127.45 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程(3)是气态恒温升压过程

$$\Delta S_3 = R \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(8.3145 \times \ln \frac{16.59}{100} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -14.935 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) &= S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= (127 + 0 + 127.45 - 14.935) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 239.515 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (239.515 - 197.67 - 2 \times 130.68) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -219.535 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (-200.7 + 110.52 - 2 \times 0) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.18 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = (-90180 + 298.15 \times 219.535) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -24.726 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-24726}{8.3145 \times 298.15}\right) = 2.15 \times 10^4$$

5.12 已知 25℃ 时 $\text{AgCl}(\text{s})$ 、水溶液中 Ag^+ 、 Cl^- 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 -109.789kJ/mol 、 77.107kJ/mol 和 -131.22kJ/mol 。求 25℃ 下 $\text{AgCl}(\text{s})$ 在水溶液中的标准溶度积 $K^\ominus$ 及溶解度 s 。

解: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus (\text{Ag}^+) + \Delta_r G_m^\ominus (\text{Cl}^-) - \Delta_r G_m^\ominus (\text{AgCl, s}) \\ &= (77.107 - 131.228 + 109.789) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 55.668 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-55.668 \times 10^3}{8.3145 \times 298.15} = -22.4561$$

AgCl(s) 在水溶液中的标准溶度积

$$K^\ominus = 1.768 \times 10^{-10}$$

$$K^\ominus = \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \approx \prod_B (b_B^{\text{eq}} / b^\ominus)^{\nu_B} = (b / b^\ominus)^2$$

25℃时 AgCl(s) 在水溶液中溶解度

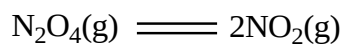
$$b = (K^\ominus)^{1/2} \times b^\ominus = 1.33 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$M(\text{AgCl}) = 143.32 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若 AgCl(s) 在水溶液中的溶解度用在 100g 水中所溶解的 AgCl(s) 的质量来表示, 则

$$s = (143.32 \times 1.33 \times 10^{-5} \text{g} / 10) / 100 \text{g} = 0.1906 \text{mg} / 100 \text{g}$$

5.13 体积为 1dm^3 的抽空密闭容器中放有 $0.03458 \text{mol N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 发生如下分解反应:

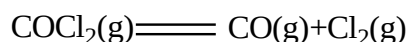


50℃时分解反应的平衡总压为 130.0 kPa。已知 25℃时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 分别为 9.16 kJ/mol 和 33.18 kJ/mol。设反应的 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus = 0$

(1) 计算 50℃时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离度及分解反应的 $K^\ominus$

(2) 计算 100℃反应的 $K^\ominus$

5.15 100℃时下列反应的 $K^\theta = 8.1 \times 10^{-9}$, $\Delta_r S_m^\theta = 125.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算:

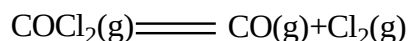


(1) 100℃, 总压为 200kPa 时, COCl_2 解离度;

(2) 100℃下上述反应的 $\Delta_r H_m^\theta$;

(3) 总压为 200kPa, COCl_2 解离度 0.1%时的温度。设 $\Delta_r C_{p,m}^\theta = 0$ 。

解: (1) 设 COCl_2 解离度为 x



起始时	1mol	0	0
平衡时	1-x	x	x

$$(1) K^\theta = \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum \nu_B} \prod_B (y_B)^{\nu_B} = 2 \times \frac{x}{1+x} \times \frac{x}{1+x} \times \frac{1+x}{1-x} = \frac{2x^2}{1-x^2} = 8.1 \times 10^{-9}$$

$$\text{所以 } x = 6.36 \times 10^{-5}$$

$$(2) \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = -8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.15 \text{ K} \times \ln(8.1 \times 10^{-9}) = 57.847 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又因为 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$ 所以

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r G_m^\theta + T \Delta_r S_m^\theta = 57.847 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 373.15 \text{ K} \times 125.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) K^\theta = \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum \nu_B} \prod_B (y_B)^{\nu_B} = \frac{2x^2}{1-x^2} = \frac{2 \times (0.1\%)^2}{1 - (0.1\%)^2} = 2 \times 10^{-6}$$

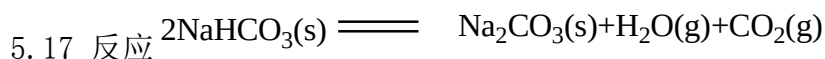
因为 $\Delta_r C_{p,m}^\theta = 0$, 所以 $\Delta_r H_m^\theta$ 不变。

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + C$$

$$\text{则 } \ln(8.1 \times 10^{-9}) = -\frac{105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.15 \text{ K}} + C$$

$$\ln(2 \times 10^{-6}) = -\frac{105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T} + C$$

以上两式联立求解得 $T = 446 \text{ K}$



在不同温度下的平衡总压如下表

t/℃	30	50	70	90	100	110
p/kPa	0.827	3.999	15.90	55.23	97.47	167.0

设反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 与温度无关。求

(1) 上述反应的 $\Delta_r H_m^\theta$;

(2) $\lg(p/\text{kPa})$ 与 T 的函数关系式;

(3) NaHCO_3 的分解温度。

解: (1)

$$K^{\theta} = \prod_B (p^{eq} / p^{\theta})^{\nu_B} = \frac{y(H_2O)p}{p^{\theta}} \times \frac{y(CO_2)p}{p^{\theta}} = \left(\frac{p}{2p^{\theta}} \right)^2$$

$$\ln K^{\theta} = 2(\ln p - \ln 2p^{\theta})$$

$$\text{又因为 } \ln K^{\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT} + C$$

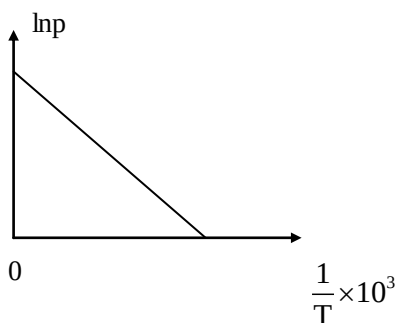
$$2(\ln p - \ln 2p^{\theta}) = -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT} + C$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT} + C'$$

由题给数据算出 $\frac{1}{T}$ 与对应的 $\ln p$ 数值列表如下:

$\frac{1}{T} \times 10^{-3} / K^{-1}$	3.299	3.095	2.914	2.754	2.680	2.610
$\ln(p/kPa)$	-0.190	1.386	2.766	4.012	4.580	5.118

以 $\ln p$ 对 $1/T \times 10^3$ 作图, 应得一直线



$$\text{直线斜率 } -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{2R} = -7.679 \times 10^3, \text{ 得}$$

$$\Delta_r H_m^{\theta} = 128.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{直线截距 } C' = 25.20$$

$$(2) \text{ 由(1)题得 } \ln p = \frac{-7.679 \times 10^3}{T} + 25.20$$

$$\text{所以 } \lg p = \frac{1}{\ln 10} \ln p = \frac{-3345}{T/K} + 10.958$$

(3) $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 分解温度在 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 时为

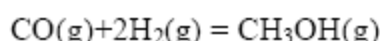
$$\lg(p = 101.325 \text{ kPa}) = -\frac{3342.76}{T/K} + 10.942$$

$$T = 374 \text{ K}$$

5.18 已知下列数据:

物质	$\Delta_f H_m^\circ(25^\circ\text{C})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ(25^\circ\text{C})$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{p,m} = a + bT + cT^2$		
			a $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	b $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	c $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
CO(g)	-110.52	197.67	26.537	7.6831	-1.172
H ₂ (g)	0	130.68	26.88	4.347	-0.3265
CH ₃ OH(g)	-200.7	239.8	18.40	101.56	-28.68

求下列反应的 $\lg K^\circ$ 与 T 的函数关系式及 300℃ 时的 K° 。



解:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\circ(298.15\text{K}) = [-200.7 - (-110.52) - 0] \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -90.18 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\circ(298.15\text{K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\circ(298.15\text{K}) = (239.8 - 197.67 - 2 \times 130.68) \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= -219.23 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ(298.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\circ(298.15\text{K}) \\ &= [-90180 - 298.15 \times (-219.23)] \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -24.817 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta a = \sum_B \nu_B a_B = (18.40 - 26.537 - 2 \times 26.88) \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -61.897 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta b = \sum_B \nu_B b_B = (101.56 - 7.6831 - 2 \times 4.347) \times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 85.1829 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$$

$$\begin{aligned}\Delta c &= \sum_B \nu_B c_B = [-28.68 - (-1.172) - 2 \times (-0.3265)] \times 10^{-6} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= -26.855 \times 10^{-6} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}\end{aligned}$$

将 $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K})$ 及 Δa 、 Δb 、 Δc 数据代入标准摩尔反应焓与温度的关系式,

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3$$

求出积分常数 ΔH_0 。

$$\begin{aligned}\Delta H_0 &= \Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) - \Delta a T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{3} \Delta c T^3 \\ &= [-90.18 \times 10^3 - (-61.897) \times 298.15 - \frac{1}{2} 85.1829 \times 10^{-3} \times 298.15^2 \\ &\quad - \frac{1}{3} \times (-26.855 \times 10^{-6}) \times 298.15^3] \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -7.5274 \times 10^4 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

标准摩尔反应吉布斯函数与温度的关系为

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta H_0^\circ - IRT - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3$$

将 $\Delta_r G_m^\circ(298.15\text{K})$ 及 Δa 、 Δb 、 Δc 数据代入上式，求出积分常数 I

$$\begin{aligned} I &= [-\Delta_r G_m^\circ(T) + \Delta H_0^\circ - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3] / RT \\ &= [-(-24.817 \times 10^3) + (-7.5274 \times 10^4) - (-61.897) \times 298.15 \times \ln 298.15 \\ &\quad - \frac{1}{2} \times 85.1289 \times 10^{-3} \times 298.15^2 - \frac{1}{6} \times (-26.855 \times 10^{-6}) \times 298.15^3] / (8.3145 \times 298.15) \\ &= 20.5821 \end{aligned}$$

所以，300℃时

$$\begin{aligned} \ln K^\circ &= -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{1}{2R} \Delta b T + \frac{1}{6R} \Delta c T^2 + I \\ &= -\frac{-7.5274 \times 10^4}{8.3145(T/\text{K})} + \frac{-61.897}{8.3145} \times \ln(T/\text{K}) + \frac{1}{2 \times 8.3145} \times 85.1289 \times 10^{-3} (T/\text{K}) \\ &\quad + \frac{1}{6 \times 8.3145} \times (-26.855 \times 10^{-6}) (T/\text{K})^2 + 20.5821 \\ &= \frac{9.05 \times 10^3}{T/\text{K}} - 7.44 \times \ln(T/\text{K}) + 5.123 \times 10^{-3} \times (T/\text{K}) - 0.538 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 + 20.5821 \\ &= \frac{9.05 \times 10^3}{573.15} - 7.44 \times \ln 573.15 + 5.123 \times 10^{-3} \times 573.15 - 0.538 \times 10^{-6} \times 573.15^2 + 20.5821 \\ &= -8.121 \end{aligned}$$

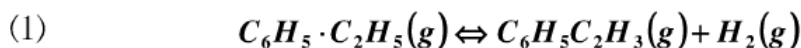
$$\lg K^\circ = \frac{\ln K^\circ}{\ln 10} = \frac{-8.121}{2.303} = -3.5263$$

$$K^\circ = 2.98 \times 10^{-4}$$

5.19 工业上用乙基脱氢制苯乙烯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

如反应在 900K 下进行，其 $K^\theta = 1.51$ 。试分别计算在下述情况下，乙苯的平衡转化率。

- (1) 反应压力为 100kPa;
- (2) 反应压力为 10kPa;
- (3) 反应压力为 100kPa，且加入水蒸气使原料气中水蒸气与乙苯的物质的量之比为 10:1。



开始 n_B/mol	1	0	0
平衡 n_B/mol	$1-\alpha$	α	α

$$n(\text{总}) = (1+\alpha)\text{mol}, \quad \sum \nu_B = 1$$

$$K^\theta = K_n \left(\frac{p}{p^\theta \sum n} \right)^{\sum \nu_B}$$

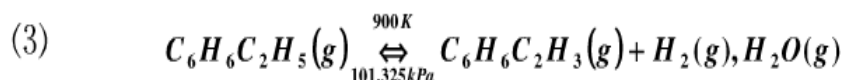
$$= \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times \frac{p}{p^\theta (1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\theta}$$

$$p = 100\text{kPa}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.51}{1.51+1}} = 0.776 = 77.6\%$$

(2) 当 $p=10\text{kPa}$ 时:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.51}{1.51+0.1}} = 0.9680 = 96.8\%$$



开始 n_B/mol	1	0	0	10
平衡 n_B/mol	$1-\alpha$	α	α	10

$$n(\text{总}) = (11+\alpha) \text{ mol} \quad \sum \nu_B = 1$$

$$K^\theta = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times \frac{p}{(11+\alpha)p^\theta} = \frac{p\alpha^2}{(11-10\alpha+\alpha^2)p^\theta}$$

$$2.52\alpha^2 + 15.1\alpha - 16.61 = 0$$

$$\text{解得: } \alpha = 0.949 = 94.9\%$$

5.20 在一个抽空的烧瓶中放很多的 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ ，当加热到 340°C 时，固态 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 仍

然存在，此时系统的平衡压力为 104.67kPa ；在同样的情况下，若放入的量 $\text{NH}_4\text{I(s)}$ ，则量

得的平衡压力为 18.846kPa 。试求固态 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 和固态 $\text{NH}_4\text{I(s)}$ 混合物在 340°C 平衡压力。

假设 HI(g) 不分解，且此二种盐类不形成固溶体。

解：题给在 340°C 时 $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 及 $\text{NH}_4\text{I(s)}$ 单独存在时分解压力分别为

$p_1 = 104.67\text{kPa}$ ， $p_2 = 18.85\text{kPa}$ ，由此可求出两个分解反应的 K^θ 。当两个反应同时存

在时，系统的总压 $p \neq p_1 + p_2$ ，两个反应皆有 $\text{NH}_3(\text{g})$ 产生。由平衡移动原理可知，反应

必然向消耗 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的方向移动，其结果必然存在 $p < (p_1 + p_2)$ 。本题可有多种解法。

解法 1: 在 340℃, $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 和 $\text{NH}_4\text{I(s)}$ 单独存在时,



平衡时 过量 $p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = p_1 / 2$

$$\begin{aligned} K_1^S &= \{p(\text{NH}_3) / p^S\} \{p(\text{HCl}) / p^S\} = (p_1 / 2p^S)^2 \\ &= \{104.67\text{kPa} / (2 \times 100\text{kPa})\}^2 = 0.2739 \end{aligned}$$



平衡时 过量 $p(\text{NH}_3) = p(\text{HI}) = p_2 / 2 = 18.85\text{kPa}/2$

$$\begin{aligned} K_2^S &= (p_2 / 2p^S)^2 \\ &= \{18.85\text{kPa} / (2 \times 100\text{kPa})\}^2 = 8.8831 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

当两个反应同时存在, 系统中的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 应同时满足两个平衡, 即

$$K_1^S = \{p(\text{NH}_3) / p^S\} \{p(\text{HCl}) / p^S\} = 0.2739$$

$$K_2^S = p(\text{NH}_3)p(\text{HI}) / (p^S)^2 = 8.8831 \times 10^{-3}$$

由式 (1) 除以式 (2) 得

$$p(\text{HCl}) = 30.834 p(\text{HI})$$

$$\begin{aligned} p(\text{NH}_3) &= p(\text{HCl}) + p(\text{HI}) \\ &= 30.837 p(\text{HI}) + p(\text{HI}) = 31.834 p(\text{HI}) \end{aligned}$$

将上式代入式 (2) 可得

$$31.834 p^2(\text{HI}) = K_2^S (p^S)^2 = 8.8831 \times 10^{-3} (100\text{kPa})^2$$

所以 $p(\text{HI}) = 1.6705\text{kPa}$

$$p(\text{NH}_3) = 31.84 p(\text{HI}) = 53.18\text{kPa}$$

系统的总压

$$p = p(\text{NH}_3) + p(\text{HI}) = 2 p(\text{NH}_3) = 106.4\text{kPa}$$

解法 2: 设在一定 T, V 下, 两反应都达平衡时, HCl(g) 及 HI(g) 的物质的量分别 x 和 y 。

总压为 p 。



平衡时物质的量 过量 $x + y$ x



平衡时物质的量 过量 $x + y$ y

$$n_{\text{g}}(\text{总}) = n(\text{NH}_3) + n(\text{HCl}) + n(\text{HI}) = 2(x + y)$$

$$K_1^S = x(x + y)(p/p^S)^2 / 4(x + y)^2$$

$$K_2^S = y(x + y)(p/p^S)^2 / 4(x + y)^2$$

上述二式相加可得

$$K_1^S + K_2^S = (p/p^S)^2 / 4$$

所以

$$\begin{aligned} p &= 2p^S (K_1^S + K_2^S)^{1/2} = (p_1^2 + p_2^2)^{1/2} \\ &= \{104.67^2 + 18.85^2\}^{1/2} \text{ kPa} = 106.4 \text{ kPa} \end{aligned}$$

解法 3: 本题最简便的解法是, 设 x 及 y 分别为两分解反应同时存在 HCl 及 HI(g) 的平衡分压, 则 $p(\text{NH}_3) = x + y$

$$K_1^S = x(x + y)(p^S)^2 = (p_1/2p^S)^2$$

$$K_2^S = y(x + y)(p^S)^2 = (p_2/2p^S)^2$$

将上述两式相加可得

$$x + y = (p_1^2 + p_2^2)^{1/2} / 2$$

系统的平衡总压

$$\begin{aligned} p &= 2p(\text{NH}_3) = 2(x + y) = (p_1^2 + p_2^2)^{1/2} \\ &= 106.4 \text{ kPa} \end{aligned}$$

5.21 在 600°C 、 100kPa 时下列反应达到平衡

5.22 (1)应用路易斯-兰德尔规则及逸度因子图, 求 250°C , 20.265MPa 下, 合成甲醇反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的 K_ψ ;

(2)已知 250°C 时上述反应的 $\Delta_r G_m^\theta = 25.899 \text{ kJ/mol}$, 求此反应的 K^θ ;

(3)化学计量比的原料气, 在上述条件下达平衡时, 求混合物中甲醇的摩尔分数。

解：(1)先求出各气体在 $T = 523.15\text{K}$ ， $p = 20.265\text{MPa}$ 下的对比温度 T_r 及对比压 p_r ，
再由教材中的普遍化逸度因子图，查出各气体的逸度因子 φ 。

$$\text{CO} : T_r = T / T_c = 523.15\text{K} / 132.92\text{K} = 3.94$$

$$p_r = (p / \text{MPa}) / (p_c / \text{MPa} + 0.08107) = 20.265 / (1.297 + 0.8107) \\ = 9.61$$

$$\text{查得 } \varphi(\text{H}_2) = 1.08$$

$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) : T_r = T / T_c = 523.15\text{K} / 512.58\text{K} = 1.02$$

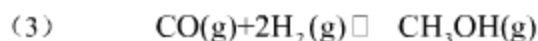
$$p_r = (p / \text{MPa}) / (p_c / \text{MPa}) = 20.265 / 8.10 \\ = 2.50$$

$$\text{查得 } \varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.38。$$

$$K_\varphi = \frac{\varphi(\text{CH}_3\text{OH})}{\varphi^2(\text{H}_2) \cdot \varphi(\text{CO})} = \frac{0.38}{1.08^2 \times 1.09} = 0.299$$

$$(2) \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G_m^\circ / RT) = \exp\{-25899 / (8.3145 \times 523.15)\} \\ = 2.595 \times 10^{-3}$$



$$\text{反应前} \quad 1\text{mol} \quad 2\text{mol} \quad 0$$

$$\text{平衡时} \quad 1\text{mol} - x \quad 2(1\text{mol} - x) \quad x$$

$$\sum n_B = 3\text{mol} - 2x, \quad \sum \nu_B = -2,$$

$$K_p^\circ = \prod_B (y_B p / p^\circ)^{\nu_B} = \prod_B n_B^{\nu_B} \times (p / p^\circ \sum n_B)^{\sum \nu_B} \\ = \frac{x}{4(1\text{mol} - x)^3} \times \frac{(3\text{mol} - 2x)^2}{(p / p^\circ)^2} \quad (2)$$

$$p = 20.265 \times 10^3 \text{kPa}, \quad p^\circ = 100 \text{kPa}$$

$$\text{因为 } K_f^\circ = K_p^\circ K_\varphi = K^\circ, \text{ 所以}$$

$$K_p^\circ = K^\circ / K_\varphi = 2.595 \times 10^{-3} / 0.299 = 8.679 \times 10^{-3}$$

式 (1) 可整理成为

$$f(x) = \frac{x(3\text{mol} - 2x)^2}{(1\text{mol} - x)^3} = 4 \times K_p^s (p/p^s)^2 = 1425.7$$

用累试法可求出上式的近似根。因 $0 < x < 1\text{mol}$ ，故可从 0.5mol 试起。当 $x = 0.90338\text{mol}$ 时， $f(x) = 1426$ 。

满足上式。故混合气体中甲醇的摩尔分数

$$y(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{x}{3\text{mol} - 2x} = \frac{0.90337\text{mol}}{3\text{mol} - 2 \times 0.90337\text{mol}} = 0.7571$$

第六章 相平衡

6.1 指出下列平衡系统中的组分数 C ，相数 P 及自由度 F 。

- (1) $\text{I}_2(\text{s})$ 与其蒸气成平衡；
- (2) $\text{MgCO}_3(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{MgO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 成平衡；
- (3) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 放入一抽空的容器中，并与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 成平衡；
- (4) 任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 与 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 成平衡。
- (5) 过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 成平衡；
- (6) I_2 作为溶质在两不互溶液体 H_2O 和 CCl_4 中达到分配平衡（凝聚系统）。

解：(1) $C = 1$, $P = 2$, $F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$.

$$(2) C = 3 - 1 = 2, P = 3, F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

$$(3) C = 3 - 1 - 1 = 1, P = 2, F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

$$(4) C = 3 - 1 = 2, P = 2, F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2.$$

$$(5) C = 4 - 3 = 1, P = 2, F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

$$(6) C = 3, P = 2, F = C - P + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$$

6.3 已知液体甲苯(A)和液体苯(B)在 90°C 时的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 54.22\text{kPa}$ 和 $p_B^* = 136.12\text{kPa}$ 。两者可形成理想液态混合物。今有系统组成为 $x_{B,0} = 0.3$ 的甲苯-苯混合物 5 mol ，在 90°C 下成气-液两相平衡，若气相组成为 $y_B = 0.4556$ 求：

(1) 平衡时液相组成 x_B 及系统的压力 p 。

(2) 平衡时气、液两相的物质的量 $n(g)$, $n(l)$

解: (1) 对于理想液态混合物, 每个组分服从 Raoult 定律, 因此

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{x_A p_A^* + x_B p_B^*} = \frac{x_B p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B}$$
$$x_B = \frac{y_B p_A^*}{p_B^* - (p_B^* - p_A^*) x_B} = \frac{0.4556 \times 54.22}{136.12 - (136.12 - 54.22) \times 0.4556} = 0.2500$$
$$p = x_A p_A^* + x_B p_B^* = 0.75 \times 54.22 + 0.25 \times 136.12 = 74.70 \text{ kPa}$$

(2) 系统代表点 $x_{B,0} = 0.3$, 根据杠杆原理

$$n(g)(y_B - x_{B,0}) = n(l)(x_{B,0} - x_B) = \{5 - n(g)\}(x_{B,0} - x_B)$$
$$n(g) = \frac{5(x_{B,0} - x_B)}{(x_{B,0} - x_B) + (y_B - x_{B,0})} = \frac{5(0.3 - 0.25)}{(0.3 - 0.25) + (0.4556 - 0.3)}$$
$$= 1.216 \text{ mol}$$
$$n(l) = 5 - n(g) = 5 - 1.216 = 3.784 \text{ mol}$$

6.5 已知甲苯、苯在 90°C 下纯液体的饱和蒸气压分别为 54.22 kPa 和 136.12 kPa 。两者可形成理想液态混合物。取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中, 始态为一定压力下 90°C 液态混合物。在恒温 90°C 下逐渐降低压力, 问

(1) 压力降到多少时, 开始产生气相, 此气相的组成如何?

(2) 压力降到多少时, 液相开始消失, 最后一滴液相的组成如何?

(3) 压力为 92.00 kPa 时, 系统内气-液两相平衡, 两相的组成如何? 两相的物质的量各位多少?

解: 原始溶液的组成为

$$x(\text{苯}) = \frac{m(\text{苯})/M(\text{苯})}{m(\text{苯})/M(\text{苯}) + m(\text{甲苯})/M(\text{甲苯})}$$
$$= \frac{M(\text{甲苯})}{M(\text{苯}) + M(\text{甲苯})} = \frac{92.141}{78.114 + 92.141} = 0.5412$$
$$x(\text{甲苯}) = 1 - x(\text{苯}) = 0.4588$$

(1) 刚开始出现气相时, 可认为液相的组成不变, 因此

$$\begin{aligned}
 p &= x(\text{苯})p^*(\text{苯}) + x(\text{甲苯})p^*(\text{甲苯}) \\
 &= 0.5412 \times 136.12 + 0.4588 \times 54.22 = 98.54 \text{ kPa} \\
 y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p} = \frac{0.5412 \times 136.12}{98.54} = 0.7476
 \end{aligned}$$

(2) 只剩最后一滴液体时，可认为气相的组成等于原始溶液的组成

$$\begin{aligned}
 y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p^*(\text{甲苯}) + \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}x(\text{苯})} \\
 x(\text{苯}) &= \frac{y(\text{苯})p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯}) - \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}y(\text{苯})} \\
 &= \frac{0.5412 \times 54.22}{136.12 - \{136.12 - 54.22\} \times 0.5412} = 0.3197 \\
 p &= p^*(\text{甲苯}) + \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}x(\text{苯}) \\
 &= 54.22 + \{136.12 - 54.22\} \times 0.3197 = 80.40 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

(3) 根据 (2) 的结果

$$\begin{aligned}
 p &= p^*(\text{甲苯}) + \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}x(\text{苯}) \\
 x(\text{苯}) &= \frac{p - p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})} = \frac{92.00 - 54.22}{136.12 - 54.22} = 0.4613 \\
 y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p} = \frac{0.4613 \times 136.12}{92.00} = 0.6825
 \end{aligned}$$

由杠杆原理知，

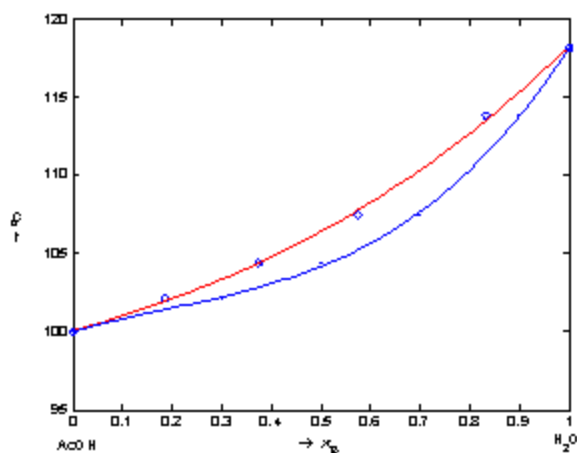
$$\begin{aligned}
 n(g)\{y(\text{苯}) - x_0(\text{苯})\} &= n(l)\{x_0(\text{苯}) - x(\text{苯})\} \\
 \frac{n(g)}{n(l)} &= \frac{\{x_0(\text{苯}) - x(\text{苯})\}}{\{y(\text{苯}) - x_0(\text{苯})\}} = \frac{0.5412 - 0.4613}{0.6825 - 0.5412} = 0.5655 \\
 n(g) + n(l) &= 200.0 \times \left\{ \frac{1}{78.114} + \frac{1}{92.141} \right\} = 4.7309 \\
 n(l) &= \frac{4.7309}{1 + 0.5655} = 3.022 \text{ mol}, \quad n(g) = 4.7309 - n(l) = 1.7089 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

6.6 101.325 kPa 下水(A)-醋酸(B)系统的气-液平衡数据如下。

$t/^\circ\text{C}$	100	102.1	104.4	107.5	113.8	118.1
x_B	0	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000
y_B	0	0.185	0.374	0.575	0.833	1.000

- (1) 画出气-液平衡的温度-组成图。
- (2) 从图上找出组成为 $x_B = 0.800$ 的气相的泡点。
- (3) 从图上找出组成为 $y_B = 0.800$ 的液相的露点。
- (4) 105.0℃时气-液平衡两相的组成是多少？
- (5) 9 kg 水与 30 kg 醋酸组成的系统在 105.0℃达到平衡时，气-液两相的质量各位多少？

解：（1）气-液平衡的温度-组成图为



(2) $x_B = 0.800$ 的气相的泡点为 110.3℃。

(3) $y_B = 0.800$ 的液相的露点为 112.7℃。

(4) 105.0℃时气-液平衡两相的组成 $x_B = 0.560$, $y_B = 0.414$ 。

(5) 系统代表点

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{30}{39} = 0.7692$$

$$\begin{aligned}
 w_B(\text{液相}) &= \frac{x_B M_B}{M_A + x_B (M_B - M_A)} \\
 &= \frac{0.560 \times 60.052}{18.015 + 0.560 \times (60.052 - 18.015)} = 0.8093 \\
 w_B(\text{气相}) &= \frac{0.414 \times 60.052}{18.015 + 0.414 \times (60.052 - 18.015)} = 0.7019 \\
 m(g)(0.8093 - 0.7692) &= m(l)(0.7692 - 0.7019) \\
 \frac{m(l)}{m(g)} &= 0.5958, \quad m(g) = \frac{m_A + m_B}{1 + 0.5958} = \frac{39}{1.5958} = 24.44 \text{ kg} \\
 m(l) &= 39 - m(g) = 39 - 24.44 = 14.56 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

6.7 已知水-苯酚系统在 30℃ 液-液平衡时共轭溶液的组成 $w(\text{苯酚})$ 为: L_1 (苯酚溶于水), 8.75 %; L_2 (水溶于苯酚), 69.9 %。

- (1) 在 30℃, 100 g 苯酚和 200 g 水形成的系统达液-液平衡时, 两液相的质量各为多少?
- (2) 在上述系统中若再加入 100 g 苯酚, 又达到相平衡时, 两液相的质量各变到多少?

解: (1) 系统代表点 $w(\text{苯酚}) = 100/(100 + 200) = 0.3333$, 根据杠杆原理

$$\begin{aligned}
 m_1 \{w_1 - L_1\} &= m_2 \{L_2 - w\} \\
 \frac{m_1}{m_2} &= \frac{\{L_2 - w\}}{\{w_1 - L_1\}} = \frac{0.699 - 0.333}{0.333 - 0.0875} = 1.4908 \\
 m_2 &= m / \{1 + 1.4908\} = 120.4 \text{ g}, \quad m_1 = 300 - 120.4 = 179.6 \text{ g}
 \end{aligned}$$

- (2) 系统代表点 $w(\text{苯酚}) = 200/(200 + 200) = 0.5$

$$\begin{aligned}
 m_1 \{w_1 - L_1\} &= m_2 \{L_2 - w\} \\
 \frac{m_1}{m_2} &= \frac{\{L_2 - w\}}{\{w_1 - L_1\}} = \frac{0.699 - 0.5}{0.5 - 0.0875} = 0.4824 \\
 m_2 &= m / \{1 + 0.4824\} = 269.8 \text{ g}, \quad m_1 = 400 - 269.8 = 130.2 \text{ g}
 \end{aligned}$$

6.8 水-异丁醇系统液相部分互溶。在 101.325 kPa 下, 系统的共沸点为 89.7℃。气(G)、液(L_1)、液(L_2)三相平衡时的组成 $w(\text{异丁醇})$ 依次为: 70.0 %; 8.7 %; 85.0 %。今由 350 g 水和 150 g 异丁醇形成的系统在 101.325 kPa 压力下由室温加热, 问:

- (1) 温度刚要达到共沸点时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?
- (2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?

解: 相图见图 (6.7.2)。(1) 温度刚要达到共沸点时系统中尚无气相存在,

只存在两个共轭液相。系统代表点为

$$w_{B,0} = 150 / (350 + 150) = 0.3。根据杠$$

杆原理

$$m_1 \{w_{B,0} - L_1\} = m_2 \{L_2 - w_{B,0}\}$$

$$\therefore \frac{m_1}{m_2} = \frac{\{L_2 - w_{B,0}\}}{\{w_{B,0} - L_1\}} = \frac{0.8 - 0.3}{0.3 - 0.087} = 2.5822$$

$$m_2 = \frac{m}{1 + 2.5822} = \frac{500}{3.5822} = 139.6 \text{ g}, m_1 = 360.4 \text{ g}$$

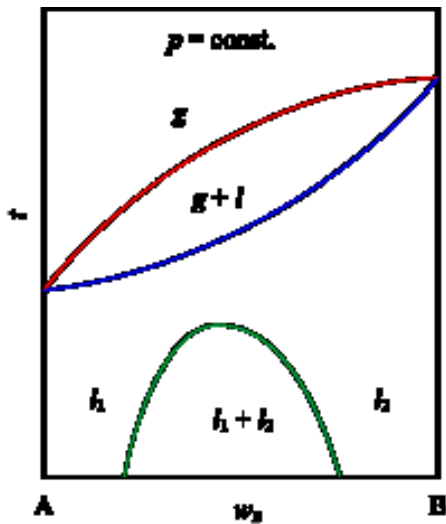
(2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时, L_2 消失, 气相和 L_1 共存, 因此

$$m(L_1)L_1 + m(G)w_g = 150; m(L_1) + m(G) = 500$$

$$m(G) = \frac{150 - 500L_1}{\{w_g - L_1\}} = \frac{150 - 500 \times 0.087}{0.7 - 0.087} = 173.7 \text{ g}$$

$$m(L_1) = 500 - 173.7 = 363.3 \text{ g}$$

6.9 恒压下二组分液态部分互溶系统气-液平衡的温度-组成图如附图, 指出四个区域平衡的相及自由度数。



解: 各相区已标于图上。

L_1 , B in A.

L_2 , A in B.

自由度: 四个区域从上到下 2 1 2 1

6.10 为了将含非挥发性杂质的甲苯提纯，在 86.0 kPa 压力下用水蒸气蒸馏。已知：在此压力下该系统的共沸点为 80℃，80℃时水的饱和蒸气压为 47.3 kPa。试求：

- (1) 气相的组成（含甲苯的摩尔分数）；
- (2) 欲蒸出 100 kg 纯甲苯，需要消耗水蒸气多少千克？

解：沸腾时系统的压力为 86.0 kPa，因此

$$y(\text{甲苯}) = \frac{p(\text{甲苯})}{p} = \frac{p - p(\text{水})}{p} = \frac{86.0 - 47.3}{86.0} = 0.450$$

消耗水蒸气的量

$$m(\text{水}) = n(\text{水})M(\text{水}) = y(\text{水})nM(\text{水}) = \frac{y(\text{水})M(\text{水})m(\text{甲苯})}{y(\text{甲苯})M(\text{甲苯})}$$

$$m(\text{水}) = \frac{(1 - 0.450) \times 18.015 \times 100 \times 10^3}{0.450 \times 192.136} = 23.9 \times 10^3 \text{ g} = 23.9 \text{ kg}$$

6.11 A - B 二组分液态部分互溶系统的液-固平衡相图如附图，试指出各个相区的相平衡关系，各条线所代表的意义，以及三相线所代表的相平衡关系。

解：单相区， 1：A 和 B 的混合溶液 I 。

二相区：

2, $I_1 + I_2$;

3, $I_2 + B(s)$; 4, $I_1 + A(s)$

5, $I_1 + B(s)$; 6, $A(s) + B(s)$

三相线：

MNO,

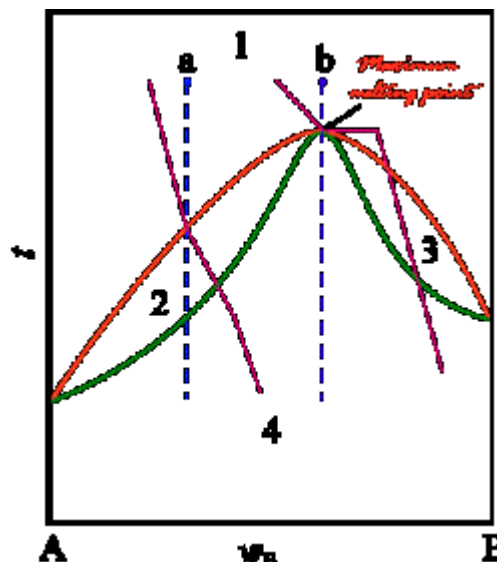
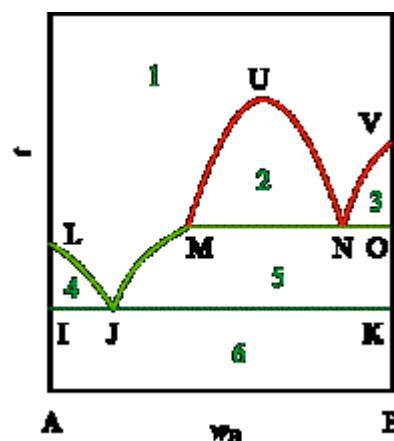
$I_1 + B(s) \rightleftharpoons$

IJK,

$A(s) + B(s) \rightleftharpoons$

LJ, 凝固点降低(A), JM, 凝固点降低(B), NV, 凝固点降低(B)

MUN, 溶解度曲线。



6.12 固态完全互溶、具有最高熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的相平衡关系、各条线的意义并绘出状态点为 a , b 的样品的冷却曲线。

解：单相区：1 (A + B, 液态溶液, l)

4 (A + B, 固态溶液, s)

二相区：

2 (l_1 + s_1), 3 (l_2 + s_2)

上方曲线，液相线，表示开始有固溶体产生；下方曲线，固相线，表

示液态溶液开始消失。

冷却曲线如图所示

6.13 低温时固态部分互溶、高温时固态完全互溶且具有最低熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的稳定相及各条线所代表的意义。

1 区为液态溶液，单相区；

2 区为固态溶液（固溶体），此区域内 A、B 可互溶解成一相；

3 区是液态溶液与固溶体 α 两相平衡区；

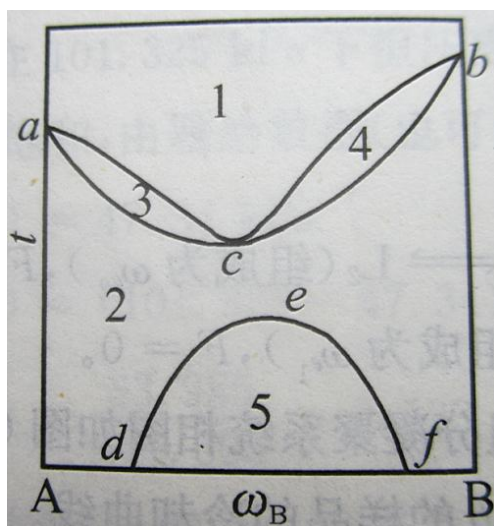
4 区是液态溶液与固溶体 β 两相平衡区；

5 区是固溶体 α 与固溶体 β 两相平衡区；

最上边的一条曲线是液相组成线，也是 A、B 相互溶解度随温度变化曲线；

中间的 abc 线是固态溶液组成线，表示不同温度下与液相平衡时固态溶液的组成；

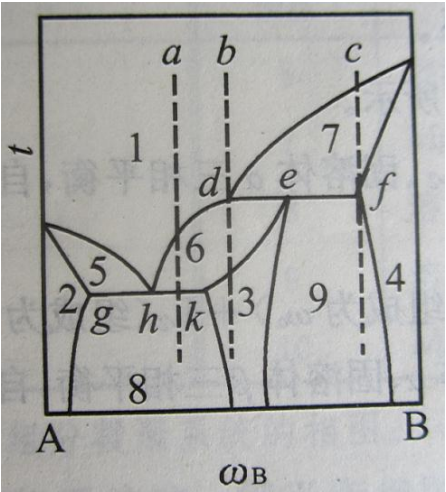
下面的 def 线是 A (s)、B (s) 的相互溶解度曲线，表示不同温度下固溶体 α 与固溶体 β 两相平衡时固溶体 α 与固溶体 β 的组成。



6.15 二组分凝聚系统相图如附图。

(1) 指出各相区稳定存在时的相；三相线上的相平衡关系；

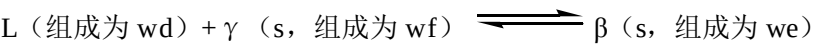
(2) 绘出图中状态点为 a , b , c 三个样品的冷却曲线，并注明各阶段时的相变化。



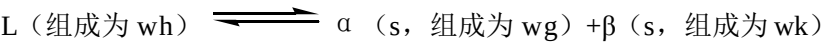
解：（1）各相区相态如下表

相区	相态	相区	相态
1	溶液 L	6	溶液 L+固溶体 β
2	固溶体 α	7	溶液 L+固溶体 γ
3	固溶体 β	8	固溶体 α + 固溶体 β
4	固溶体 γ	9	固溶体 α + 固溶体 γ
5	溶液 L+固溶体 α		

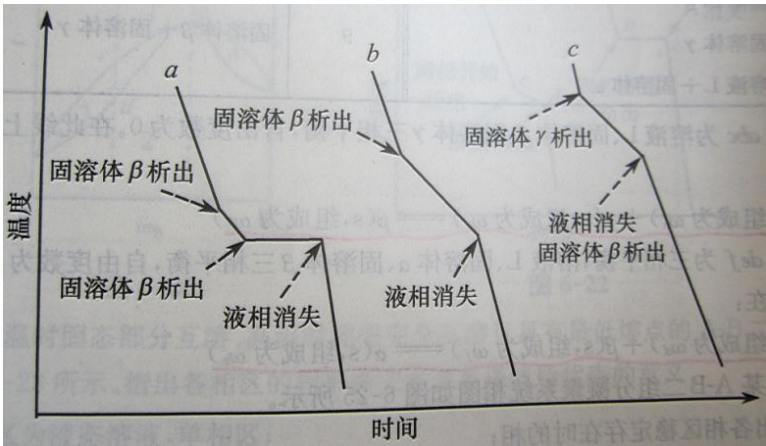
水平线 def 为溶液 L、固溶体 β、固溶体 γ 三相平衡，自由度数为 0.在此线上有如下平衡存在：



水平线 ghk 为溶液 L、固溶体 α、固溶体 β 三相平衡，自由度数为 0.在此线上有如下平衡存在：

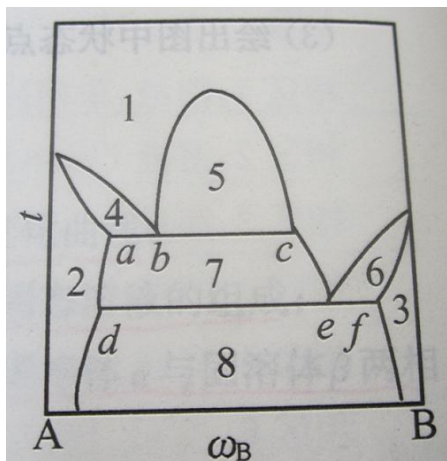


（2）状态 a、b、c 的三个样品的步冷曲线如下图：



6.16 A-B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的稳定相，三相线上的相平衡关系。

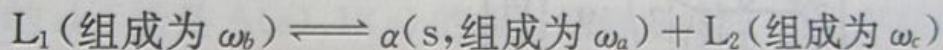
解：各相区的稳定相如图所示。



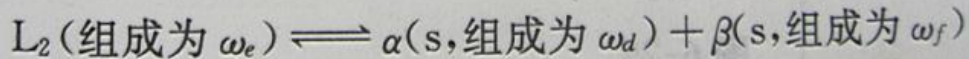
解：各相区的相态如下表所示

相区	相态	相区	相态
1	溶液 L	5	溶液 L ₁ +溶液 L ₂
2	固溶体 α	6	溶液 L ₂ +固溶体 β
3	固溶体 β	7	溶液 L ₂ +固溶体 α
4	溶液 L ₁ +固溶体 α	8	固溶体 α +固溶体 β

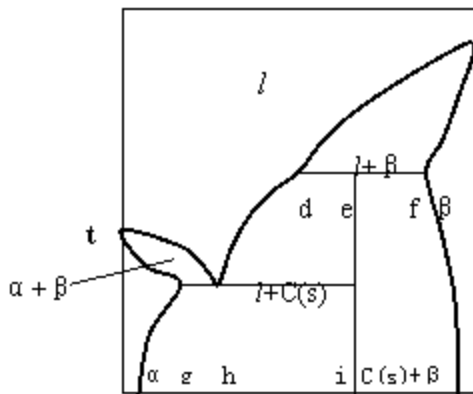
水平线 abc 为溶液 L_1 、溶液 L_2 、固溶体 α 三相平衡，自由度数为 0。在此线上有下述平衡存在：



水平线 def 为溶液 L_2 、固溶体 α 、固溶体 β 三相平衡，自由度数为 0。在此线上有下述平衡存在：



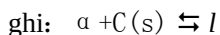
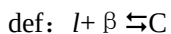
6.18 A-B 二元凝聚系统相图如附图。标出图中各相区的稳定相，并指出图中的三相线及三相平衡关系。



解：各相区的稳定相如右图。

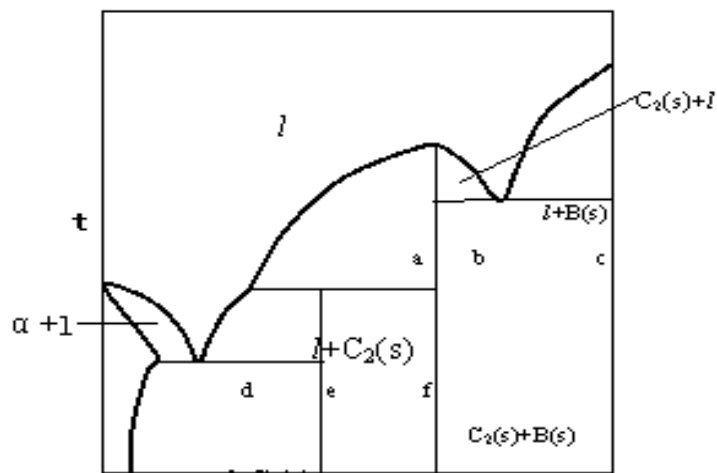
def, ghi 为三相线

三相平衡关系：

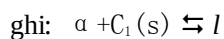
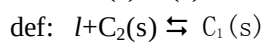
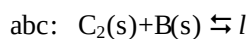


6.19 附图中二组分凝聚系统相图内各相区的平衡相，指出三相线的相平衡关系。

解：各相区的平衡相如下图所示。



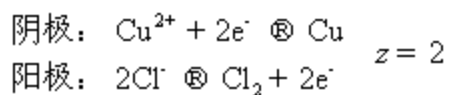
三相线的相平衡关系:



第七章 电化学

7.1 用铂电极电解 $CuCl_2$ 溶液。通过的电流为 20 A，经过 15 min 后，问：（1）在阴极上能析出多少质量的 Cu？（2）在 27 °C，100 kPa 下的 $Cl_2(g)$ ？

解：电极反应为



电极反应的反应进度为

$$x = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

因此:

$$m_{Cu} = M_{Cu}x = \frac{M_{Cu}It}{zF} = \frac{63.546 \times 20 \times 15 \times 60}{2 \times 96485.309} = 5.928 \text{ g}$$

$$V_{Cl_2} = \frac{xRT}{p} = \frac{20 \times 15 \times 60 \times 8.314 \times 300.15}{2 \times 96485.309 \times 100} = 2.328 \text{ dm}^3$$

7.2 用 Pb(s) 电极电解 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，已知溶液浓度为每 1g 水中含有 $Pb(NO_3)_2 1.66 \times 10^{-2} \text{ g}$ 。

7.3 用银电极电解 AgNO_3 溶液。通电一定时间后，测知在阴极上析出 1.15g 的 Ag ，并知阴极区溶液中 Ag^+ 的总量减少了 0.605g 。求 AgNO_3 溶液中的 $t(\text{Ag}^+)$ 和 $t(\text{NO}_3^-)$ 。

解：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阴极区溶液中 Ag^+ 的总量的改变 Δm_{Ag} 等于阴极析出银的量 m_{Ag} 与从阳极迁移来的银的量 m'_{Ag} 之差：

$$\begin{aligned}\Delta m_{\text{Ag}} &= m_{\text{Ag}} - m'_{\text{Ag}} \\ \therefore m'_{\text{Ag}} &= m_{\text{Ag}} - \Delta m_{\text{Ag}} \\ t(\text{Ag}^+) &= \frac{Q_+}{Q} = \frac{m'_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{m_{\text{Ag}} - \Delta m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{1.15 - 0.605}{1.15} = 0.474 \\ t(\text{NO}_3^-) &= 1 - t(\text{Ag}^+) = 1 - 0.474 = 0.526\end{aligned}$$

7.4 已知 25°C 时 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.2768\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。一电导池中充以此溶液，在 25°C 时测得其电阻为 453W 。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为 $0.555\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 溶液，测得电阻为 1050W 。计算（1）电导池系数；（2） CaCl_2 溶液的电导率；（3） CaCl_2 溶液的摩尔电导率。

解：（1）电导池系数为

$$K_{\text{cell}} = kR = 0.2768 \times 453 = 125.4\text{m}^{-1}$$

（2） CaCl_2 溶液的电导率

$$k = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{125.4}{1050} = 0.1194\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

（3） CaCl_2 溶液的摩尔电导率

$$L_m = \frac{k}{c} = \frac{0.1194}{0.555 \times 10^{-3}} = 0.02388\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.5 25°C 时将电导率为 $0.141\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中，测得其电阻为 525W 。在同一电导池中装入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NH_4OH 溶液，测得电阻为 2030W 。利用表 7.3.2 中的数据计算 NH_4OH 的解离度 α 及解离常数 K 。

解：查表知 NH_4OH 无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned} L_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{OH}) &= L_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+) + L_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^-) \\ &= 73.4 \times 10^{-4} + 198.0 \times 10^{-4} = 271.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{L_{\text{m}}(\text{NH}_4\text{OH})}{L_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{k(\text{KCl})R(\text{KCl})}{cR(\text{NH}_4\text{OH})} \frac{1}{L_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{OH})} \\ &= \frac{0.141 \times 525}{0.1 \times 10^3 \times 2030 \times 271.4 \times 10^{-4}} = 0.01344 \end{aligned}$$

$$K = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{0.01344^2 \times 0.1}{1 - 0.01344} = 1.831 \times 10^{-5}$$

7.7 已知 25 °C 时水的离子积 $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ ，NaOH、HCl 和 NaCl 的 L_{m}^{∞} 分别等于 $0.024811 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $0.042616 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.0212645 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求 25 °C 时纯水的电导率。

解：水的无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned} L_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) &= L_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCl}) + L_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaOH}) - L_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl}) \\ &= 0.042616 + 0.024811 - 0.0212645 = 0.054777 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

纯水的电导率

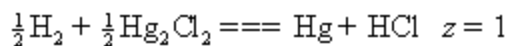
$$\begin{aligned} k(\text{H}_2\text{O}) &= cL_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = \alpha cL_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) = \sqrt{K_w} c L_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \sqrt{1.008 \times 10^{-14}} \times 10^3 \times 0.054777 = 5.500 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \end{aligned}$$

7.10 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101.325 \text{ kPa})|\text{HCl}(0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}$ 电动势 E 与温度 T 的关系为

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/\text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$$

(1) 写出电池反应；(2) 计算 25 °C 时该反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}$ 、 $\Delta_r S_{\text{m}}$ 、 $\Delta_r H_{\text{m}}$ 以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{\text{r,m}}$ 。

解：(1) 电池反应为



(2) 25 °C时

$$E = \{0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 298.15 - 2.9 \times 10^{-6} \times 298.15^2\} \text{V} = 0.3724 \text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 298.15 = 1.517 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

因此,

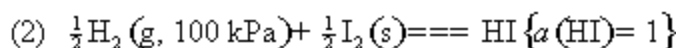
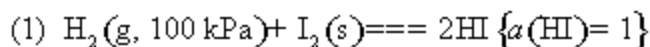
$$\Delta_r G_m = -zFE = -1 \times 96485.309 \times 0.3724 = -35.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 1 \times 96485.309 \times 1.517 \times 10^{-4} = 14.64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -35.93 \times 10^3 + 298.15 \times 14.64 = -31.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T \Delta_r S_m = 298.15 \times 16.79 = 4.365 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.20 在电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HI 溶液} \{a(\text{HI})=1\} | \text{I}_2(\text{s}) | \text{Pt}$ 中, 进行如下两个电池反应:



应用表 7.7.1 的数据计算两个电池反应的 $E^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 。

解: 电池的电动势与电池反应的计量式无关, 因此

$$E^\ominus = E \{ \text{I}^- | \text{I}_2(\text{s}) \} - E \{ \text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) \} = 0.535 - 0 = 0.535 \text{ V}$$

$$(1) \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96485.309 \times 0.535 = -103.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp \left\{ -\Delta_r G_m^\ominus / RT \right\} = \exp \{ 103.2 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) \} = 1.22 \times 10^{18}$$

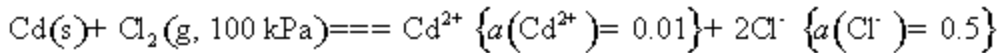
$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -1 \times 96485.309 \times 0.535 = -51.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp \left\{ -\Delta_r G_m^\ominus / RT \right\} = \exp \{ 51.62 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) \} = 1.11 \times 10^9$$

7.13 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 的数据计算 25 °C 时各电池的电动势、各电池反应的摩尔 Gibbs 函数变及标准平衡常数, 并指明的电池反应能否自发进行。

- (1) $\text{Cd} \left| \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+})=0.01\} \right\| \text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-)=0.5\} | \text{Cl}_2 \{g, 100 \text{ kPa}\} | \text{Pt}$
 (2) $\text{Pb} \left| \text{Pb}^{2+} \{a(\text{Pb}^{2+})\} \right\} = 1 \parallel \text{Ag}^+ \{a(\text{Ag}^+)\} = 1 | \text{Ag}$
 (3) $\text{Zn} \left| \text{Zn}^{2+} \{a(\text{Zn}^{2+})\} \right\} = 0.0004 \parallel \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+})\} = 0.2 | \text{Cd}$

解：（1）电池反应



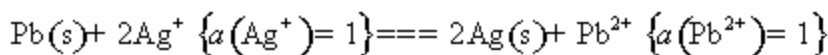
根据 Nernst 方程

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cd}^{2+})a^2(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cd})\{p(\text{Cl}_2)/p\}} \\ &= \{1.358 - (-0.4028)\} - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \{0.01 \times 0.5^2\} \\ &= 1.8378 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485.309 \times 1.8378 = -354.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp \left\{ \frac{zFE}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{2 \times 96485.309 \times 1.7608}{8.314 \times 298.15} \right\} = 3.39 \times 10^{59}$$

（2）电池反应

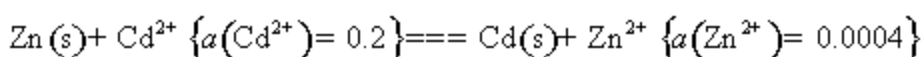


$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Pb}^{2+})a^2(\text{Ag})}{a^2(\text{Ag}^+)a(\text{Pb}^{2+})} \\ &= \{0.7994 - (-0.1265)\} = 0.9259 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485.309 \times 0.9259 = -178.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp \left\{ \frac{zFE}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{2 \times 96485.309 \times 0.9259}{8.314 \times 298.15} \right\} = 2.01 \times 10^{31}$$

（3）电池反应

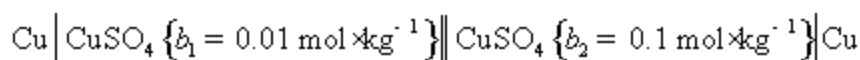


$$\begin{aligned}
 E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{Cd})}{a(\text{Zn})a(\text{Cd}^{2+})} \\
 &= \{0.4028 - (-0.7630)\} - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \frac{0.0004}{0.2} \\
 &= 0.4400 \text{ V}
 \end{aligned}$$

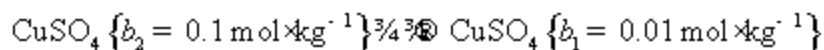
$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485.309 \times 0.4400 = -84.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp \left\{ \frac{zFE}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{2 \times 96485.309 \times 0.3602}{8.314 \times 298.15} \right\} = 1.51 \times 10^{12}$$

7.14 应用表 7.4.1 的数据计算下列电池在 25 °C 时的电动势。



解：该电池为浓差电池，电池反应为

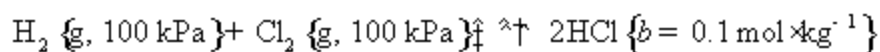


查表知， $g_{\pm} \{\text{CuSO}_4, 0.01 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}\} = 0.41$, $g_{\pm} \{\text{CuSO}_4, 0.1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}\} = 0.16$

$$\begin{aligned}
 E &= - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{g_{\pm,1} b_1 / b\}}{\{g_{\pm,2} b_2 / b\}} \\
 &= - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \frac{0.41 \times 0.01}{0.16 \times 0.1} = 0.1749 \text{ V}
 \end{aligned}$$

7.15 电池 $\text{Pt} \left| \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) \right| \text{HCl}(b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \left| \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) \right| \text{Pt}$ 在 25 °C 时电动势为 1.4881 V，试计算 HCl 溶液中 HCl 的平均离子活度因子。

解：该电池的电池反应为



根据 Nernst 方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{\{p(\text{H}_2)/p^{\ominus}\} \{p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}\}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl})$$

$$a(\text{HCl}) = \exp \left\{ \frac{(E - E^{\ominus})F}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{(1.358 - 1.4881) \times 96485.309}{8.314 \times 298.15} \right\}$$

$$= 6.320 \times 10^{-3}$$

$$Q a(\text{HCl}) = (g_{\pm} \times b_{\pm} / b)^2 \Rightarrow g_{\pm}(\text{HCl}) = \frac{\sqrt{a(\text{HCl})}}{b_{\pm} / b}$$

$$g_{\pm}(\text{HCl}) = \frac{\sqrt{6.320 \times 10^{-3}}}{0.1} = 0.7950$$

7.16 应用德拜-休克尔极限公式计算 25 °C 时 0.002 mol·kg⁻¹ CaCl₂ 溶液中 $g(\text{Ca}^{2+})$ 、 $g(\text{Cl}^-)$ 和 $g_{\pm}$ 。

解：离子强度

$$I = \frac{1}{2} \{0.002 \times 2^2 + 0.004 \times (-1)^2\} = 0.006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg g(\text{Ca}^{2+}) = -0.509 \times 2^2 \times \sqrt{0.006} = -0.1577; g(\text{Ca}^{2+}) = 0.6955$$

$$\lg g(\text{Cl}^-) = -0.509 \times (-1)^2 \times \sqrt{0.006} = -0.03943; g(\text{Cl}^-) = 0.9132$$

$$\lg g_{\pm} = -0.509 \times 2 \times \sqrt{0.006} = -0.07885; g_{\pm} = 0.8340$$

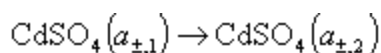
7.17 浓差电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(s) | \text{CdSO}_4(b_1, \gamma_{\pm,1}) || \text{CdSO}_4(b_2, \gamma_{\pm,2}) | \text{PbSO}_4(s) | \text{Pb}$ ，其中

$b_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,1} = 0.1$; $b_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,2} = 0.32$ ，已知在两液体接界处 Cd^{2+} 离子的迁移数的平均值为 $t(\text{Cd}^{2+}) = 0.37$ 。

1. 写出电池反应；

2. 计算 25 °C 时液体接界电势 $E(\text{液界})$ 及电池电动势 E 。

解：电池反应



由 7.7.6 式

$$E(\text{液界}) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$$a_{\pm,1} = b_{\pm,1} g_{\pm,1} / b = 0.2 \times 0.1 = 0.02$$

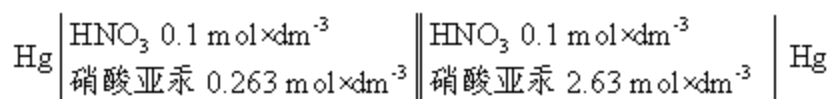
$$a_{\pm,2} = b_{\pm,2} g_{\pm,2} / b = 0.02 \times 0.32 = 0.0064$$

$$\begin{aligned} E(\text{液界}) &= (0.37 - 0.63) \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485.309} \ln \frac{0.02}{0.0064} \\ &= -0.003806 \text{ V} \end{aligned}$$

电池电动势

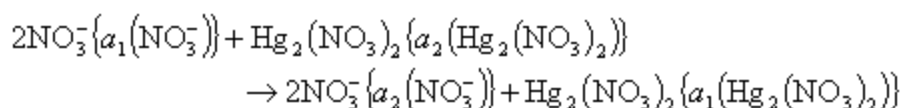
$$\begin{aligned} E &= E(\text{浓差}) + E(\text{液界}) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} + (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} \\ &= 2t_+ \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} = \frac{8.314 \times 298.15}{96485.309} \ln \frac{0.02}{0.0064} = 0.01083 \text{ V} \end{aligned}$$

7.18 为了确定亚汞离子在水溶液中是以 Hg^+ 还是以 Hg_2^{2+} 形式存在, 涉及了如下电池



测得在 18°C 时的 $E = 29 \text{ mV}$, 求亚汞离子的形式。

解: 设硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+} , 则电池反应为



电池电动势为

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2^2(\text{NO}_3^-) a_1 \{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\}}{a_1^2(\text{NO}_3^-) a_2 \{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\}}$$

作为估算, 可以取 $a_2(\text{NO}_3^-) = a_1(\text{NO}_3^-)$, $a_1(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \approx c_1(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)/c^\circ$,

$$a_2(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \approx c_2(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)/c^\circ。$$

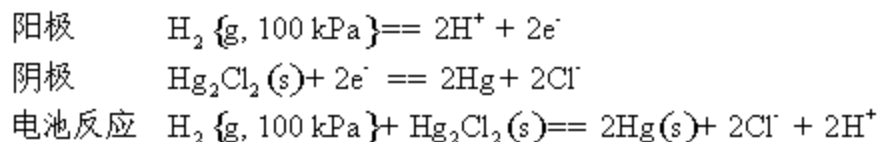
$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2^2(\text{NO}_3^-) a_1 \{ \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \}}{a_1^2(\text{NO}_3^-) a_2 \{ \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \}}$$

$$= - \frac{8.314' \cdot 298.15}{2' \cdot 96485.309} \ln \frac{0.263}{2.63} = 0.02888 \text{ V} = 29 \text{ mV}$$

所以硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+} 。

7.19 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{待测 pH 的溶液} || 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ 在 25°C 时测得电池电动势 $E = 0.664 \text{ V}$ ，试计算待测溶液的 pH。

解：电极及电池反应为



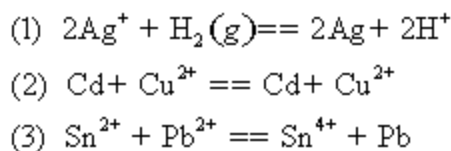
查表知（表 7.8.1），在所给条件下甘汞电极的电极电势为 0.2799 V ，则：

$$E = E_R - E_L = 0.2799 - \left\{ E_L + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \right\}$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = - \frac{\ln a(\text{H}^+)}{2.303} = - \frac{\{0.2799 - 0.664\} F}{2.303' RT}$$

$$= \frac{0.3841' \cdot 96485.309}{2.303' \cdot 8.314' \cdot 298.15} = 6.49$$

7.21 将下列反应设计成原电池，并应用表 7.7.1 的数据计算 25°C 时电池反应的 $D_r G_m^\ominus$ 及 K 。

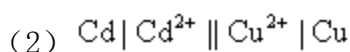


解：(1) $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+ || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

$$E^\ominus = E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - E(\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}) = 0.7994 - 0 = 0.7994 \text{ V}$$

$$D_r G_m^\ominus = -zFE = -2' \cdot 0.7994' \cdot 96485.309 = -154.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

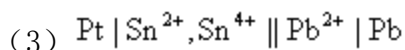
$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{154.3 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 1.06 \times 10^{27}$$



$$E^{\text{cell}} = E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = 0.34 - (-0.4028) = 0.7428 \text{ V}$$

$$D_r G_m^{\text{cell}} = -zFE = -2 \times 0.7428 \times 96485.309 = -143.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{143.3 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 1.30 \times 10^{25}$$



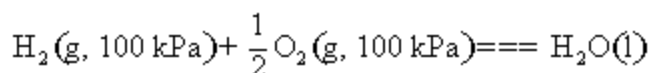
$$E^{\text{cell}} = E(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) - E(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} | \text{Pt}) = -0.1265 - 0.15 = -0.2765 \text{ V}$$

$$D_r G_m^{\text{cell}} = -zFE = -2 \times (-0.2765) \times 96485.309 = 53.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left\{-\frac{D_r G_m}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{53.36 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right\} = 4.49 \times 10^{10}$$

7.24 (1) 试利用水的摩尔生成 Gibbs 函数计算在 25 °C 于氢-氧燃料电池中进行下列反

应时电池的电动势。已知 $D_f H_m \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D_f G_m \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 25 °C 时上述电池电动势的温度系数。



(2) 应用表 7.7.1 的数据计算上述电池的电动势。

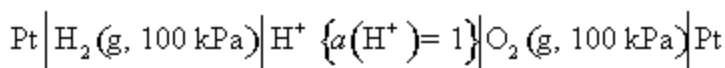
解: (1) 查表知, 因此,

$$E = -\frac{D_f G_m}{zF} = \frac{237.129 \times 10^3}{2 \times 96485.309} = 1.229 \text{ V}$$

$$\frac{\Delta_r E^\ominus}{RT} = \frac{D_f S_m^\ominus}{zF} = \frac{D_f H_m^\ominus - D_f G_m^\ominus}{zFT}$$

$$= \frac{\{ 285.83 - (-237.129) \} \cdot 10^3}{2 \cdot 96485.309 \cdot 298.15} = -8.46 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

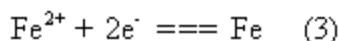
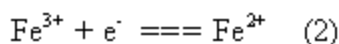
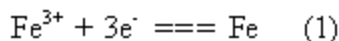
(2) 设计电池



$$E^\ominus = E_R - E_L = 1.229 - 0 = 1.229 \text{ V}$$

7.25 已知 25 °C 时 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = -0.036 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = -0.770 \text{ V}$ 。试计算 25 °C 时电极 $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ 的标准电极电势 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$ 。

解：上述各电极的电极反应分别为



显然, (3) = (1) - (2), 因此,

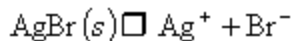
$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,3}^\ominus &= \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus \quad (\text{与氢电极比较}) \\ -2FE^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) &= -3FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) + FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) \\ E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) &= \frac{1}{2} \{ 3E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) \} \\ &= \frac{1}{2} \{ 3 \cdot 0.036 - 0.770 \} = -0.439 \text{ V} \end{aligned}$$

7.26 已知 25 °C 时 AgBr 的溶度积 $K_{sp} = 4.88 \times 10^{-13}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$, $E^\ominus\{\text{Br}_2(l)|\text{Br}^-\} = 1.065 \text{ V}$ 。试计算 25 °C 时

(1) 银-溴化银电极的标准电极电势 $E^\ominus\{\text{AgBr}(s)|\text{Ag}\}$;

(2) $\text{AgBr}(s)$ 的标准生成吉布斯函数。

解：（1）设计电池 $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Br}^- | \text{AgBr}(s) | \text{Ag}$ ，电池反应为



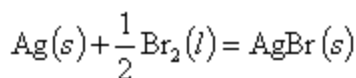
根据 Nernst 方程

$$E = E^\circ(\text{Br}^- | \text{AgBr}(s) | \text{Ag}) - E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$$

沉淀反应平衡时 $E = 0$ ，所以

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Br}^- | \text{AgBr}(s) | \text{Ag}) &= E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) \\ &= 0.7994 + \frac{8.314 \times 298.15}{96485.309} \ln(4.88 \times 10^{-13}) \\ &= 0.0711 \text{ V} \end{aligned}$$

（2）设计电池 $\text{Ag} | \text{AgBr}(s) | \text{Br}^+ || \text{Br}^- | \text{Br}_2(l) | \text{Pt}$ ，电池反应为



该反应为 $\text{AgBr}(s)$ 的生成反应，

$$\Delta_r G_m^\circ = -zFE^\circ = -96485.309 \times (1.065 - 0.0711) = -95.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.27 25 °C 时用铂电极电解 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 。

（1）计算理论分解电压；

（2）若两电极面积均为 1 cm^2 ，电解液电阻为 100Ω ， $\text{H}_2(g)$ 和 $\text{O}_2(g)$ 的超电势 η 与电流密度的关系分别为

$$\begin{aligned} \eta\{\text{H}_2(g)\}/V &= 0.472 + 0.118 \lg(J/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \\ \eta\{\text{O}_2(g)\}/V &= 1.062 + 0.118 \lg(J/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \end{aligned}$$

问当通过的电流为 1 mA 时，外加电压为若干。

解：(1) 电解 H_2SO_4 溶液将形成电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(p)|\text{H}^+,\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2(p)|\text{Pt}$ ，该电池的电动势 1.229 V 即为 H_2SO_4 的理论分解电压。

(2) 计算得到 $\text{H}_2(g)$ 和 $\text{O}_2(g)$ 的超电势 η 分别为

$$\eta\{\text{H}_2(g)\} = 0.472 + 0.118 \lg(10^{-3}) = 0.1180 \text{ V}$$

$$\eta\{\text{O}_2(g)\} = 1.062 + 0.118 \lg(10^{-3}) = 0.7080 \text{ V}$$

$$\text{电解质溶液电压降: } 10^{-3} \times 100 = 0.1 \text{ V}$$

$$\text{因此外加电压为: } 1.229 + (0.7080 + 0.1180) + 0.1 = 2.155 \text{ V}$$

第八章 界面现象

8.1 (1) 常见的亚稳状态有哪些？为什么会产生亚稳状态？如何防止亚稳状态的产生？

(2) 在一个封闭的钟罩内，有大小不等的两个球形液滴，问长时间恒温放置后，会出现什么现象？

(3) 下雨时，雨滴落在水面上形成一个大气泡，试说明气泡的形状及其理由。

(4) 物理吸附与化学吸附最本质的区别为什么？

(5) 在一定温度、压力下，为什么物理吸附都是放热过程？

解：(1) 常见的亚稳定状态有：过饱和蒸气，过冷液体，过热液体，过饱和溶液等。

原因：由于新相的生成时，其粒径极小，其比表面能较高，体系不可能自发地向能量较高的方向进行，除非体系本身的能量较高或外界干扰，因此，新相的生成是较困难。

防止亚稳状态产生的方法：提供新相生成的“晶种”或外界扰动或提高体系本身的能量等法。

(2) 根据开尔文公式，液滴越小，其饱和蒸气压越高。因此，小液滴逐渐变小直至消失，大液滴逐渐变大。

(3) 该气泡近为球形(如不考虑水压影响，应为球形)。

根据表面张力意义或附加压力公式，只有当表面作用力完全对称时，表面最为稳定。球形表面的作用力是完全对称的。

(4) 作用力的本质不同。物理吸附是范德华力，而化学吸附是化学键力。

(5) 物理吸附过程相当于气体凝结过程，此时气体的热运动能减小，体系熵减小。

8.2 在 293.15K 及 101.325kPa 半径为 $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的汞滴分散成半径为 $1 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的小汞滴，试求此过程系统的表面吉布斯函数变为其若干？已知 293.15K 汞的表面张力为 $0.470 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

解：小汞滴表面积为：
$$A = 4\pi r^2 = 4\pi(10^{-9})^2 = 1.257 \times 10^{-17} \text{ m}^2$$

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(10^{-3})^3}{\frac{4}{3}\pi(10^{-9})^3} = 10^{18}$$

分散成小小汞滴的个数为：

$$\Delta G = \gamma \Delta A = 0.470 \times 1.257 \times 10^{-17} \times 10^{18} = 5.906 \text{ J}$$

$$\therefore (1) \Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} Pa = 1.178 \times 10^3 kPa$$

$$(2) \Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} Pa = 1.178 \times 10^3 kPa$$

$$(3) \Delta p = \frac{4\gamma}{r} = \frac{4 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} Pa = 2.356 \times 10^3 kPa$$

8.4 解：（1）若使液面不上升，那么管中再加的压力应该等于平液面产生的附加压力

$$P = \Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 22.3 \times 10^{-3}}{0.05 \times 10^{-3}} Pa = 892 Pa$$

即

若不加任何压力，平衡后毛细管内液面升高的高度产生的压力应该等于上述管中增加的压力，即 $P = \rho gh$ ，

$$h = \frac{P}{\rho g} = \frac{892}{789.4 \times 9.8} m = 0.115 m$$

那么

8.6 解：设普通 CaCO_3 固体的分解压力为 p ，粉末 CaCO_3 固体的分解压力为 p_r ，根据开尔文公式

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r} \text{ 得}$$

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT \rho r} = \frac{2 \times 1210 \times 10^{-3} \times 100.09 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 773.15 \times 3900 \times 30 \times 10^{-9}} = 0.3220$$

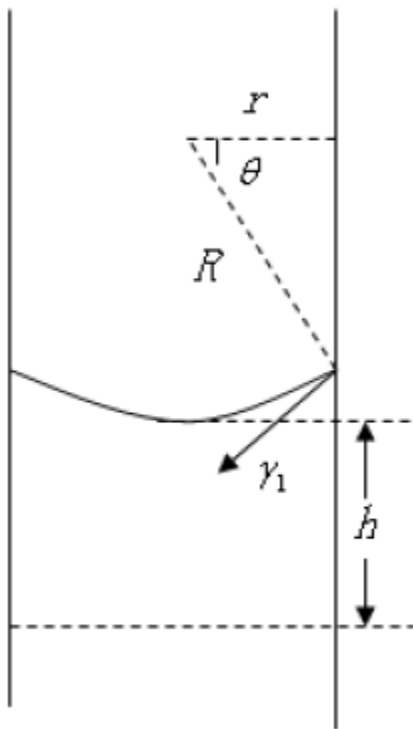
$$\frac{p_r}{p} = 1.380$$

所以 $p_r = 1.380 p = 1.380 \times 101.325 = 139.8 Pa$

8.7 解：毛细管中润湿角为 θ 油-水界面张力 γ_1 与玻璃-水界面之间夹角 γ_{21} 。如果水面上是空气，则毛细管内水上升的高度 h 基本上是由弯曲液面下附加压力引起的。但是当空气被油置换后，则毛细管内高度 h ，除弯曲液面下附加压力造成水的上升外，还要考虑毛细管外油产生的压力而令水柱产生的高度。就是说附加压力产生的水柱高度要低于 h ，即

$$\frac{2\gamma_1}{R} + \rho_o gh = \rho_w gh \quad (1)$$

其中, $R \cos \theta = r$, R 为弯曲液面的曲率半径, r 为毛细管半径, 将上述式子带入(1)中可

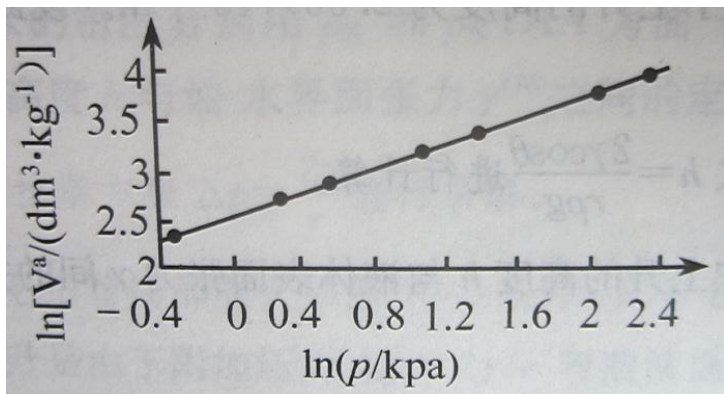


$$\text{得 } h = \frac{2\gamma_1 \cos \theta}{rg(\rho_w - \rho_o)}$$

8.8 解: 将题给方程两边取自然对数, 得

$$\ln \frac{V^a}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = n \ln \frac{p}{\text{kPa}} + \ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} \quad (1)$$

$\ln \frac{V^a}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$ 与 $\ln \frac{p}{\text{kPa}}$ 是线性关系。将题给数据取自然对数并列表如下。将表中数据按式①进行线性拟合并作图, 得



$$\ln \frac{V^a}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = 0.6019 \ln \frac{p}{\text{kPa}} + 2.5226 \quad (2)$$

$\ln \frac{p}{\text{kPa}}$	-0.3252	0.2677	0.5441	1.0640	1.3689	2.0186	2.3127
$\ln \frac{V^a}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$	2.3223	2.6878	2.8507	3.1655	3.3464	3.7353	3.9140

将②与①对比，得 $n=0.603$

$$\ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}=2.5226$$

$$k=12.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{V_a^m}{V^a} = 1 + \frac{1}{bp}$$

8.9 解： 朗缪尔吸附等温式为

(1) 已知 $V_a^m = 93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $V_a = 82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $p = 13.375 \text{ kPa}$, 带入直接可得 $b=0.5459 \text{ kPa}^{-1}$

(2) 同样的方式带入公式即可得到结果： $73.58 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$
 8.11 在291.15K的恒温条件下，用骨炭从含醋酸的水溶液中吸附醋酸，在不同平衡条件下，每千克骨炭对醋酸的吸附量 n^a 与醋酸的平衡浓度 c 的数据如下：

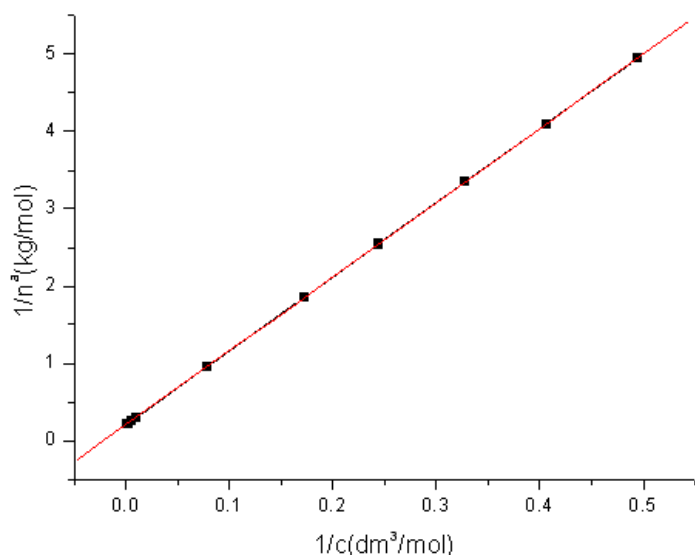
$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	500
$n^a/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.202	0.244	0.299	0.394	0.541	1.05	3.38	4.03	4.57

将上述数据关系用朗缪尔吸附等温式表示，并求出式中的常数。

$$\frac{1}{n^a} = \frac{1}{bn_m^a} * \frac{1}{c} + \frac{1}{n_m^a}$$

解： 朗缪尔吸附等温式可以表示为

以 $\frac{1}{n^a}$ 对 $\frac{1}{c}$ 作图，从直线的截距和斜率求得 b 和 n_m^a 。注：作图必须符合规范，必须在坐标纸上用铅笔绘制，有图名、坐标名、坐标单位等。



得到 $n_m^a = 5.008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b = 20.83 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$

8.13 293.15K时, 水的表面张力为 $72.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞的表面张力为 $486.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 而汞和水的界面张力为 $375 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 请判断:

- (1) 水能否在汞的表面上铺展开?
- (2) 汞能否在水的表面上铺展开?

解

$$(1) S = -\Delta G = \gamma_{Hg}^s - \gamma^{sl} - \gamma_w^l = (486.5 - 72.75 - 375) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} = 38.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} > 0 ,$$

能铺展开

$$(2) S = -\Delta G = \gamma_w^l - \gamma^{sl} - \gamma_{Hg}^s = -788.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} < 0 , \text{ 不能铺展开}$$

8.15 292.15K 时, 丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$ 式中 γ_0 为纯水的表面张力, a 和 b 皆为常数。(1) 试求该溶液中的丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系。(2) 若已知 $a = 13.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $b = 19.62 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算当 $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的 Γ 为若干? (3) 当丁酸的浓度足够大, 达到 $bc \gg 1$ 时, 饱和吸附量 Γ_m 为若干? 设此时的表面上丁酸成单分子层吸附, 试计算在液面上的每个丁酸分子所占的截面积为若干?

解：(1)以表面张力表达式 $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1+bc)$ 对 c 求导

$$\frac{d\sigma}{dc} = -a \frac{d\ln(1+bc)}{dc} = \frac{-ab}{1+bc}$$

把上式代入吉布斯吸附等温式，得

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{abc}{RT(1+bc)}$$

(2)当 $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，表面过剩量为

$$\Gamma = 4.298 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(3)

当 $bc \gg 1$ 时

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{abc}{RT(1+bc)}$$

此时吸附量 Γ 与浓度 c 无关，达到饱和状态，即

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = 5.393 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

每个丁酸分子在液面上所占的截面积为

$$A_m = (1/L\Gamma_{\infty}) = 30.79 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

9.1 反应 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 为一级气相反应, 320 °C 时 $k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。问

在 320 °C 加热 90 min SO_2Cl_2 的分解分数为若干?

解: 根据一级反应速率方程的积分式

$$\begin{aligned} c_{\text{A}} &= c_{\text{A},0} \exp(-kt) \Rightarrow 1 - \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{A},0}} = 1 - \exp(-kt) \\ &= 1 - \exp(-2.2 \times 10^{-5} \times 5400) = 11.20\% \end{aligned}$$

答: SO_2Cl_2 的分解分数为 11.2%

9.2 某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的半衰期为 10 min。求 1h 后剩余 A 的分数。

解: 同上题,

$$\frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{A},0}} = \exp(-kt) = \exp(-3600 \times \ln 2 / 600) = 1.56\%$$

答: 还剩余 A 1.56%。

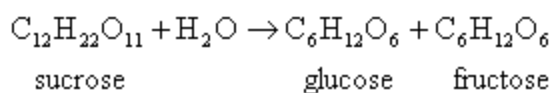
9.3 某一级反应, 反应进行 10 min 后, 反应物反应掉 30%。问反应掉 50% 需多少时间?

解: 根据一级反应速率方程的积分式

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{A},1}}{c_{\text{A},0}} &= \exp(-kt_1) \Rightarrow k = -\frac{1}{t_1} \ln \left(\frac{c_{\text{A},1}}{c_{\text{A},0}} \right) = -\frac{1}{t_1} \ln(1 - 0.3) = -\frac{\ln(0.7)}{t_1} \\ t_2 = t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} = -t_1 \frac{\ln 2}{\ln(0.7)} = 19.4 \text{ min} \end{aligned}$$

答: 反应掉 50% 需时 19.4 min。

9.4 25 °C 时, 酸催化蔗糖转化反应



的动力学数据如下 (蔗糖的初始浓度 c_0 为 $1.0023 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时刻 t 的浓度为 c)

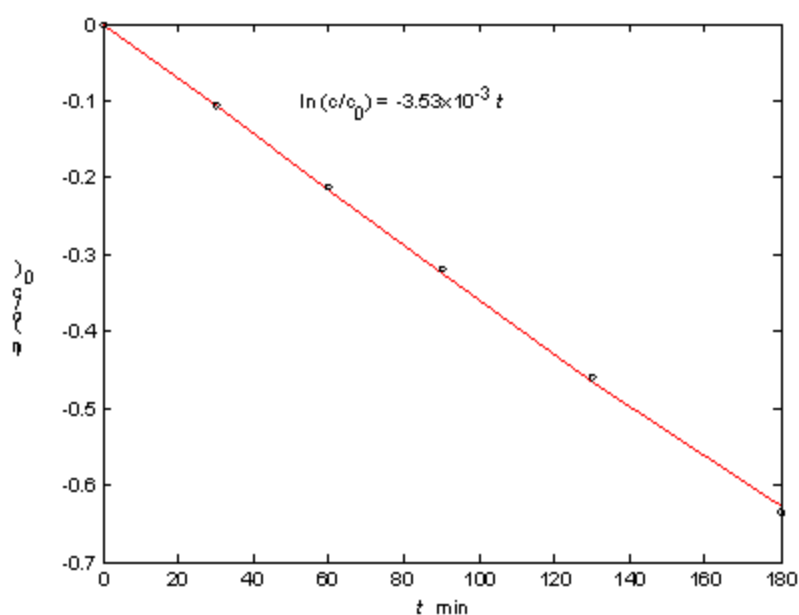
t / min	0	30	60	90	130	180
$(c_0 - c) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

使用作图法证明此反应为一级反应。求算速率常数及半衰期；问蔗糖转化 95%需时若干？

解：数据标为

t / min	0	30	60	90	130	180
$c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0023	0.9022	0.8077	0.7253	0.6297	0.5347
$\ln \frac{c}{c_0}$	0	-0.1052	-0.2159	-0.3235	-0.4648	-0.6283

利用 Powell-plot method 判断该反应为一级反应，



拟合公式 $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -3.53 \times 10^{-3} t$

$\therefore k = 3.53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 196.4 \text{ min}$

蔗糖转化 95%需时 $t = -\frac{1}{k} \exp(1-0.95) = -\frac{\ln(0.05)}{3.51 \times 10^{-3}} = 848.7 \text{ min}$

9.5 对于一级反应，使证明转化率达到 87.5%所需时间为转化率达到 50%所需时间的 3 倍。对于二级反应又应为多少？

$$\alpha = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}}$$

解：转化率 α 定义为

$$\alpha = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}} = 1 - \exp(-kt) \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln(1-\alpha)$$

$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \frac{\ln(1-\alpha_1)}{\ln(1-\alpha_2)} = \frac{\ln(1-0.875)}{\ln(1-0.5)} = 3$$

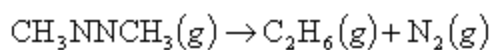
对于二级反应，

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{\alpha}{kc_A} = \frac{\alpha}{kc_{A,0}(1-\alpha)}$$

$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \frac{\alpha_2(1-\alpha_1)}{\alpha_1(1-\alpha_2)} = \frac{0.875 \times 0.5}{0.5 \times 0.125} = 7$$

9.6 偶氮甲烷分解反应 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ 为一级反应。287 °C 时，一密闭容器中 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 初始压力为 21.332 kPa，1000 s 后总压为 22.732 kPa，求 k 及 $t_{1/2}$ 。

解：设在 t 时刻 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 的分压为 p ，



p_0

0

0

p

$p_0 - p$

$p_0 - p$

1000 s 后 $2p_0 - p = 22.732 \Rightarrow p = 2 \times 21.332 - 22.732 = 19.932 \text{ kPa}$ ，对密闭容器中的气相反应，可以用分压表示组成：

$$\frac{p}{p_0} = \exp(-kt) \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{1}{1000} \ln\left(\frac{19.932}{21.332}\right) = 6.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1.02 \times 10^4 \text{ s}$$

9.7 某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{产物}$ ，初始速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，1 h 后速率为 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。求 k 、 $t_{1/2}$ 和初始浓度 $c_{A,0}$ 。

解：一级反应的速率方程

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A = kc_{A,0} \exp(-kt) \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \exp[-k(t_2 - t_1)]$$

$$\therefore k = -\frac{1}{t_2 - t_1} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \frac{1}{60 - 0} \ln\left(\frac{1 \times 10^{-3}}{0.25 \times 10^{-3}}\right) = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0231} = 30 \text{ min}$$

$$c_{A,0} = \frac{v_1}{k} = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.0231} = 0.0433 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

9.8 现在的天然铀矿中 $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 139.0 : 1$ 。已知 ^{238}U 的蜕变反应的速率常数为 $1.520 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, ^{235}U 的蜕变反应的速率常数为 $9.72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ 。问在 20 亿年 ($2 \times 10^9 \text{ a}$) 前, $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U}$ 等于多少? (a 是时间单位年的符号。)

解: 根据速率常数的单位知 ^{235}U 和 ^{238}U 的蜕变反应为一级反应,

$$\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0} \exp[-(k_{238} - k_{235})t]$$

$$\therefore \frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0} = \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \exp[(k_{238} - k_{235})t] = \frac{139.0}{1} \exp[(1.520 - 9.72) \times 10^{-10} \times 2 \times 10^9]$$

$$\therefore ^{238}\text{U}_0 : ^{235}\text{U}_0 = 29.96 : 1$$

9.10 某二级反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, 两种反应物的初始浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 经 10 min 后反应掉 25%, 求 k 。

解: 由于 A 和 B 的计量系数和初始浓度相同, 因此在反应过程中 $c_A = c_B$,

令 $\alpha = 1 - c_A/c_{A,0}$, 由速率方程的积分式的

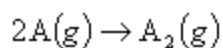
$$\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}}\right) = kt \Rightarrow k = \frac{1}{tc_A} \left(1 - \frac{c_A}{c_{A,0}}\right) = \frac{\alpha}{tc_{A,0}(1 - \alpha)}$$

$$\therefore k = \frac{0.25}{10 \times 1 \times (1 - 0.25)} = 0.0333 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

9.11 某气相反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_2(\text{g})$ 为二级反应, 在恒温恒容下的总压 p 数据如下。求 k_A 。

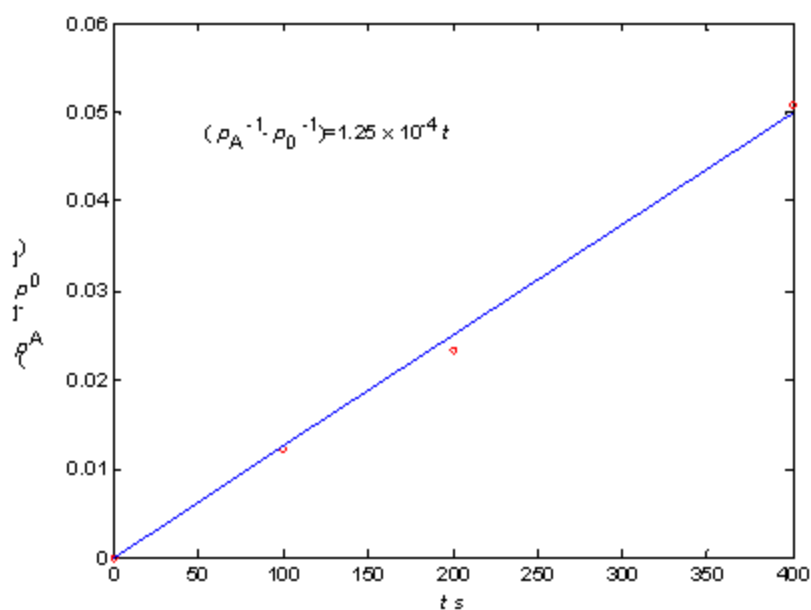
t/s	0	100	200	400	
p/kPa	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665

解：设在时刻 t ， $A(g)$ 的分压为 p_A ，

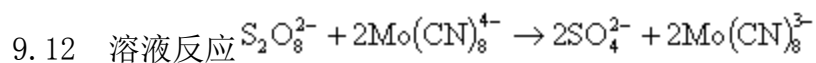


$$p_A = \frac{1}{2}(p_0 - p_A), \quad p_A + \frac{1}{2}(p_0 - p_A) = p \Rightarrow p_A = 2p - p_0, \text{ 因此}$$

t/s	0	100	200	400
$\frac{1}{p_A}/\text{kPa}^{-1}$	0.0242	0.0364	0.0475	0.0750



$$\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_0} \right) = 1.25 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad k = 1.25 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



$$\text{的速率方程为} \quad -\frac{d[Mo(CN)_8^{4-}]}{dt} = k[S_2O_8^{2-}][Mo(CN)_8^{4-}]$$

20 °C，反应开始时只有两反应物，其初始浓度依次为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，反应 20 h 后，测得 $[Mo(CN)_8^{4-}] = 0.01562 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求 k 。

解：题给条件下，在时刻 t 有 $[Mo(CN)_8^{4-}] = 2[S_2O_8^{2-}]$ ，因此

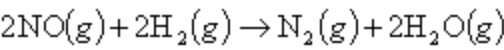
$$-\frac{d[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]}{dt} = \frac{k}{2} [\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]^2$$

$$\left(\frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]} - \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_0} \right) = \frac{k}{2} t \Rightarrow k = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]} - \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_0} \right)$$

$$\therefore k = \frac{2}{26} \left(\frac{1}{0.01562} - \frac{1}{0.02} \right) = 1.0785 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

积分得到

9.13 NO 与 H_2 进行如下反应：



在一定温度下，某密闭容器中等摩尔比的 NO 与 H_2 混合物在不同初压下的半衰期如下：

p_0/kPa	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
$t_{1/2}/\text{min}$	95	102	140	176	224

求反应的总级数。

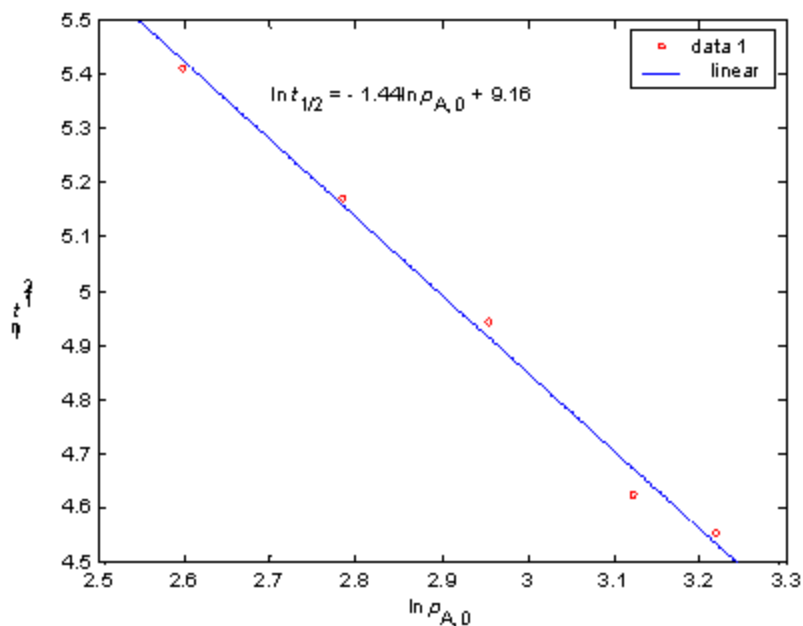
解：在题设条件下， $p_{\text{A},0} = \frac{1}{2} p_0$ ，速率方程可写作

$$-\frac{dp}{dt} = k p^n, \text{ 根据半衰期和初始浓度间的关系}$$

$$\ln t_{1/2} = (1-n) \ln p_0 + \ln \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}$$

处理数据如下

$\ln p_{\text{A},0}$	3.2189	3.1224	2.9549	2.7850	2.5990
$\ln t_{1/2}$	4.5539	4.6250	4.9416	5.1705	5.4116



$1-n = -1.44 \quad \therefore n = 2.44 \approx 2.5$ ，总反应级数为 2.5 级。

9.14 在 500 °C 及初压为 101.325 kPa 时，某碳氢化合物的气相分解反应的半衰期为 2 s。若初压降为 10.133 kPa, 则半衰期增加为 20 s。求速率常数。

解：根据所给数据，反应的半衰期与初压成反比，该反应为 2 级反应。

$$k = \frac{1}{t_{1/2} p_0} = \frac{1}{2 \times 101.325} = 4.93 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 4.93 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

9.17 某溶液中反应 $A + B \rightarrow C$ ，开始时反应物 A 与 B 的物质的量相等，没有产物 C。1 h 后 A 的转化率为 75%，问 2 h 后 A 尚有多少未反应？假设：

(1) 对 A 为一级，对 B 为零级；

(2) 对 A、B 皆为 1 级。

解：用 α 表示 A 的转化率。对于 (1)，反应的速率方程为

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= kc_A \Rightarrow 1 - \alpha = \exp(-kt) \\ \therefore \frac{t_2}{t_1} &= \frac{\ln(1 - \alpha_1)}{\ln(1 - \alpha_2)} \Rightarrow 1 - \alpha_2 = (1 - \alpha_1)^{t_2/t_1} = 0.25^2 = 6.25\% \end{aligned}$$

对 (2)，由于 A 与 B 的初始浓度相同，速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \Rightarrow \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = kt \Rightarrow \frac{\alpha}{c_{A,0}(1-\alpha)} = kt$$

$$\therefore \frac{\alpha_2}{t_2(1-\alpha_2)} = \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)t_1} \Rightarrow \frac{\alpha_2}{(1-\alpha_2)} = \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)} \cdot \frac{t_2}{t_1} = \frac{0.75}{0.25} \times 2 = 6$$

$$\therefore \alpha_2 = \frac{6}{7}, 1-\alpha_2 = \frac{1}{7} = 14.3\%$$

9.18 反应 $A + 2B \rightarrow D$ 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$, 25°C 时 $k = 2 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 若初始浓度 $c_{A,0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 $t_{1/2}$ 。

(2) 若将反应物 A 与 B 的挥发性固体装入 5 dm^3 密闭容器中, 已知 25°C 时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10 kPa 和 2 kPa, 问 25°C 时 0.5 mol A 转化为产物需多长时间?

解: 在 (1) 的情况下, $c_{A,0} : c_{B,0} = 1:2$, 速率方程化为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}} = \frac{1}{2 \times 10^{-4} \times 0.02} = 2.5 \times 10^5 \text{ s}$$

在 (2) 的情况下, 假设 A 和 B 的固体足够多, 则在反应过程中气相中 A 和 B 的浓度不变, 既反应速率不变, 因此

$$v = kc_{A,0}c_{B,0}, t = \frac{n}{Vkc_{A,0}c_{B,0}} = \frac{0.5}{5 \times 2 \times 10^{-4} \times (10/RT) \times (2/RT)}$$

$$t = \frac{0.5 \times (8.314 \times 298.15)^2}{5 \times 20 \times 2 \times 10^{-4}} = 1.54 \times 10^8 \text{ s}$$

9.19 反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在开始阶段约为 $3/2$ 级反应。910 K 时速率常数为

$1.13 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-2}$, 若乙烷促使压力为 (1) 13.332 kPa, (2) 39.996 kPa, 求初始速率 $v_0 = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}$ 。

解: $[\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{p}{RT}, v_0 = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]^{3/2} = k\left(\frac{p}{RT}\right)^{3/2}$

$$(1) \quad v_0 = 1.13 \left(\frac{13.332}{8.314 \times 910} \right)^{3/2} = 8.36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) \quad v_0 = 1.13 \left(\frac{39.996}{8.314 \times 910} \right)^{3/2} = 4.34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

9.20 65 °C 时 N_2O_5 气相分解的速率常数为 0.292 min^{-1} , 活化能为 $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 80 °C 时的 k 及 $t_{1/2}$ 。

解: 根据 Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow k_2 = k_1 \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\therefore k_2 = 0.292 \times \exp\left[-\frac{103.3 \times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{353.15} - \frac{1}{338.15}\right)\right] = 1.39 \text{ min}^{-1}$$

根据 k 的单位, 该反应为一级反应

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1.39} = 0.499 \text{ min}$$

9.21 双光气分解反应 $\text{ClCOOCCl}(g) \rightarrow 2\text{COCl}_2(g)$ 为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个 280 °C 的容器中, 751 s 后测得系统的压力为 2.710 kPa; 经过长时间反应完了后系统压力为 4.008 kPa。305 °C 时重复试验, 经 320 s 系统压力为 2.838 kPa; 反应完了后系统压力为 3.554 kPa。求活化能。

解: 根据反应计量式 $p_0 = p_\infty/2$, $p_A = 2p_0 - p$, 设活化能不随温度变化

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right., \text{ 而 } k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A}$$

$$k_1 = \frac{1}{751} \ln \frac{2.004}{1.298} = 5.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad k_1 = \frac{1}{320} \ln \frac{1.777}{0.716} = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\therefore E_a = 8.314 \ln \frac{2.84 \times 10^{-3}}{5.78 \times 10^{-4}} \left/ \left(\frac{1}{553.15} - \frac{1}{578.15} \right) \right. = 169.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9.22 反应 $\text{A}(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}(g) + \text{C}(g)$ 中, k_1 和 k_{-1} 在 25 °C 时分别为 0.20 s^{-1} 和 $3.9477 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 35 °C 时二者皆增为 2 倍。试求:

(1) 25 °C 时的平衡常数。

(2) 正、逆反应的活化能及反应热。

$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2 \text{ s}^{-1}}{3.9477 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 50.66 \text{ MPa}$$

解: (1) $K_p^\circ = K_p / 100 \text{ kPa} = 506.6$

$$\begin{aligned} E_a &= -R \ln \frac{k_2}{k_1} \bigg/ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -R \ln 2 \bigg/ \left(\frac{1}{308.15} - \frac{1}{298.15} \right) \\ (2) \quad &= 52.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

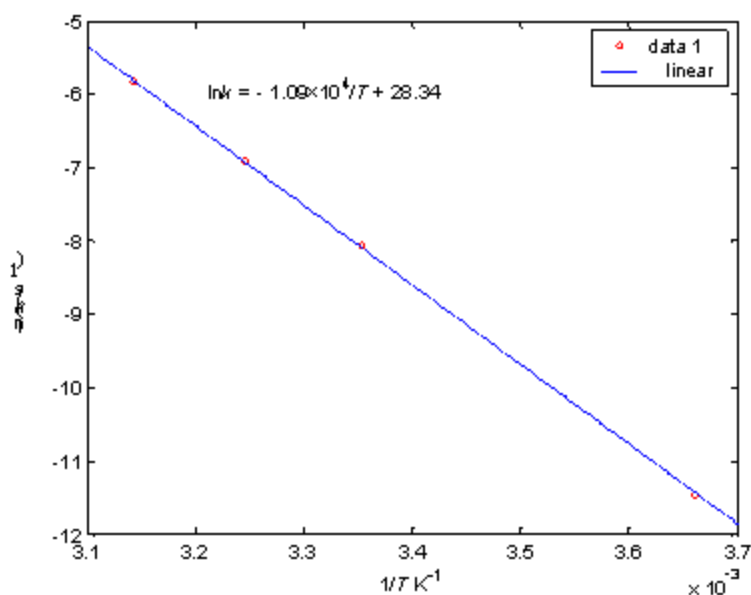
$$Q = E_{A,1} - E_{A,-1} = 0$$

9.23 在 80 % 的乙醇溶液中, 1-chloro-1-methylcycloheptane 的水解为一级反应。测得不同温度 t 下列于下表, 求活化能 E_a 和指前因子 A 。

$t / ^\circ\text{C}$	0	25	35	45
k / s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.19×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

解: 由 Arrhenius 公式, $\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$, 处理数据如下

$\frac{1}{T} / 10^3 \text{ K}^{-1}$	3.6610	3.3540	3.2452	3.1432
$\ln(k / \text{s}^{-1})$	-11.4547	-8.0503	-6.9118	-5.8362



$$E_a = 1.09 \times 10^4 R = 90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, A = \exp(28.34) = 2.03 \times 10^{12}$$

9.24 在气相中，异丙烯基稀丙基醚(A)异构化为稀丙基丙酮(B)是一级反应。其速率常数 k 于热力学温度 T 的关系为

$$k = 5.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \exp(-122500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$$

150 °C 时，由 101.325 kPa 的 A 开始，到 B 的分压达到 40.023 kPa，需多长时间。

解：在 150 °C 时，速率常数为

$$k = 5.4 \times 10^{11} \exp(-122500/423.15R) = 4.075 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{p_A}{p_{A,0}} = -\frac{1}{4.075 \times 10^{-4}} \ln \frac{101.325 - 40.023}{101.325} = 1233 \text{ s}$$

9.27 某反应由相同初始浓度开始到转化率达 20 % 所需时间，在 40 °C 时为 15 min，60 °C 时为 3 min。试计算此反应的活化能。

解：根据 Arrhenius 公式

$$E_a = -R \ln \frac{k_2}{k_1} / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

由于对于任意级数的化学反应，如果初始浓度和转化率相同，则

$$k_1 t_1 = k_2 t_2, \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{15}{3} = 5, \quad \text{因此}$$

$$E_a = -R \ln 5 / \left(\frac{1}{333.15} - \frac{1}{313.15} \right) = 69.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9.28 溶液中某光化学活性卤化物的消旋作用如

下：



在正、逆方向上皆为一级反应，且两速率常数相等。若原始反应物为纯的右旋物质，速率常数为 $1.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，试求：

(1) 转化 10 % 所需时间；

(2) 24 h 后的转化率。

解：速率方程为

$$-\frac{dc_D}{dt} = k_1 c_D - k_{-1} c_I = k[c_D - (c_{D,0} - c_D)] = 2kc_D - kc_{D,0}$$

$$\frac{dc_D}{dt} + 2kc_D = kc_{D,0}$$

该方程的解

$$c_D \exp(2kt) = \frac{c_{D,0}}{2} [\exp(2kt) - 1] \Rightarrow c_D = \frac{c_{D,0}}{2} [1 - \exp(-2kt)]$$

$$1 - \frac{c_D}{c_{D,0}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \exp(-2kt), \therefore t = -\frac{1}{2k} \ln \left\{ 2 \left[\frac{1}{2} - \left(1 - \frac{c_D}{c_{D,0}} \right) \right] \right\}$$

$$\therefore t = -\frac{1}{2 \times 1.9 \times 10^{-6}} \ln [2 \times (0.5 - 0.1)] = 5.872 \times 10^4 \text{ s} = 978.7 \text{ min}$$

为

$$(2) \quad 1 - \frac{c_D}{c_{D,0}} = \frac{1}{2} [1 - \exp(-2 \times 1.9 \times 10^{-6} \times 24 \times 3600)] = 14\%$$

9.29 对行一级反应为 $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ 。

$$(1) \text{ 达到 } \frac{c_{A,0} + c_{A,e}}{2} \text{ 的时间为半衰期 } t_{1/2}, \text{ 试证 } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}};$$

(2) 若初始速率为每分钟消耗 A 0.2%，平衡时有 80% 的 A 转化为 B，求 $t_{1/2}$ 。

证：对行一级反应速率方程的积分形式为

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t, \quad c_A = \frac{c_{A,0} + c_{A,e}}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{(c_{A,0} - c_{A,e})/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$$

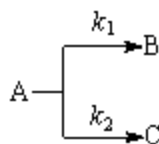
$$(2) \quad \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad k_1 = \frac{v_0}{c_{A,0}}, \text{ 因此}$$

$$k_1 = \frac{0.002 \times c_{A,0}}{c_{A,0}} = 0.002 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = k_1 \left(\frac{c_{A,e}}{c_{A,0} - c_{A,e}} \right) = 0.002 \left(\frac{1 - 0.8}{0.8} \right) = 5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = 277.3 \text{ min}$$

9.31 对于两平行反应:



若总反应的活化能为 E , 试证明:

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

证明: 设两反应均为 n 级反应, 且指前因子相同, 则反应速率方程为

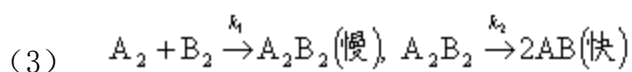
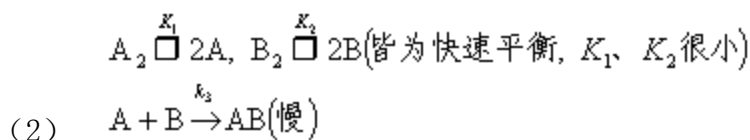
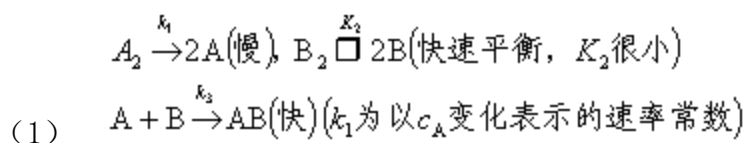
$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A^n = kc_A^n$$

$$k = (k_1 + k_2) \Rightarrow A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A \left[\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right]$$

上式对 T 求导数

$$\begin{aligned} \frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) &= \frac{1}{RT^2} \left[E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right] \\ kE &= k_1 E_1 + k_2 E_2 \Rightarrow E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k} \end{aligned}$$

9.33 若反应 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 有如下机理, 求各机理以 v_{AB} 表示的速率常数。



解:

(1) 应用控制步骤近似法,

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_1 c_{A_2}$$

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 c_A c_B$$

$$K_1 = \frac{c_A^2}{c_{A_2}} \Rightarrow c_A = K_1^{1/2} c_{A_2}^{1/2}, K_2 = \frac{c_B^2}{c_{B_2}} \Rightarrow c_B = K_2^{1/2} c_{B_2}^{1/2}$$

$$\therefore v_{AB} = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2} = k c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2}, k = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2}$$

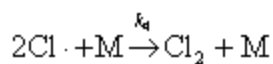
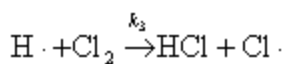
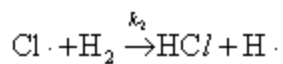
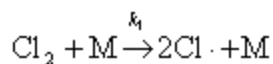
(2) 注：总反应的速率为 $v_{AB}/2$ 。

(4) 应用控制步骤近似法，反应的速率等于第一步的速率，而 AB 的生成速率为总反应速率的 2 倍：

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = 2 \frac{dc_{A_2B_2}}{dt} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

$$\therefore v_{AB} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

9.34 气相反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ 的机理为



试证：

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{H_2} c_{Cl_2}^{1/2}$$

证：应用稳态近似法

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{Cl}_2} c_{\text{M}} - k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - 2k_4 c_{\text{Cl}}^2 c_{\text{M}} = 0$$

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} = 0$$

$$\text{解得: } c_{\text{Cl}} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}, \quad c_{\text{H}} = \frac{k_2}{k_3} \frac{c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2} + k_3 \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2} c_{\text{Cl}_2} \\ &= 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} \end{aligned}$$

9.36 已知质量为 m 的气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

求证同类分子间 A 对于 A 的平均相对速率 $\bar{u}_{\text{AA}} = \sqrt{2}\bar{v}$ 。

证：根据分子运动论，气体分子 A 与 B 的平均相对速率为

$$\bar{u}_{\text{AB}} = \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi \mu} \right)^{1/2}, \quad \mu \text{ 为折合质量, 对同种分子 } \mu = \frac{mm}{m+m} = \frac{m}{2}$$

$$\therefore \bar{u}_{\text{AA}} = \sqrt{2} \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{2}\bar{v}$$

9.37 利用上题结果试证同类分子 A 与 A 间的碰撞数为

$$Z_{\text{AA}} = 8r_{\text{A}}^2 \left(\frac{\pi k_{\text{B}}T}{m_{\text{A}}} \right)^{1/2} C_{\text{A}}^2$$

证：对于同类分子

$$Z_{\text{A} \rightarrow \text{A}} = \pi(2r_{\text{A}})^2 \sqrt{2} \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m_{\text{A}}} \right)^{1/2} C_{\text{A}}^2 = 16r_{\text{A}}^2 \left(\frac{\pi k_{\text{B}}T}{m_{\text{A}}} \right)^{1/2} C_{\text{A}}^2$$

$$Z_{\text{AA}} = Z_{\text{A} \rightarrow \text{A}} / 2 = 8r_{\text{A}}^2 \left(\frac{\pi k_{\text{B}}T}{m_{\text{A}}} \right)^{1/2} C_{\text{A}}^2$$

9.38 利用上题结果试证：气体双分子反应 $2A \rightarrow B$ 的速率方程（设概率因子 $P = 1$ ）为

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} n_A^2 \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

证：设该反应的活化能为 E_c ，则

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2Z_{AA}P \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) C_A^2$$

由于 $C_A = Lc_A$ ，因此

$$-\frac{dc_A}{dt} = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) c_A^2$$

9.39 乙醛气相分解为二级反应。活化能为 $190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，乙醛分子直径为 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

(1) 试计算 101.325 kPa、800 K 下的分子碰撞数。

(2) 计算 800 K 时以乙醛浓度变化表示的速率常数 k 。

解：(1) 根据 38 题的结果

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L^2 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \\ Z_{AA} &= 8 \times \left(\frac{5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left(\frac{1000 \times 800 \pi L k_B}{44.053} \right)^{1/2} L^2 \left(\frac{101.325 \times 10^3}{800R} \right)^2 \\ &= 2.898 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由 39 题的结果知

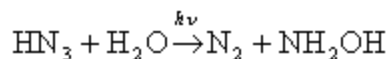
$$\begin{aligned} k &= 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\ k &= 16 \times \left(\frac{5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left(\frac{1000 \times 800 \pi L k_B}{44.053} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{800R}\right) \\ &= 1.533 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1533 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

9.40 计算每摩尔波长为 85 nm 的光子所具有的能

$$E = Lh\nu = \frac{Lhc}{\lambda} = \frac{6.0221367 \times 10^{23} \times 6.6260755 \times 10^{-34} \times 299792458}{58 \times 10^{-9}} \\ = 1.41 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

量。

9.41 在波长为 214 nm 的光照射下，发生下列反应：



当吸收光的强度 $I_a = 0.0559 \text{ J} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ，照射 39.38 min 后，测得

$$[\text{N}_2] = [\text{NH}_2\text{OH}] = 24.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}。求量子效率。$$

解： NH_2OH 生成的量等于 HN_3 反应掉的量

$$\varphi = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}]}{I_a t / Lh\nu} = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}]Lhc}{I_a t \lambda} = \frac{24.1 \times 10^{-5} Lhc}{0.0559 \times 39.38 \times 60 \times 214 \times 10^{-9}} \\ = 1.02$$

9.42 计算 900 °C 时，在 Au 表面的催化下分解经 2.5 h 后 N_2O 的压力，已知 N_2O 的初压为 46.66 kPa。计算转化率达 95 %所需时间。已知该温度下 $k = 2.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

解：根据速率常数的单位知，该反应为一级反应

$$p = p_0 \exp(-kt) = 46.44 \times \exp(-2.16 \times 10^{-4} \times 2.5 \times 3600) = 6.68 \text{ kPa}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{1}{2.16 \times 10^{-4}} \ln(1-0.95) = 1.39 \times 10^4 \text{ s} = 271 \text{ mins}$$

9.43 1100 K 时 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在 W 上的分解数据如下：

$\text{NH}_3(\text{g})$ 的初压 p_0/kPa	35.33	17.33	7.73
半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$	7.6	3.7	1.7

试证明此反应为零级反应，求平均 k 。

证：对数据的分析可以看出，半衰期与初始压力成正比，则正是零级反应的特征。

$$t_{1/2} = \frac{p_0}{2k} \Rightarrow k = \frac{p_0}{2t_{1/2}} \text{ 分别为 } 2.3243, 2.3419 \text{ 和 } 2.2725 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

速率常数的平均值 $k = 2.31 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

第十章 胶体化学

10.1 如何定义胶体系统？总结胶体系统的主要特征。

解：胶体化学上将粒子直径 d 至少在某个方向上在 $1 \sim 1\,000 \text{ nm}$ 之间的分散系统定义为胶体系统。

胶体系统是高度分散的多相系统。高度分散的多相性和热力学不稳定性是胶体系统的主要特征。

10.2 丁铎尔效应的实质及产生条件是什么？

解：在暗室中，将一束经过聚集的光线投射到胶体系统上，在与入射光垂直的方向上，可观察到一个发亮的光锥，此即丁铎尔效应。丁铎尔效应的实质是胶体粒子对光的散射。

可见光的波长在 $400 \sim 760 \text{ nm}$ 的范围内，而一般胶体粒子的尺寸为 $1 \sim 1\,000 \text{ nm}$ 。当可见光投射到胶体系统时，如胶体粒子的直径小于可见光波长，则发生光的散射现象，产生丁铎尔效应。

10.3

简述斯特恩双电层模型的要点，指出热力学电势、斯特恩 (Stern) 电

势和 ζ 电势的区别。

解：斯特恩双电层模型是在对古依-查普曼的扩散双电层模型进行修正的基础上提出的。该模型认为，在靠近质点表面 $1 \sim 2$ 个分子厚的区域内，反离子因静电和范德华吸引作用而被牢固地结合在质点表面，形成一个紧密的吸附层（固定吸附层或斯特恩层）；其余反离子扩散地分布在溶液中，构成双电层的扩散部分

热力学电势是指质点表面的电势（溶液本体电势为零），记为 φ_0 ，斯特恩电势是斯特恩面（反离子的电性中心所形成的假想面）的电势，记为 φ_s ， ζ 电势则是固、液两相发生相对移动时，滑动面与溶液本体之间的电势差。注意只有在固、液两相发生相对移动时，才能呈现出 ζ 电势。

10.4

溶胶能够在一定的时间内稳定存在的主要原因是什么？

解:分散相粒子带电、溶剂化作用和布朗运动是溶胶稳定存在的三个重要原因。

胶体粒子表面通过以下两种方式而带电:(1) 固体表面从溶液中有选择性地吸附某种离子而带电;(2) 固体表面上的某些分子、原子在溶液中发生解离,使固体表面带电。各胶体粒子带同种电荷,彼此之间相互排斥,有利于溶胶稳定存在。

溶剂化作用也是使溶胶稳定的重要原因。对于水为分散介质的胶体系统,胶粒周围存在一个弹性的水化外壳,增加了溶胶聚合的机械阻力,有利于溶胶稳定。

分散相粒子的布朗运动足够强时,能够克服重力场的影响而不下沉,这种性质称为溶胶的动力稳定性。布朗运动是溶胶稳定的原因之一。

10.5

破坏溶胶最有效的方法是什么? 说明原因。

解:胶体粒子带电、溶剂化作用及布朗运动是溶胶稳定的三个重要原因。中和胶体粒子所带的电荷,降低溶剂化作用皆可使溶胶聚沉。其中,加入过量的电解质(尤其是含高价反离子的电解质)是最有效的方法。这是因为,增加电解质的浓度和价数,可以使扩散层变薄,斥力势能下降。随电解质浓度的增加,使溶胶发生聚沉的势垒的高度相应降低。当引力势能占优势时,胶体粒子一旦相碰即可聚沉。

10.6

K, Na 等碱金属的皂类作为乳化剂时,易于形成 O/W 型的乳状液;

Zn, Mg 等高价金属的皂类作为乳化剂时,则易于形成 W/O 型的乳状液,试说明原因。

解:乳化剂是一类包含亲水基和憎水基的表面活性剂,当其被吸附在乳状液的界面层时,常呈现“大头”向外、“小头”向里的几何构形。这样,“小头”是亲水基还是憎水基就决定了乳状液是 W/O 型还是 O/W 型。

一价碱金属的皂类可表示为 —o , “小头”是憎水基,根据几何构形,被憎水基楔入的油滴就成了分散相粒子,形成水包油(O/W)型乳状液;而二价金属的皂类可表示为 =o , “小头”是亲水基,根据几何构形,被亲水基楔入的水滴就成了分散相粒子,于是形成油包水(W/O)型乳状液。

10.7

某溶胶中粒子平均直径为 $4.2 \times 10^{-9} \text{ m}$, 设 25°C 时其黏度 $\eta = 1.0 \times$

$10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。计算:

- (1) 25°C 时,胶体粒子因布朗运动在 1 s 内沿 x 轴方向的平均位移;
- (2) 胶体的扩散系数。

解:(1) 由爱因斯坦-布朗平均位移公式可知

$$\bar{x} = \left(\frac{RTt}{3L\pi r\eta} \right)^{1/2} = \left(\frac{8.314 \times 298.15 \times 1}{3 \times 6.022 \times 10^{23} \times 3.14 \times 21 \times 10^{-10} \times 0.001} \right)^{1/2} \text{ m} = 1.44 \times 10^{-5} \text{ m}$$

(2) 对于由单级分散的球形粒子组成的稀溶胶,其粒子的扩散系数

$$D = \frac{RT}{6L\pi r\eta} = \frac{\bar{x}^2}{2t} = \frac{(1.44 \times 10^{-5} \text{ m})^2}{2 \times 1 \text{ s}} = 1.04 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

10.8

某金溶胶粒子半径为 30 nm。25 °C 时,于重力场中达到沉降平衡后,

在高度相距 0.1 mm 的某指定体积内粒子数分别为 277 个和 166 个,已知金与分散介质的密度分别为 $19.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 及 $1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算阿伏加德罗常数。

解:胶粒在重力场中达沉降平衡时,因胶粒大小不同而按高度分布,利用沉降平衡时粒子数密度随高度分布的公式,便可计算出阿伏加德罗常数。

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) (h_2 - h_1)$$

或者

$$M = RT \ln \frac{C_2}{C_1} / \left[g \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) (h_2 - h_1) \right]$$

而在 $h_2 - h_1$ 范围内的球形粒子平均摩尔质量 M 又可由下式算出:

$$M = V(\text{粒}) \rho(\text{粒}) L = \frac{4}{3} \pi r^3 (\text{粒}) \rho(\text{粒}) L$$

联立两式,得

$$\begin{aligned} L &= RT \ln \frac{C_2}{C_1} / \left[\frac{4}{3} \pi r^3 (\text{粒}) \rho(\text{粒}) g \left(\frac{\rho_0}{\rho(\text{粒})} - 1 \right) (h_2 - h_1) \right] \\ &= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \left(\frac{166}{277} \right) \times 298.15 \text{ K}}{\frac{4}{3} \times 3.1416 \times (3.0 \times 10^{-8} \text{ m})^3 \times 19.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \\ &\quad \times \frac{1}{9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} [1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} / (19.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) - 1] \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}} \\ &= 6.258 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

10.9

通过电泳实验测定 $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2$ 溶胶的 ζ 电势。实验中,两极之间电势

差为 150 V,距离为 30 cm,通电 30 min,溶胶界面移动 25.5 mm,求该溶胶的 ζ 电势。已知分散介质的相对介电常数 $\epsilon_r = 81.1$,黏度 $\eta = 1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,相对介电常数 ϵ_r 、介电常数 ϵ 及真空介电常数 ϵ_0 间有如下关系:

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \quad 1 \text{ F} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}^{-1}$$

解:此题是利用电泳实验求取 ζ 电势的问题,计算式为

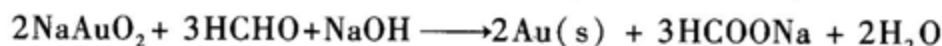
$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon E}$$

式中, $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, 电势梯度 $E = V/l$, 胶粒电泳速度 $v = l(\text{界面})/t$, 因此

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{\eta v}{\epsilon E} = \frac{1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \times [25.5 \times 10^{-3} \text{ m} / (30 \times 60) \text{ s}]}{81.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times [150 \text{ V} / (30 \times 10^{-2} \text{ m})]} \\ &= 40.6 \times 10^{-3} \text{ V}\end{aligned}$$

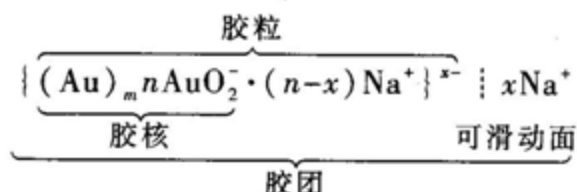
10.10

在 NaOH 溶液中用 HCHO 还原 HAuCl_4 可制得金溶胶:



HAuO_2 是上述方法制得金溶胶的稳定剂, 写出该金溶胶胶团结构的表示式。

解: 根据胶团书写规则, 先确定固相胶核为 Au_m , 该胶核优先吸附与胶核晶体的组成离子形成不溶物的离子而带电, 本题的稳定剂为 HAuO_2 , 所以胶核吸附的离子为 AuO_2^- , 于是金溶胶的胶团结构为



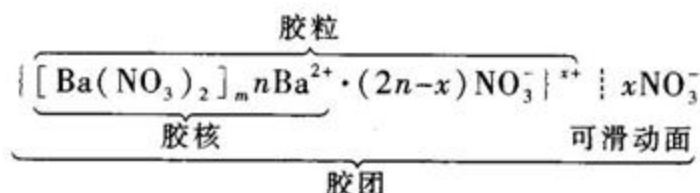
10.11

在 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中滴加 Na_2SO_4 溶液可制备 BaSO_4 溶胶。分别写出

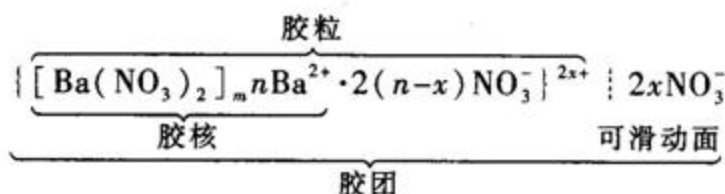
(1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液过量, (2) Na_2SO_4 溶液过量时的胶团结构表示式。

解: 过量物质即为稳定剂。

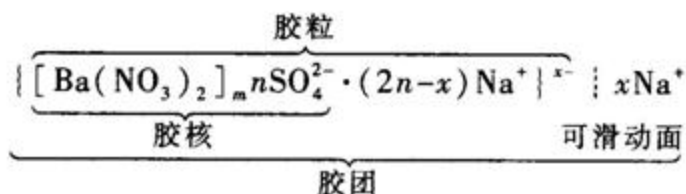
(1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液过量, 则 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 为稳定剂, 溶胶选择性吸附 Ba^{2+} 而带电, 胶团结构式为



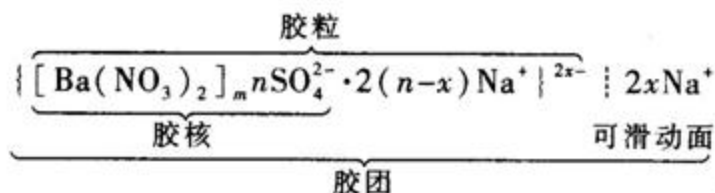
也可以写成



(2) Na_2SO_4 溶液过量时, 溶胶选择性吸附 SO_4^{2-} 而带负电, 胶团结构式为



或者写为

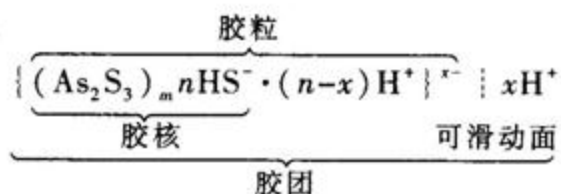


10.12

在 H_3AsO_3 的稀溶液中通入 H_2S 气体, 生成 As_2S_3 溶胶。已知 H_2S

能解离成 H^+ 和 HS^- 。试写出 As_2S_3 胶团的结构, 比较电解质 AlCl_3 , MgSO_4 和 KCl 对该溶胶聚沉能力大小。

解: 此题给出 H_2S 能解离成 H^+ 和 HS^- 两种离子, 目的是说明 H_2S 为稳定剂。
 As_2S_3 选择性吸附 HS^- , 胶团结构式为



As_2S_3 溶胶粒子带负电荷, 所以对其起聚沉作用的是外加电解质的正离子。根据舒尔策-哈迪价数规则, 反粒子价数越高, 聚沉能力越强, 所以 AlCl_3 , MgSO_4 和 KCl 三种电解质对 As_2S_3 溶胶的聚沉能力的顺序是 $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{KCl}$ 。

10.13

以等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$ 溶液制

备 AgCl 溶胶。

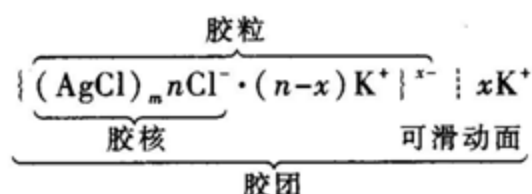
(1) 写出胶团结构式, 指出电场中胶体粒子的移动方向;

(2) 加入电解质 MgSO_4 , AlCl_3 和 Na_3PO_4 使上述溶胶发生聚沉, 则电解质聚沉能力大小顺序是什么?

解: (1) 先判断哪种物质是稳定剂。

相同体积的两种溶液, KCl 溶液的浓度大于 AgNO_3 溶液, 故 KCl 过量, 为稳

定剂,所以胶团结构式为



AgCl 胶粒带负电荷,电泳时向正极移动。

(2) 对上述溶胶起聚沉作用的是正离子,根据价数规则,三种电解质的聚沉能力大小顺序为: $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 。

10.14

某正溶胶, KNO_3 作为沉淀剂时,聚沉值为 $50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,若用

K_2SO_4 作为沉淀剂,其聚沉值大约为多少?

解:对正溶胶起聚沉作用的是负离子,因此沉淀剂 KNO_3 和 K_2SO_4 中起聚沉作用的分别是 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ;聚沉值是聚沉能力的倒数。设 K_2SO_4 的聚沉值为 x ,根据舒尔策-哈迪价数规则

$$\frac{x}{50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = \left[\frac{z(\text{NO}_3^-)}{z(\text{SO}_4^{2-})} \right]^6 = \left(\frac{1}{2} \right)^6$$

$$x = 0.78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

10.15

在三个烧瓶中分别盛有 0.020 dm^3 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,分别加入

NaCl 、 Na_2SO_4 及 Na_3PO_4 溶液使溶胶发生聚沉,最少需要加入: $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液 0.021 dm^3 ; $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 溶液 0.125 dm^3 ; $3.333 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 溶液 0.0074 dm^3 。试计算各电解质的聚沉值、聚沉能力之比,并指出胶体粒子的带电符号。

解:聚沉值指使溶胶发生明显聚沉所需电解质的最小浓度,计算时需要考虑溶胶对所加入电解质溶液的稀释作用。题中各电解质的聚沉值计算式为

$$\text{聚沉值} = \frac{\text{加入溶胶中的电解质的物质的量}}{\text{溶胶的体积 } V(\text{胶}) + \text{电解质溶液的体积 } V(\text{液})}$$

NaCl 的聚沉值

$$\frac{V(\text{液})c(\text{液})}{V(\text{胶})+V(\text{液})} = \frac{1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.021 \text{ dm}^3}{0.020 \text{ dm}^3 + 0.021 \text{ dm}^3} = 512 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Na_2SO_4 的聚沉值

$$\frac{V(\text{液})c(\text{液})}{V(\text{胶})+V(\text{液})} = \frac{5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.125 \text{ dm}^3}{0.020 \text{ dm}^3 + 0.125 \text{ dm}^3} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Na_3PO_4 的聚沉值

$$\frac{V(\text{液})c(\text{液})}{V(\text{胶})+V(\text{液})} = \frac{3.333 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.0074 \text{ dm}^3}{0.020 \text{ dm}^3 + 0.0074 \text{ dm}^3} = 0.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以,三种电解质的聚沉值之比为

$$\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 = 512 : 4.31 : 0.90$$

因聚沉能力为聚沉值的倒数,故三种电解质的聚沉能力之比为

$$\begin{aligned} \text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 &= \frac{1}{512} : \frac{1}{4.31} : \frac{1}{0.90} = 0.00195 : 0.232 : 1.11 \\ &= 1 : 119 : 569 \end{aligned}$$

胶粒带正电荷

10.16

直径为 $1 \mu\text{m}$ 的石英微尘,从高度为 1.7 m 处(人的呼吸带附近)降

落到地面需要多少时间? 已知石英的密度为 $2.63 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 空气的黏度 $\eta = 1.82 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

解:利用斯托克斯方程计算石英微尘下降的速率:

$$v = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g$$

考虑到空气密度 ρ_0 远小于石英微尘的密度 ρ , 忽略 ρ_0 。重力加速度 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, 空气的黏度代入 20°C 的数据, $\eta = 1.82 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。石英微尘的下降速率为

$$\begin{aligned} v &= \frac{2r^2\rho g}{9\eta} \\ &= \frac{2 \times (0.5 \times 10^{-6} \text{ m})^2 \times 2.63 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}}{9 \times 1.82 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}} \\ &= 7.87 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 0.283 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

降落到地面所需时间

$$t = \frac{h}{v} = \frac{1.7 \text{ m}}{0.283 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}} = 6.01 \text{ h}$$

