

# 物理化学课后习题答案（1~5章）

为了帮助大三化学专业及其相关专业的学生更好地学习好物理化学理论知识，整理了大学化学傅献彩-第五版课后第一至第五章的习题答案，以便于学生课后更好学习理解。

# 第一章 气体

- 1.(1)在0℃及101.325 kPa下,纯干空气的密度为 $1.293 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,试求空气的表观摩尔质量;  
(2)在室温下,某氮气钢瓶内的压力为538 kPa,若放出压力为100 kPa的氮气 $160 \text{ dm}^3$ ,钢瓶内的压力降为132 kPa,试估计钢瓶的体积.设气体近似作为理想气体处理.

解:(1)按理想气体方程

$$pV=nRT, \text{ 则 } pV=\frac{\rho \cdot V}{M}RT$$

$$\text{整理方程后,得 } M=\frac{\rho \cdot R \cdot T}{p}$$

$$=\frac{1.293 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}=29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

利用该法可近似求出空气的表现摩尔质量为 $29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(2)根据 Dalton 分压定律,在相同体积,相同压力条件下,如图 1-1

$$p_B=p_m+p_E$$

$$p_m=p_B-p_E=538 \text{ kPa}-132 \text{ kPa}=406 \text{ kPa}$$

按理想气体方程,相同温度条件下,得

$$p_1V_1=p_2V_2, \text{ 则 } V_1=\frac{p_2V_2}{p_1}=\frac{100 \text{ kPa} \cdot 160 \text{ dm}^3}{406 \text{ kPa}}=39.4 \text{ dm}^3$$

因此钢瓶体积为 $39.4 \text{ dm}^3$ .

- 2.两个体积相同的烧瓶中间用玻管相通,通入0.7 mol氮气后,使整个系统密封.开始时,两瓶的温度相同,都是300 K,压力为50 kPa,今若将一个烧瓶浸入400 K的油浴内,另一烧瓶的温度保持不变,试计算两瓶中各有氮气的物质的量和温度为400 K的烧瓶中气体的压力.

解:在两体积相同的烧瓶中保证温度为300 K,压力为50 kPa的压力条件下通入0.7 mol氮气,则两烧瓶中均有 $0.7 \div 2=0.35 \text{ mol}$ 的氮气.

根据理想气体方程  $pV=nRT$

$$\text{则烧瓶的体积为 } V=\frac{nRT}{p}=\frac{0.35 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{50 \times 10^3 \text{ Pa}}=17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

当将一个烧瓶浸入400 K油浴中,另一烧瓶为300 K,当两烧瓶平衡后,两烧瓶的压力相等.如图 1-2 对因为两边烧瓶体积也相等

$$p_1=p_2$$

$$\frac{n_1RT_1}{V}=\frac{n_2RT_2}{V}$$

$$n_1T_1=n_2T_2$$

又因为充入氮气的总量为0.7 mol,因此 $n_2=0.7-n_1$ ,代入上式得,

$$n_1T_1=(0.7-n_1)T_2$$

$$n_1 \cdot 400 \text{ K}=(0.7 \text{ mol}-n_1) \cdot 300 \text{ K}$$

$$n_1=0.3 \text{ mol}, n_2=0.4 \text{ mol}$$

在400 K烧瓶中的压力为

$$p=\frac{n_1RT_1}{V}=\frac{0.3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3}=57 \times 10^3 \text{ Pa}$$

所以得出400 K烧瓶中氮气含量为0.3 mol,压力为57 kPa,另一烧瓶中有氮气0.4 mol.

- 3.在293 K和100 kPa时,将He(g)充入体积为1 dm<sup>3</sup>的气球内.当气球放飞后,上升至某一高度,这时的压力为28 kPa,温度为230 K,试求这时气球的体积是原体积的多少倍?

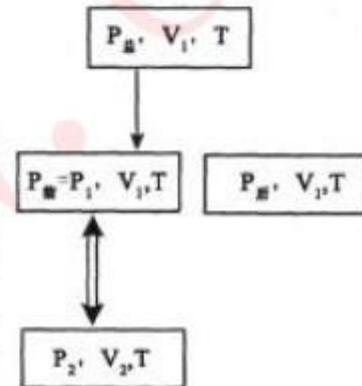


图 1-1

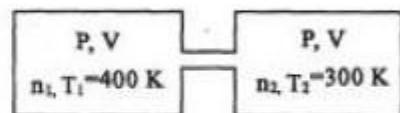


图 1-2

解：在气球可承受范围内，将  $\text{He(g)}$  充入，此时气球体内压力温度与外界相等，则  $p_1 = 100 \text{ kPa}$ ,  $T_1 = 293 \text{ K}$ ,  $V_1 = 1 \text{ dm}^3$ ，当上升至某一高度，则  $p_2 = 28 \text{ kPa}$ ,  $T_2 = 230 \text{ K}$ ,  $V_2$

根据理想气体方程  $pV = nRT$ ，则得  $V = \frac{nRT}{p}$

$$\text{因此}, \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2/p_2}{T_1/p_1} = \frac{T_2 \cdot p_1}{T_1 \cdot p_2} = \frac{230 \text{ K} \times 100 \text{ kPa}}{293 \text{ K} \times 28 \text{ kPa}} = 2.8$$

所以由上可知此时气球的体积是原体积的 2.8 倍。

4. 有  $2.0 \text{ dm}^3$  潮湿空气，压力为  $101.325 \text{ kPa}$ ，其中水气的分压为  $12.33 \text{ kPa}$ 。设空气中  $\text{O}_2(\text{g})$  和  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积分数分别为 0.21 和 0.79，试求

(1)  $\text{H}_2\text{O(g)}, \text{O}_2(\text{g}), \text{N}_2(\text{g})$  的分体积；

(2)  $\text{O}_2(\text{g}), \text{N}_2(\text{g})$  在潮湿空气中的分压力。

解：(1) 因为在潮湿空气中，水气的分压为  $12.33 \text{ kPa}$ 。

根据 Dalton 分压定律

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{总}}} = \frac{12.33 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.122$$

又根据 Amagat 分体积定律

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 \times 0.122 = 0.244 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{总}} = V - V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 - 0.244 \text{ dm}^3 = 1.756 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{总}} \cdot x_{\text{O}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{总}} \cdot x_{\text{N}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.387 \text{ dm}^3.$$

(2) 根据 Dalton 分压定律

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{总}} \cdot x_{\text{O}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.21 = 18.689 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p_{\text{总}} \cdot x_{\text{N}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.79 = 70.306 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{总}} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 101.325 \text{ kPa} - 12.33 \text{ kPa} = 88.995 \text{ kPa}.$$

5.  $3.45 \text{ g H}_2(\text{g})$  放在  $10 \text{ dm}^3$  的密闭容器中，从  $273 \text{ K}$  加热到  $373 \text{ K}$ ，问需要提供多少能量？ $\text{H}_2(\text{g})$  的根均方速率是原来的多少倍？已知  $\text{H}_2(\text{g})$  的摩尔等容热容  $C_{V,m} = 2.5R$ 。

解：已知  $\text{H}_2(\text{g})$  的摩尔等容热容  $C_{V,m} = 2.5R$ ，又已知  $\text{H}_2$  在密闭容器中加热，因此

得出  $E = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$

$$= \frac{3.45 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 3585.41 \text{ J}$$

由于根均方速率  $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\text{所以温度升高后 } \frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

由此可知  $\text{H}_2(\text{g})$  的根均方速率是原来的 1.17 倍。

6. 计算  $293 \text{ K}$  和  $373 \text{ K}$  时， $\text{H}_2(\text{g})$  的平均速率、根均方速率和最概然速率。

解：在  $293 \text{ K}$  条件下， $\text{H}_2(\text{g})$  的平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{3.14 \times 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1761.59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$  的根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1911.54 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\text{H}_2(\text{g})$  的最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1560.77 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理，在373 K条件下，根据  $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$

我们可简化计算过程为  $v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 373 K}{2 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}}} = 1761.00 m \cdot s^{-1}$

$v_a = 1.128 v_m = 1.128 \times 1761.00 m \cdot s^{-1} = 1986.41 m \cdot s^{-1}$

$u = 1.224 v_m = 1.224 \times 1761.00 m \cdot s^{-1} = 2155.46 m \cdot s^{-1}$

7. 计算分子动能大于10 kJ的分子在总分子中所占的比例。

解： $\frac{NE_{E>10}}{N} = e^{-\frac{E_0}{kT}}$  (若在298 K的条件下)

$\frac{NE_{E>10}}{N} = \exp\left(-\frac{10 \times 10^3 J}{1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1} \times 298 K}\right) = 0$

则分子动能大于10 kJ的分子在总分子中几乎没有。

8. 在一个容器中，假设开始时每一个分子的能量都是 $2.0 \times 10^{-21} J$ ，由于相互碰撞，最后其能量分布适合于Maxwell分布。试计算：

(1) 气体的温度；

(2) 能量介于 $1.98 \times 10^{-21} J$ 到 $2.02 \times 10^{-21} J$ 之间的分子在总分子中所占的分数。(由于这个区间的间距很小，故用Maxwell公式的微分式)

解：(1)由题中可知每一个分子的能量为 $2.0 \times 10^{-21} J$

则，1 mol分子的平均平动能  $E_{av} = 6.02 \times 10^{23} \cdot mol^{-1} \times 2.0 \times 10^{-21} J = 1204 J \cdot mol^{-1}$

又因为  $E_{av} = \frac{3}{2}RT$

$$T = \frac{2E_{av}}{3R} = \frac{2 \times 1204 J \cdot mol^{-1}}{3 \times 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} = 96.54 K.$$

(2) 由于各分子的能量  $E = \frac{1}{2}mv^2$ ，所以  $dE = mvdv$  代入

$$\frac{dNv}{dN} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

则得  $\frac{dNE}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{\frac{8.314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}{6.02 \times 10^{23} mol^{-1}} \times 96.54 K} \right)^{1.5} \times e^{-\frac{1.98 \times 10^{-21} J}{kT}} \times (1.98 \times 10^{-21})^{\frac{1}{2}} \times 0.04 \times 10^{-21}$$
$$= 9.28 \times 10^{-3}.$$

9. 根据速率分布公式，计算分子速率在最概然速率以及大于最概然速率1.1倍(即  $dv_m = 0.1v_m$ )的分子在总分子中所占的分数(由于这个区间的间距很小，可用微分式)。

解： $\frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$

代表速率介于  $v \sim v + dv$  之间的分子占总分子数的分数。

题中要求分子速率在最概然速率  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  以及  $v_m + 0.1v_m$  的分子在总分子中的所占分数。

$$\frac{dNv}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{m \cdot \frac{2kT}{m}}{2kT}\right) \cdot \frac{2kT}{m} \cdot \frac{1}{10} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$
$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times 0.3679 \times \frac{1}{10} = 0.08.$$

10. 在293 K和100 kPa时， $N_2(g)$ 分子的有效直径约为0.3 nm，试求

(1)  $N_2(g)$ 分子的平均自由程；

(2) 每一个分子与其他分子的碰撞频率；

(3) 在  $1.0 \text{ m}^3$  的体积内, 分子的互碰频率.

解: (1)  $\text{N}_2(\text{g})$  分子的平均自由程只有一个分子移动:  $\bar{l} = \frac{v_b}{z}$ , 若平均说来  $\bar{l} = \frac{v_b}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$

又因为理想气体方程式  $pV_n = RT$

$$V_n = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \cdot \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.024 \text{ m}^3$$

$n$  为单位体积内的分子个数

$$\frac{1}{0.024} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.47 \times 10^{25}$$

$$\bar{l} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} = \frac{0.707}{3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25}} = 101.3 \text{ nm}$$

$$(2) z' = \frac{v_b t \pi d^2 n}{t} = v_b \pi d^2 n = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \pi d^2 n$$

$$z' = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \cdot \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \times \text{kg mol}^{-1}}} \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.47 \times 10^{25} = 3.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

所以, 每一个分子与其他分子的碰撞频率为  $3.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

(3) 根据分子的互撞次数  $z = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi M}}$

$$z = 2 \times (2.47 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9} \text{ nm})^2 \times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 5.74 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}$$

11. 在一个容积为  $0.5 \text{ m}^3$  的钢瓶内, 放有  $16 \text{ kg}$  温度为  $500 \text{ K}$  的  $\text{CH}_4(\text{g})$ , 试计算容器内的压力.

(1) 用理想气体状态方程:

(2) 由 van der Waals 方程. 已知  $\text{CH}_4(\text{g})$  的常数  $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$b = 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g mol}^{-1}$

解: (1) 按理想气体方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\frac{16 \text{ kg}}{16 \text{ kg mol}^{-1}} \times 8.314 \cdot \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{0.5} = 8314 \text{ Pa}$$

(2) 按 van der Waals 方程

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500 \text{ K}}{(0.5 - 0.427 \times 10^{-4}) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} = 8313.09 \text{ Pa}$$

12. 已知  $\text{CO}_2(\text{g})$  的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为:  $T_c = 304.3 \text{ K}$ ,  $p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_{m,c} = 0.0957 \text{ dm}^3$ , 试计算

(1)  $\text{CO}_2(\text{g})$  的 van der Waals 常数  $a, b$  的值;

(2) 313 K 时, 在容积为  $0.005 \text{ m}^3$  的容器内含有  $0.1 \text{ kg}$   $\text{CO}_2(\text{g})$ , 用 van der Waals 方程计算气体的压力;

(3) 在与(2)相同的条件下, 用理想气体状态方程计算气体的压力.

解: (1)  $a = \frac{27 \cdot R^2 T_c^2}{64 \cdot p_c}$

$$= \frac{27 \times (8.314 \cdot \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (304.3 \text{ K})^2}{64 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 304.3 \text{ K}}{8 \times 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}}$$
$$= 42.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 根据 van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

则得  $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

$$= \frac{8.314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 313 K}{0.005 m^3} - \frac{0.366 Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}{(2.2 \times 10^{-3} m^3 mol^{-1})^2}$$
$$\frac{0.1 kg}{44 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}} - 4.29 \times 10^5 m^3 \cdot mol^{-1}$$
$$= 1.13 \times 10^3 kPa.$$

(3) 在与(2)相同的条件下, 利用理想气体方程  $pV = nRT$

则得,  $p = \frac{nRT}{V}$

$$= \frac{0.1 kg}{44 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}} \times 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 313 K$$
$$0.005 m^3$$
$$= 1.18 \times 10^3 kPa.$$

13. 热膨胀系数的定义为:  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , 试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系.

(1) 设气体为理想气体;

(2) 设气体为 van der Waals 气体.

解: (1) 假设全体为理想气体, 则根据理想气体方程

$$pV = nRT \text{ 写成 } V = \frac{nRT}{p}$$

即  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

则此时热膨胀系数与温度的倒数成正比.

(2) 设气体为 van der Waals 气体, 则将 van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \text{ 写成}$$

$$T = \frac{p}{R} V_m + \frac{a}{RV_m} - \frac{pb}{R} - \frac{ab}{RV_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV_m^2} + \frac{2ab}{RV_m^3}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V_m}\right)_p} = \frac{RV_m^3}{pV_m^2 - aV_m + 2ab}$$

$$\therefore a = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV_m^2}{pV_m^2 - aV_m + 2ab}$$

则此时热膨胀系数为体积有一定的关系。

14. NO(g)和CCl<sub>4</sub>(g)的临界温度分别为177 K和550 K,临界压力分别为64.7×10<sup>5</sup> Pa和45.5×10<sup>5</sup> Pa。试用计算回答:

- (1)哪一种气体的 van der Waals 常数  $a$  较小?
- (2)哪一种气体的 van der Waals 常数  $b$  较小?
- (3)哪一种气体的临界体积较大?
- (4)在300 K和10×10<sup>5</sup> Pa的压力下,哪一种气体更接近理想气体?

$$\text{解: (1) 由于 } a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad \therefore \frac{a_{\text{NO}}}{a_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_{c(\text{NO})}^2 \times p_{c(\text{CCl}_4)}}{T_{c(\text{CCl}_4)}^2 \times p_{c(\text{NO})}} = \frac{(177 \text{ K})^2 \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{(550 \text{ K})^2 \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.07$$

则,NO(g)的 van der Waals 常数  $a$  较小。

$$(2) \text{ 由于 } b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$\text{同理 } \frac{b_{\text{NO}}}{b_{\text{CCl}_4}} = \frac{T_{c(\text{NO})} \times p_{c(\text{CCl}_4)}}{T_{c(\text{CCl}_4)} \times p_{c(\text{NO})}} = \frac{177 \text{ K} \times 45.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{550 \text{ K} \times 64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.23$$

则CCl<sub>4</sub>(g)的 van der Waals 常数  $b$  较大。

$$(3) \text{ 由于临界体积 } V_{m,c} = 3b$$

又因为(2)题中可知CCl<sub>4</sub>(g)的 van der Waals 常数  $b$  较大,同理可知CCl<sub>4</sub>(g)的临界体积较大。

(4)解题思路:同在300 K,10×10<sup>5</sup> Pa的条件下,分别求出两种气体的对比压力与对比温度,再根据压缩因子图求出两种气体各自的压缩因子( $Z$ ), $Z$ 的数值越接近1,则该气体在此条件下越接近理想气体。

$$\pi_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p_c} = \frac{10 \times 10^5 \text{ Pa}}{64.7 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.15$$

$$\tau_{\text{NO}} = \frac{T_{\text{NO}}}{T_c} = \frac{300 \text{ K}}{177 \text{ K}} = 1.7$$

根据压缩因子图,则  $Z_{\text{NO}} \approx 1$

$$\pi_{\text{CCl}_4} = \frac{p_{\text{CCl}_4}}{p_c} = \frac{10 \times 10^5 \text{ Pa}}{45.5 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.2$$

$$\tau_{\text{CCl}_4} = \frac{T_{\text{CCl}_4}}{T_c} = \frac{300 \text{ K}}{550 \text{ K}} = 0.5$$

根据压缩因子图,则  $Z_{\text{CCl}_4}$  与 1 相差较多。

通过比较压缩因子图,则在300 K,10×10<sup>5</sup> Pa的条件下,NO(g)接近理想气体。

15. 273 K 和 100 kPa 时,有 1 mol 某实际气体符合 Virial 型状态方程,  $pV = A + Bp + Cp^2$ , 已知第二 Virial 系数  $B = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求该气体在这时所占的体积。

解:由于气体符合 Virial 型状态方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 \quad \text{利用前两项式求解}$$

$$pV = RT + Bp$$

$$V_m = \frac{RT}{p} + B \\ = \frac{8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} + 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 1 mol 该气体的体积为  $22.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

16. 373 K 时,1.0 kg CO<sub>2</sub>(g)的压力为  $5.07 \times 10^3 \text{ kPa}$ , 试用下述两种方法计算其体积。

(1)用理想气体状态方程式;

(2)用压缩因子图.

解:(1)利用理想气体状态方程式  $pV=nRT$

$$V=\frac{nRT}{p}$$
$$=\frac{\frac{1.0\text{kg}}{44\times 10^{-3}\text{kg}\cdot \text{mol}^{-1}}\times 8.314\text{J}\cdot \text{mol}^{-1}\cdot \text{K}^{-1}\times 373\text{K}}{5.07\times 10^6\text{Pa}}=0.014\text{m}^3.$$

(2)由表可查  $\text{CO}_2(\text{g})$  临界温度, 临界压力分别为:

$$T_c=304.3\text{K}, p_c=73.8\times 10^5\text{Pa}$$

$$\pi=\frac{p}{p_c}=\frac{5.07\times 10^6\text{Pa}}{73.8\times 10^5\text{Pa}}=0.7$$

$$\tau=\frac{T}{T_c}=\frac{373\text{K}}{304.3\text{K}}=1.2$$

根据压缩因子图得  $Z=0.88$

又因为  $pV_n=ZRT$

$$V_n=\frac{ZRT}{p}$$
$$=\frac{0.88\times 8.314\text{J}\cdot \text{mol}^{-1}\cdot \text{K}^{-1}\times 373\text{K}}{5.07\times 10^6\text{Pa}}$$
$$=5.38\times 10^{-4}\text{m}^3$$

$$V=nV_n=\frac{1.0\text{kg}}{44\times 10^{-3}\text{kg}\cdot \text{mol}^{-1}}\times 5.38\times 10^{-4}\text{m}^3=0.012\text{m}^3.$$

17. 在  $273\text{K}$  时,  $1\text{mol N}_2(\text{g})$  的体积为  $7.03\times 10^{-5}\text{m}^3$ , 试用下述几种方法计算其压力, 并比较所得数值的大小.

(1)用理想气体状态方程式;

(2)用 van der Walls 气体状态方程式;

(3)用压缩因子图(实测值为  $4.05\times 10^4\text{kPa}$ ).

解:(1)根据理想气体状态方程式  $pV=nRT$

$$\text{则 } p=\frac{nRT}{V}$$
$$=\frac{1\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot \text{mol}^{-1}\cdot \text{K}^{-1}\times 273\text{K}}{7.03\times 10^{-5}\text{m}^3}$$
$$=3.2\times 10^7\text{Pa}.$$

(2)根据 van der Waals 气体状态方程  $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$

$$\text{则 } p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

查表可知  $\text{N}_2(\text{g}) \quad a=0.1368\text{ Pa}\cdot \text{m}^6\cdot \text{mol}^{-2}, b=0.386\times 10^{-4}\text{m}^3\cdot \text{mol}^{-1}$

$$p=\frac{8.314\text{J}\cdot \text{mol}^{-1}\cdot \text{K}^{-1}\times 273\text{K}}{(7.03\times 10^{-5}-0.386\times 10^{-4})\text{m}^3\cdot \text{mol}^{-1}}-\frac{0.1368\text{Pa}\cdot \text{m}^6\cdot \text{mol}^{-2}}{(7.03\times 10^{-5}\text{m}^3\cdot \text{mol}^{-1})^2}$$
$$=4.39\times 10^7\text{Pa}.$$

(3)查表可知  $\text{N}_2(\text{g}) \quad p_c=33.9\times 10^5\text{Pa}, T_c=134\text{K}$

$$\pi=\frac{p}{p_c}=\frac{4.05\times 10^4\text{Pa}}{33.9\times 10^5\text{Pa}}=12$$

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{273 \text{ K}}{134 \text{ K}} = 2 \quad \text{根据压缩因子图}$$

$$Z = 1.35$$

$$\text{由 } p = \frac{ZRT}{V_m} = \frac{1.35 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.32 \times 10^7 \text{ Pa}$$

18. 348 K 时, 0.3 kg NH<sub>3</sub>(g) 的压力为 1.61 × 10<sup>3</sup> kPa, 试用下述两种方法计算其体积。试比较哪种方法计算出来的体积与实测值更接近(已知实测值为 28.5 dm<sup>3</sup>)。已知在该条件下 NH<sub>3</sub>(g) 的临界参数为: T<sub>c</sub> = 405.6 K, p<sub>c</sub> = 1.13 × 10<sup>4</sup> kPa; van der Waals 气体常数: a = 0.417 Pa · m<sup>6</sup> · mol<sup>-2</sup>, b = 3.71 × 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>。

(1) 用 van der Waals 气体状态方程;

(2) 用压缩因子图。

解:(1) 根据 van der Waals 状态方程  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

$$\text{则, } V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

$$V_m^3 - V_m^2 \left(3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 348 \text{ K}}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}}\right) \\ + V_m \frac{0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} - \frac{3.71 \times 10^{-5} \times 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} = 0$$

$$V_m^3 - 1.8 \times 10^{-3} V_m^2 + 0.26 \times 10^{-6} V_m - 0.96 \times 10^{-11} = 0$$

$$V_m = 1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

注: ① 利用一些数学软件就可求出上述方程的解。

② 也可将范德华方程改写为  $V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$  用迭代法计算。

$$(2) \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.13 \times 10^4 \text{ Pa}} = 0.14$$

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{348 \text{ K}}{405.6 \text{ K}} = 0.86$$

由压缩因子图 Z = 0.93

$$pV_m = ZRT$$

$$V_m = \frac{0.93 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 348 \text{ K}}{1.61 \times 10^6 \text{ Pa}} = 1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = nV_m = \frac{0.3 \text{ kg}}{17 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 0.03 \text{ m}^3$$

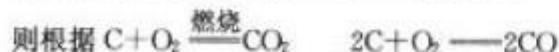
19. 在 Bessemer(柏塞麦) 燃烧中充以含碳量为 3% 的铁 10 000 kg。

(1) 若使所有的碳完全燃烧, 计算要通入 27°C、100 kPa 的空气的体积。假定 1/5 的碳燃烧生成 CO<sub>2</sub>(g), 4/5 的碳燃烧生成 CO(g);

(2) 求炉内放出各气体的分压力。

$$\text{解: (1)} n_c = \frac{10000 \text{ kg} \times 3\%}{12 \text{ kg} \times 10^{-3} \text{ mol}} = 25 \times 10^3 \text{ mol}$$

若碳完全燃烧 1/5 生成 CO<sub>2</sub>, 4/5 生成 CO



$$\text{则需要 } n_{O_2} = \frac{1}{5} \times 25 \times 10^3 + \frac{4}{5} \times 25 \times 10^3 \times \frac{1}{2} = 15 \times 10^3 \text{ mol}$$

由于在空气中  $x_{O_2} = 0.21$

$$\text{则 } n_{\text{总}} = \frac{n_{O_2}}{x_{O_2}} = \frac{15 \times 10^3 \text{ mol}}{0.21} = 71.4 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{71.4 \times 10^3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273+27) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 1.78 \times 10^3 \text{ m}^3$$

需要  $1.78 \times 10^3 \text{ m}^3$  的空气才能满足需要。

$$(2) x_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{\text{总}}} = \frac{20 \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \times 10^3 \text{ mol}} = 0.25$$

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{5 \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \times 10^3 \text{ mol}} = 0.06$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{\text{总}} - n_{CO} - n_{CO_2}}{n_{\text{总}}} = \frac{(81.4 - 20 - 5) \times 10^3 \text{ mol}}{81.4 \text{ mol}} = 0.69$$

$$p_{CO} = p \cdot x_{CO} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.25 = 0.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{CO_2} = p \cdot x_{CO_2} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.06 = 0.06 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{N_2} = p \cdot x_{N_2} = 10^5 \text{ Pa} \times 0.69 = 0.69 \times 10^5 \text{ Pa}$$

20. 制硫酸时需只制备  $SO_2(g)$ 。在一定的操作情况下，每炉每小时加入硫 30 kg，通入过量的空气（使硫燃烧完全），所产出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10，试问每小时要通入 20℃, 100 kPa 的空气的体积？



消耗 1 mol  $O_2$  则生成 1 mol  $SO_2(g)$

$$n_{SO_2} = \frac{30 \text{ kg}}{64 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.47 \times 10^3 \text{ mol}$$

若混合气体中  $x_{O_2} = 0.10$ ，则在空气通过硫燃烧炉中消耗了  $x_{O_2} = 0.11$ ，同时生成了的  $SO_2$  占总空气混合气体的摩尔分数  $x_{SO_2} = 0.11$

$$\text{则 } n_{\text{总}} = \frac{n_{SO_2}}{x_{SO_2}} = \frac{0.47 \times 10^3 \text{ mol}}{0.11} = 4.3 \times 10^3 \text{ mol}$$

利用气体状态方程式  $pV = nRT$ ，则

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{4.3 \times 10^3 \text{ mol} \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273+20) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ &= 104.7 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

则每小时要通入空气的体积为 104.7 m<sup>3</sup>

说明：已知通入的空气中氧的摩尔分数为 0.21，产出的混合气体中氧的摩尔分数为 0.1，由于生成 1 mol  $SO_2(g)$  需要 1 mol  $O_2$ ，则通入与产出的总的气体总量不变，所消耗的  $O_2$  则为生成的  $SO_2(g)$  的量。

21. 发生炉煤气(producer gas)系以干空气通过红热的焦炭而获得。设若有 92% 的氧变为  $CO(g)$ ，其余的氧变为  $CO_2(g)$ 。

(1) 在同温同压下，试求每通过一单位体积的空气可产生发生炉煤气的体积；

(2) 求所得气体中  $N_2(g)$ ,  $Ar(g)$ ,  $CO(g)$ ,  $CO_2(g)$  的摩尔分数。(空气中各气体的摩尔分数为:  $x_{O_2} = 0.21$ ,  $x_{N_2} = 0.78$ ,  $x_{Ar} = 0.0094$ ,  $x_{CO_2} = 0.0003$ )

(3) 每燃烧 1 kg 的碳, 计算可得 20°C, 100 kPa 下的发生炉煤气的体积.

解:(1)假设空气中 O<sub>2</sub> 的摩尔分数为 0.21, 则一单位空气(V)中含有 0.21 V 的 O<sub>2</sub>, 0.79 V 的其他气体.

O<sub>2</sub> 通过红热焦炭分别生成 CO、CO<sub>2</sub>



$$\begin{aligned} V_{\text{煤气}} &= V_{\text{空气}} + V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} \quad (\text{同温, 同压条件下, 等体积定律}) \\ &= 0.79V + 0.3864V + 0.0618V \\ &= 1.1932V \end{aligned}$$

所以, 在同温同压下, 每通过一单位体积的空气可以产生发生炉煤气的体积是 1.1932 个单位体积.

(2)假设空气的体积为 V, 则同温、同压条件下, 根据等体积定律

$$V_{\text{O}_2} = 0.21V, V_{\text{N}_2} = 0.78V, V_{\text{Ar}} = 0.0094V, V_{\text{CO}_2} = 0.0003V$$

$$V_{\text{O}_2} = V \cdot x_{\text{O}_2}, V_{\text{N}_2} = V \cdot x_{\text{N}_2}, V_{\text{Ar}} = V \cdot x_{\text{Ar}}, V_{\text{CO}_2} = V \cdot x_{\text{CO}_2}$$

又根据题(1)中所计算的结果, 可知

$$V_{\text{CO}} = 0.3864V$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0.0618V + 0.0003V = 0.0171V$$

$$V_{\text{N}_2} = 0.78V$$

$$V_{\text{Ar}} = 0.0094V$$

$$V_{\text{气}} = V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} = 1.1932V$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{\text{气}}} = \frac{0.78V}{1.1932V} = 0.6537$$

$$x_{\text{Ar}} = \frac{V_{\text{Ar}}}{V_{\text{气}}} = \frac{0.0094V}{1.1932V} = 0.0079$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{CO}}}{V_{\text{气}}} = \frac{0.3864V}{1.1932V} = 0.3238$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{气}}} = \frac{0.0171V}{1.1932V} = 0.0143.$$

(3) 设空气为 n mol, 则 n<sub>O<sub>2</sub></sub> = n - x<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21n

$$n_e = \frac{m}{M} = 0.21n \times 2 \times 0.92 + 0.21 \times 0.08$$

$$\frac{1\text{kg}}{12 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4032n$$

$$n = 206.68 \text{ mol}$$

同理, 由(1)题可知发生炉煤气为 1.1932 × 206.68 = 246.61 mol

根据气体状态方程 pV = nRT

$$\text{则, } V = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{246.61 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 6 \text{ m}^3.$$

22. 在压力 100 kPa 时, 当温度为 1572°C 时镁蒸气的密度是同温同压下空气密度的 12.43 倍, 在温度为

1640℃时，密度为同温同压下空气的11.25倍。

(1)用上述数据分别求出每一式量(formula weight, 即1 mol Sb)所能产生的蒸气的物质的量。

(2)假定锑蒸气中仅有Sb<sub>2</sub>和Sb<sub>4</sub>两种分子，试求各温度下，两种蒸气的摩尔分数。

解：(1)根据气体状态方程  $pV=nRT$  则得  $\rho=\frac{\rho M}{T}$

$$\text{同温同压条件下, } \frac{\rho_{\text{Sb}}}{\rho_{\text{空}}} = \frac{M_{\text{Sb}}}{M_{\text{空}}}$$

$$\begin{aligned} \text{在 } 100\text{kPa}, 1572^\circ\text{C} \text{ 条件下, } M_{\text{Sb}} &= \frac{\rho_{\text{Sb}}}{\rho_{\text{空}}} \cdot M_{\text{空}} \\ &= 12.43 \times 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 360.47 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

根据质量守恒定律

$$n_{\text{Sb}} \cdot M_{\text{Sb}} = n_{\text{Sb}} \cdot M_{\text{Sb}}$$

$$1 \text{ mol} \times 121.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = n_{\text{Sb}} \times 360.47 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{Sb}} = 0.34 \text{ mol}$$

$$\text{同理, 在 } 1640^\circ\text{C} \text{ 时 } M_{\text{Sb}} = 11.25 \times 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 326.25 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{Sb}} = 0.37 \text{ mol.}$$

(2)假设Sb<sub>2</sub>的摩尔分数为x，则Sb<sub>4</sub>的摩尔分数为1-x。

则在1572℃条件下

$$M_{\text{Sb}_2} \cdot x + M_{\text{Sb}_4} \cdot (1-x) = 360.47$$

$$243.6x + 487.2(1-x) = 360.47$$

$$x = 0.52$$

由上得出蒸气Sb<sub>2</sub>的摩尔分数为0.52，蒸气Sb<sub>4</sub>的摩尔分数为0.48。

同理，在1640℃条件下

$$M_{\text{Sb}_2} \cdot x + M_{\text{Sb}_4} \cdot (1-x) = M$$

$$2 \times 121.8 \cdot x + 4 \times 121.8 \cdot (1-x) = 326.25$$

$$x = 0.66$$

所以，蒸气Sb<sub>2</sub>的摩尔分数为0.66，蒸气Sb<sub>4</sub>的摩尔分数为0.34。

23. 设在一垂直的柱体中充满理想气体，当高度为0和h时，气体的压力分别为p<sub>0</sub>和p，试根据理想气体定律以及流体静力学原理(hydrostatic principle)，即：任一密度为m的流体，当高度增加dh时，其压力的减小值-dp等于单位横截面上该流体的重量(以力的单位表示之)。

(1)试证明对于理想气体，其表示式与Boltzmann公式相同：

(2)求高于海平面2000 m处的气压，假定在海平面的压力为100 kPa，且把空气看作是摩尔质量为29.0 g/mol的单一物种。

解：(1)设在高度为h处的压力为p，高度h+dh处的压力为p-dp。又因为已知其压力的减少值-dp等于单位横截面上该流体的重量，则

$$dp = -mgdh$$

气体符合理想气体公式  $m = \frac{M_p}{RT}$  代入上式后得

$$\frac{-dp}{p} = \frac{M_p}{RT} dh$$

$$\text{对上式积分 } \int_{p_0}^p -\frac{dp}{p} = \int_0^h \frac{M_p}{RT} dh$$

假设在  $0 \sim h$  的高度范围内温度不变, 得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$  表示式与 Boltzmann 公式相同.

(2) 根据 Boltzmann 公式, 假设温度不变  $T = 273$  K

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= 100 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 2000 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}\right) = 77.8 \times 10^3 \text{ Pa}$$

在 273 K 的温度下, 高于海平面 2000 m 处的气压为  $77.8 \times 10^3 \text{ Pa}$ .

24. 在地球表面干空气的组成用摩尔分数表示为:  $x_{O_2} = 0.21, x_{N_2} = 0.78, x_{Ar} = 0.0094, x_{CO_2} = 0.0003$ .

因空气有对流现象, 故可假定由地球表面至 11 km 的高空, 空气的组分不变. 在此高度处的温度为  $-55^\circ\text{C}$ . 今假定在此高度以上空气的温度恒为  $-55^\circ\text{C}$ , 且无对流现象, 试求

(1) 在高于地球表面 60 km 处气体  $O_2(g), N_2(g), Ar(g)$  以及  $CO_2(g)$  的摩尔分数;

(2) 该高度处的总压力.

解: (1) 因为在同一温度下, 某种气体的密度与每单位体积内该种分子数成正比, 与压力也成正比. 则根据 Boltzmann 公式

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

假设地表面的空气为  $n' \text{ mol}$ , 则  $n'_{O_2} = 0.21n' \text{ mol}$

$$n'_{N_2} = 0.78n' \text{ mol}, n'_{Ar} = 0.0094n' \text{ mol}, n'_{CO_2} = 0.0003n' \text{ mol}$$

$$\text{在 } 60 \text{ km 处 } n_{O_2} = n'_{O_2} \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= 0.21n' \text{ mol} \exp\left(-\frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 60 \times 10^3 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 - 55) \text{ K}}\right)$$

$$= 6.5 \times 10^{-6} n' \text{ mol}$$

$$\text{同理 } n_{N_2} = 8.85 \times 10^{-6} n' \text{ mol}$$

25. 由于离心力的作用，在离心力场中混合气体的组成将发生变化。今有一长为 80 cm 的长管，管内装有等分子数的氢气和氧气的混合气体，将长管放置在一个水平盘上，管的中部固定在盘中垂直的中心轴上，今以每分钟 3000 转的速度使盘在水平面上旋转，并设周围环境的温度保持为 20℃。

(1) 求由于旋转的原因在管之两端，每一个氧气分子以及每一个氢气分子的动能。

(2) 在达到平衡后，试根据 Boltzmann 公式分别计算两种气体在管端和管中央处的浓度比。

(3) 假定设法保持在管之中心部位氢气和氧气的浓度比为 1:1，总压力为 100 kPa(例如在管的中部即旋转轴中心处，缓慢通入浓度比为 1:1 的氢气氧气混合气体)，试计算平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比。

(离心力  $F = ml\omega$ ,  $m$  为质点的质量,  $l$  是中心与管端的距离,  $\omega$  是质量的角速度)

$$\text{解: (1)} E_{\text{eff}} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (\text{由于旋转的原因的动能})$$

$$v = l\omega$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{1}{2} m_i l^2 \omega^2 \quad (m_i \text{ 为 O}_2 \text{ 分子和 H}_2 \text{ 分子的质量})$$

(2) 向心力为:  $F = ml\omega^2$  类似于重力场

可以使用 Boltzmann 公式

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{ml \cdot \omega^2 l}{RT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{Ml^2 \omega^2}{RT}\right)$$

$$l = 0.8 \text{ m}, \omega = 100\pi = \frac{3000 \times 2\pi}{60}, T = 293 \text{ K}$$

$$\text{则 } \frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{Ml^2 \omega^2}{RT}\right)$$

$$\text{则 H}_2 \quad M = 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{n}{n_0}(\text{H}_2) = 0.9495$$

$$\text{O}_2 \quad M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{n}{n_0}(\text{O}_2) = 0.4365.$$

(3) 管端处氢氧摩尔比为：因为  $n_{0(\text{H}_2)} : n_{0(\text{O}_2)} = 1 : 1$  则  $\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{0.9495}{0.4365} = 2.18$ .

## 第二章 热力学第一定律

1. 如果一个系统从环境吸收了 40 J 的热,而系统的热力学能却增加了 200 J,问系统从环境得到了多少功?如果该系统在膨胀过程对环境作了 10 kJ 的功,同时收了 28 kJ 的热,求系统的热力学能变化值.

解:根据  $\Delta U = Q + W$  热力学第一定律,可知

$$W = \Delta U - Q \quad (\text{系统从环境吸热}, Q > 0)$$

$$= (200 - 40) \text{ J} = 160 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{系统对环境做功}, W < 0)$$

$$= (28 - 10) \text{ kJ} = 18 \text{ kJ.}$$

2. 有 10 mol 的气体(设为理想气体),压力为 1000 kPa,温度为 300 K,分别求出等温时下列过程的功:

(1) 在空气压力为 100 kPa 时,体积胀大 1 dm<sup>3</sup>;

(2) 在空气压力为 100 kPa 时,膨胀到气体压力也是 100 kPa;

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 100 kPa.

解:(1)外压始终维持恒定,系统对环境做功

$$W = -p_e \Delta V$$

$$= -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= -100 \text{ J.}$$

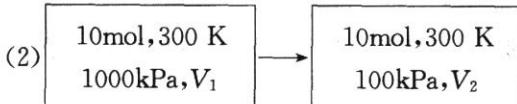


图 2-6

$$W = -p_e \Delta V$$

$$= -p_e (V_2 - V_1)$$

$$= -p_e \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$= -nRT p_e \left( \frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right)$$

$$= -10 \text{ mol} \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times 100 \text{ kPa} \left( \frac{1}{100 \text{ kPa}} - \frac{1}{1000 \text{ kPa}} \right) = -2.25 \times 10^4 \text{ J.}$$

(3) 等温可逆膨胀:  $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{由 } V = \frac{nRT}{p} \text{ 推得})$$

$$= -10 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{1000 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}}$$

$$= -5.74 \times 10^4 \text{ J.}$$

3. 1 mol 单原子理想气体,  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ , 始态(1)的温度为 273 K, 体积为  $22.4 \text{ dm}^3$ , 经历如下三步, 又回到始态, 请计算每个状态的压力、Q, W 和  $\Delta U$ .

- (1) 等容可逆升温由始态(1)到 546K 的状态(2);
- (2) 等温(546K)可逆膨胀由状态(2)到  $44.8 \text{ dm}^3$  的状态(3);
- (3) 经等压过程由状态(3)回到始态(1).

解:(1)等容可逆升温过程如图 2-7.

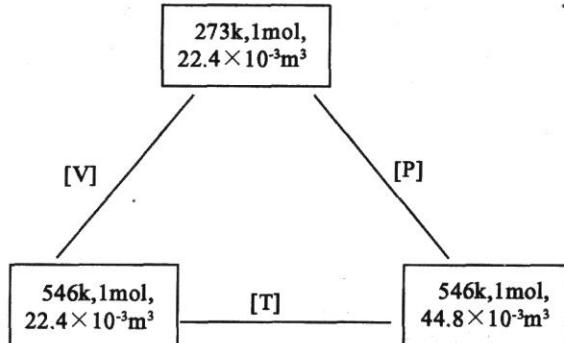


图 2-7

$$W = -p_e \Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q + W = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (546 - 273) \text{ K} = 3404.58 \text{ J.}$$

(2) 等温可逆膨胀过程

$$\Delta U = 0 \quad W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{44.8}{22.4} \times 546 \text{ K} = -3146.50 \text{ J}$$

$$Q = -W = 3146.50 \text{ J.}$$

(3) 等压过程

$$W = -p_e \cdot \Delta V$$

$$= -\frac{nRT}{V_1} (V_1 - V_2)$$

$$= -\frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \times (22.4 - 44.8) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 2269.72 \text{ J}$$

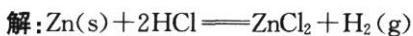
$$Q_p = \Delta H = \int_{T_2}^{T_1} n C_{p,m} dT$$

$$= n \left( \frac{3}{2} R + R \right) \times (273 \text{ K} - 546 \text{ K})$$

$$= \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (-273) \text{ K} \times 1 \text{ mol} = -5674.31 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = (-5674.31 + 2269.72) \text{ J} = -3404.59 \text{ J.}$$

4. 在 291 K 和 100 kPa 下, 1 mol Zn(s) 溶于足量稀盐酸中, 置换出 1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ , 并放热 152 kJ. 若以 Zn 和盐酸为系统, 求该反应所做的功及系统热力学能的变化.



在 291 K, 100 kPa 的条件下发生以上反应, 产生 H<sub>2</sub>(g)

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e V_{H_2} = -p_e \frac{nRT}{p} = -nRT (p_e = p = 100 \text{ kPa}) = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 291 \text{ K} = -2419.37 \text{ J}$$

该反应为放热反应,  $Q < 0$ ,  $Q = -152 \times 10^3 \text{ J}$

$$\Delta U = Q + W = -(152 \times 10^3 + 2419.37) \text{ J} = -154.42 \times 10^3 \text{ J}$$

5. 在 298 K 时, 有 2 mol N<sub>2</sub>(g), 始态体积为 15 dm<sup>3</sup>, 保持温度不变, 经下列三个过程膨胀到终态体积为 50 dm<sup>3</sup>, 计算各过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $W$  和  $Q$  的值。设气体为理想气体。

(1) 自由膨胀;

(2) 反抗恒定外压 100 kPa 膨胀;

(3) 可逆膨胀。

解:(1) 自由膨胀过程为等焓过程  $\Delta H = 0$

由于  $p_e = 0$   $W = -p_e \Delta V = 0$

同理,  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$  可推出  $\Delta U = 0$

又根据  $\Delta U = Q + W$  可知  $Q = 0$ .

(2) 反抗恒定外压膨胀

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -100 \times 10^3 \text{ Pa} (50 - 15) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -3500 \text{ J}$$

因为理想气体的  $U$  和  $H$  都只是温度的函数, 等温下  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $Q = -W = 3500 \text{ J}$ .

(3) 等温可逆膨胀

$$W = - \int p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{50}{15} = -5965.86 \text{ J}$$

$\Delta U = Q + W$ , 等温过程  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$

$$Q = -W = 5965.86 \text{ J}$$

6. 在水的正常沸点(373.15 K, 101.325 kPa), 有 1 mol H<sub>2</sub>O(l) 变为同温、同压的 H<sub>2</sub>O(g), 已知水的摩尔汽化焓变值为  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 请计算该变化的  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  的值各为多少。

解: 相变在 373.15 K, 101.325 kPa 等温等压下进行,

$$\Delta H = Q_p = n \Delta_{\text{vap}} H_m = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 40.69 \text{ kJ}$$

$$W = -p(V_g - V_e) = -nRT = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} = -3.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (40.69 - 3.1) \text{ kJ} = 37.59 \text{ kJ}$$

7. 理想气体等温可逆膨胀, 体积从  $V_1$  膨胀大到  $10V_1$ , 对外作了 41.85 kJ 的功, 系统的起始压力为 202.65 kPa。

(1) 求始态体积  $V_1$ ;

(2) 若气体的量为 2 mol, 试求系统的温度。

解:(1) 等温可逆过程

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

理想气体状态方程  $pV = nRT$

$$\text{两式联合求解 } pV_1 = -\frac{W}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$V_1 = -\frac{W}{p \ln \frac{V_2}{V_1}} = -\frac{41.85 \times 10^3 \text{ J}}{202.65 \times 10^3 \text{ Pa} \ln \frac{10V_1}{V_1}} = 0.089 \text{ m}^3$$

(2) 同理根据等温可逆过程中  $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\text{可得 } T = -\frac{W}{nR \ln \frac{V_2}{V_1}} = -\frac{41.85 \times 10^3 \text{ J}}{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{10V_1}{V_1}} = 1093.05 \text{ K.}$$

8. 在 100 kPa 及 423 K 时, 将 1 mol NH<sub>3</sub>(g) 等温压缩到体积等于 10 dm<sup>3</sup>, 求最少需做多少功?

(1) 假定是理想气体;

(2) 假定符合 van der Waals 方程式. 已知 van der Waals 常数  $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解:(1) 假定为理想气体, 那么气体在等温可逆压缩中做功最小

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{35 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 4405.74 \text{ J}$$

$$\text{可根据理想气体状态方程 } V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 35 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

代入上式方可求解.

(2) 假定符合 van der Waals 方程, 方程整理后, 可得

$$V_m^3 - V_m^2 \left( b + \frac{RT}{p} \right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

代入数据

$$V_m^3 - 3.472 \times 10^{-2} V_m^2 + 4.17 \times 10^{-6} V_m - 1.547 \times 10^{-10} = 0$$

解三次方程后得  $V_m = 35 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2-nb}{V_1-nb} - an^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{35 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \times 1^2 \times \left( \frac{1}{0.01 \text{ m}^3} - \frac{1}{0.35 \text{ m}^3} \right)$$

$$= 4385.21 \text{ J.}$$

9. 已知在 373 K 和 100 kPa 压力时, 1 kg H<sub>2</sub>O(l) 的体积为 1.043 dm<sup>3</sup>, 1 kg H<sub>2</sub>O(g) 的体积为 1677 dm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O(l) 的摩尔汽化焓变值  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 当 1 mol H<sub>2</sub>O(l) 在 373 K 和外压为 100 kPa 时完全蒸发成 H<sub>2</sub>O(g), 试求:

(1) 蒸发过程中系统对环境所做的功;

(2) 假定液态水的体积可忽略不计, 试求蒸发过程中系统对环境所做的功, 并计算所得结果的相对误差;

(3) 假定把蒸汽看作理想气体, 且略去液态水的体积, 求系统所做的功;

(4) 求(1)中变化的  $\Delta_{\text{vap}} U_m$  和  $\Delta_{\text{vap}} H_m$ ;

(5) 解释何故蒸发的焓变大于系统所作的功.

解:(1) 蒸发过程中系统对环境做功

$$W = -p_e(V_g - V_l)$$

$$= -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times (1677 \times 10^{-3} - 1.043 \times 10^{-3}) \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times (18.0 \times 10^{-3}) \text{ kg} = -3016.72 \text{ J.}$$

(2)假设水的体积可忽略,则  $V_l=0$

$$W = -p_e V_g = -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1677 \times 10^{-3} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} = -3018.60 \text{ J}$$

$$\frac{(-3018.6 + 3016.72) \text{ J}}{-3016.72 \text{ J}} \times 100\% = 0.062\%.$$

(3)把水蒸气看作理想气体,则可使用理想气体状态方程  $pV=nRT$

且忽略液态水的体积,则  $V_l=0$

$$W = -p_e V_g = -nRT$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} = -3101.12 \text{ J}$$

$$(4) Q_{p,m} = \Delta_{\text{vap}} H_m = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} U_m = \frac{Q+W}{n} = \frac{40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} \times 10^3 + (-3016.72) \text{ J}}{1 \text{ mol}}$$

$$= 37.67 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(5)在蒸发过程中,用于系统对环境做膨胀功的部分很少,吸收的大部分热量用于提高系统的热力学能.

10. 1 mol 单原子理想气体,从始态:273 K,200 kPa,到终态 323 K,100 kPa,通过两个途径:

(1)先等压加热至 323 K,再等温可逆膨胀至 100 kPa;

(2)先等温可逆膨胀至 100 kPa,再等压加热至 323 K.

请分别计算两个途径的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  和  $\Delta H$ ,试比较两种结果有何不同,说明为什么.

解:(1)因为单原子理想气体  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ,  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$  过程如图 2-8.

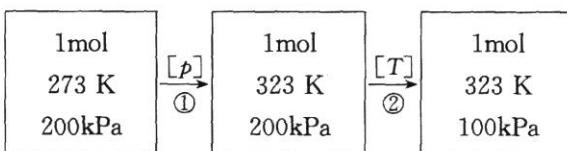


图 2-8

①等压升温

$$W_1 = -p_e(V_2 - V_1) = -p \left( \frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right)$$

$$= -nR(T_2 - T_1) = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (323 - 273) \text{ K} = -415.7 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = Q_{p,1} = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (323 - 273) \text{ K} = 1039.257 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 623.55 \text{ J}$$

②等温可逆

$$W_2 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 323 \text{ K} \times \ln \frac{200}{100} = -1861.39 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = 0, \Delta H_2 = 0,$$

$$Q_2 = -W_2 = 1861.39 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = -2277.09 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 2900.64 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 623.55 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 1039.257 \text{ J}$$

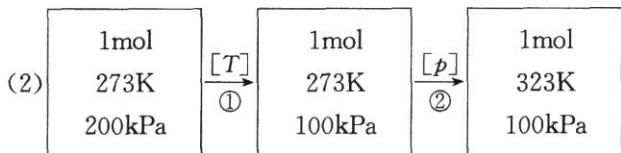


图 2-9

①等温可逆

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -1\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K} \times \ln \frac{200}{100} = -1573.25\text{J}$$

$$\Delta U_1 = 0, \Delta H_1 = 0$$

$$Q_1 = -W_1 = 1573.25\text{J}.$$

②等压升温

$$W_2 = -p_e(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) = -1\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (323 - 273)\text{K} = -415.7\text{J}$$

$$\Delta H_2 = Q_{p_2} = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

$$= 1\text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (323 - 273)\text{K} = 1039.25\text{J}$$

$$\Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = 1\text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 623.55\text{J}$$

$$W = W_1 + W_2 = -1988.95\text{J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 2612.5\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 623.55\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 1039.25\text{J}.$$

比较两种结果,  $\Delta U$  和  $\Delta H$  值相同, 而  $Q$  和  $W$  值不同. 说明  $Q$  和  $W$  不是状态函数, 它们的数值与所经过的途径和过程有关. 而  $\Delta U$  和  $\Delta H$ , 是状态函数, 无论经过何种途径, 只要最终状态相同,  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的数值必相等.

11. 273 K, 压力为  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  时,  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积为  $2.0 \text{ dm}^3$ , 在外压为  $100 \text{ kPa}$  压力下等温膨胀, 直到  $\text{N}_2(\text{g})$  的压力也等于  $100 \text{ kPa}$  为止. 求过程中的  $W, \Delta U, \Delta H$  和  $Q$ . 假定气体是理想气体.

解: 该过程为恒定外压等温膨胀

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

$$W = -p_e(V_2 - V_1)$$

$$= -p_e \left( \frac{p_1 V_1}{p_2} - V_1 \right) \quad (\text{理想气体状态方程 } pV = nRT)$$

$$= -100 \times 10^3 \text{ kPa} \left( \frac{\frac{5 \times 10^5 \text{ Pa}}{10^5 \text{ Pa}} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{10^5 \text{ Pa}} - 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \right) = -800\text{J}$$

$$Q = -W = 800\text{J}.$$

12. 0.02 kg 乙醇在其沸点时蒸发为气体. 已知蒸发热为  $858 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 蒸气的比容为  $0.607 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . 试求过程的  $\Delta U, \Delta H, W$  和  $Q$  (计算时略去液体的体积).

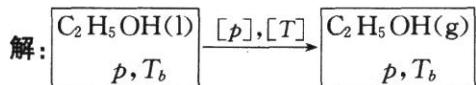


图 2-10

此蒸发过程为等温等压可逆过程

$$\Delta H = Q_p = 0.02 \text{ kg} \times 858 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 17.16 \text{ kJ}$$

$$W = -p_e(V_g - V_l)$$

$$= -p_e V_g \text{ (忽略液体的体积)}$$

$$= -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.02 \text{ kg} \times 0.607 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = -1214 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 17.16 \times 10^3 + (-1214 \text{ J}) = 15946 \text{ J}$$

13. 373 K、压力为 100 kPa 时, 1.0 g H<sub>2</sub>O(l) 经下列不同的过程变为 373 K、100 kPa 的 H<sub>2</sub>O(g), 请分别求出各个过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $W$  和  $Q$  值。

(1) 在 373 K、100 kPa 压力下 H<sub>2</sub>O(l) 变成同温、同压的汽;

(2) 先在 373 K, 外压为 50 kPa 下变为汽, 然后加压成 373 K、100 kPa 的汽;

(3) 把这个 H<sub>2</sub>O(l) 突然放进恒温 373 K 的真空箱中, 控制容积使终态压力为 100 kPa 的汽。已知水的汽化热为 2259 kJ · kg<sup>-1</sup>。

解:(1) 水在同温同压的条件下蒸发

$$\Delta H = Q_p = 1 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.26 \text{ kJ}$$

$$W = -pV_g \text{ (忽略液体体积)}$$

$$= -nRT$$

$$= -\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}}{18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} = -172 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 2.26 \times 10^3 \text{ J} + (-172 \text{ J}) = 2088 \text{ J}$$

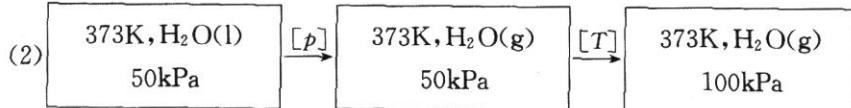


图 2-11

$$[p] \quad \Delta H_1 = Q_{p_1} = 1 \times 10^{-3} \times 2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.26 \text{ kJ}$$

$$W_1 = -pV_g = -nRT = -172 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 2088 \text{ J}$$

$$[T] \quad \Delta U_2 = 0, \Delta H_2 = 0, W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}}{18 \times 10^{-3} \text{ kg}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} \times \ln \frac{50}{100}$$

$$= 119 \text{ J}$$

$$Q_2 = -W_2 = -119 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = -53 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 2141 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 2088 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 2.26 \times 10^3 \text{ J}$$

(3) 在真空箱中,  $p_e = 0$ , 故  $W = 0$

由  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  为状态函数, 即只要最终状态相同, 则数值相等

$$\Delta H = 2.26 \times 10^3 \text{ J}, \Delta U = Q + W = Q = 2088 \text{ J}$$

14. 1 mol 单原子理想气体, 始态为 200 kPa、11.2 dm<sup>3</sup>, 经  $pT = \text{常数}$  的可逆过程(即过程中  $pT = \text{常数}$ ),

压缩到终态为 400 kPa, 已知气体的  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ , 试求

(1) 终态的体积和温度；

(2)  $\Delta U$  和  $\Delta H$ ；

(3) 所做的功。

解：(1) 根据  $pT = \text{常数}$ , 则  $p_1 T_1 = p_2 T_2$

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = \frac{p_1 \frac{p_1 V_1}{nR}}{p_2} = \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 11.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ kPa}} = 134.7 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 134.7 \text{ K}}{400 \times 10^3 \text{ Pa}} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

(2) 单原子理想气体  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ,  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ .

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1) \\ &= 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (134.7 - 269.4) \text{ K} = -1679.84 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1) \\ &= 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (134.7 - 269.4) \text{ K} = -2799.74 \text{ J}.\end{aligned}$$

(3) 由  $\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases}$  两式可推出  $V = \frac{nRT}{C}$

$$\begin{aligned}W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} \cdot \frac{2nRT}{C} dT = -2nR(T_2 - T_1) \\ &= -2 \times 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (134.7 - 269.4) \text{ K} = 2239.79 \text{ J}.\end{aligned}$$

15. 设有压力为 100 kPa、温度为 293 K 的理想气体  $3.0 \text{ dm}^3$ , 在等压下加热, 直到最后的温度为 353 K 为止。计算过程中  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $Q$ . 已知该气体的等压摩尔热容为:  $C_{p,m} = (27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解: 该过程为等压升温过程

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \\ C_{p,m} &= (27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H &= n[27.28(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2)] \\ &= 0.123 \times [27.28 \times (353 - 293) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3} \times (353^2 - 293^2)] = 209.1 \text{ J}\end{aligned}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 0.123 \text{ mol}$$

$$\text{理想气体等压过程 } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 353 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times (3.6 - 3) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -60 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 209.1 \text{ J} - 60 \text{ J} = 149.1 \text{ J}.$$

16. 在 1200 K、100 kPa 压力下, 有 1 mol  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  完全分解为  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 吸热 180 kJ. 计算过程的  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $Q$ . 设气体为理想气体.

解:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  由化学方程式可知 1mol  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解可生成 1mol  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 计算过程中忽略  $\text{CaCO}_3(\text{s}), \text{CaO}(\text{s})$  的体积.

$$W = -p_e V_g = -nRT = -1\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200\text{K} = -9976.8\text{J}$$

$$Q = 180 \times 10^3 \text{J} = \Delta H$$

$$\Delta U = Q + W = 180 \times 10^3 \text{J} + (-9976.8)\text{J} = 170 \times 10^3 \text{kJ.}$$

17. 证明:  $(\frac{\partial U}{\partial T})_p = C_p - p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ , 并证明对于理想气体有  $(\frac{\partial H}{\partial V})_T = 0, (\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = 0$ .

证明:(1) 已知  $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$

$$U = H - pV$$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p - (\frac{\partial(pV)}{\partial T})_p$$

$$\text{理想气体 } C_p \text{ 仅是温度函数 } C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$$

$$\text{同时, } (\frac{\partial(pV)}{\partial T})_p = p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$$\text{故 } (\frac{\partial U}{\partial T})_p = C_p - p(\frac{\partial V}{\partial T})_p \text{ 成立.}$$

$$(2) dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial H}{\partial V})_T dV$$

$$\text{理想气体等温过程 } \Delta H = 0, \Delta T = 0, \text{ 故 } dH = 0, dT = 0 \text{ 故 } (\frac{\partial H}{\partial V})_T dV = 0$$

$$\text{等温膨胀或等温压缩, } dV \neq 0 \text{ 所以 } (\frac{\partial H}{\partial V})_T = 0 \text{ 成立.}$$

$$(3) dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

$$\text{理想气体等温过程 } \Delta U = 0, \Delta T = 0, \text{ 同理 } dU = 0, dT = 0$$

$$\text{由(2)可知 } dV \neq 0 \text{ 所以 } (\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0 \text{ 成立.}$$

$$\text{由于 } C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \text{ 故, } (\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = \left[ \frac{\partial}{\partial V} (\frac{\partial U}{\partial T})_V \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\frac{\partial U}{\partial V})_T \right]_V = 0.$$

$$18. \text{ 证明: } (\frac{\partial U}{\partial V})_p = C_p (\frac{\partial T}{\partial V})_p - p$$

$$C_p - C_V = -(\frac{\partial p}{\partial T})_V \left[ (\frac{\partial H}{\partial p})_T - V \right]$$

证明:(1)  $U = U(p, V)$

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial p})_V dp + (\frac{\partial U}{\partial V})_p dV$$

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$= (\frac{\partial U}{\partial p})_V dp + (\frac{\partial U}{\partial V})_p dV + pdV + Vdp$$

$$\text{等压过程 } dH = (\frac{\partial U}{\partial V})_p dV + pdV \text{ 两边同除以 } dT$$

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial V})_p (\frac{\partial U}{\partial T})_p + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

提取相同的 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ ; 又因为 $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$

所以 $C_p = (\frac{\partial V}{\partial T})_p \left[ (\frac{\partial U}{\partial V})_p + p \right]$  所以 $(\frac{\partial U}{\partial T})_p = C_p - p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$  成立.

$$(2) H = H[T, p] \quad dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial H}{\partial p})_T dp$$

同上题, 可知 $dH = dU + pdv + Vdp = dU + Vdp$  (等体积过程)

联立等式, 两边同除以 $dT$

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_p + (\frac{\partial H}{\partial p})_T (\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + V(\frac{\partial p}{\partial T})_V$$

又由于 $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$ ,  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$  代入上式, 整理后得

$$C_p - C_V = -(\frac{\partial p}{\partial T})_V \left[ (\frac{\partial H}{\partial p})_T - V \right]$$
 故, 证明完毕.

19. 在标准压力下, 把一个极小的冰块投入 $0.1 \text{ kg}$ 、 $268 \text{ K}$  的水中, 结果使系统的温度变为 $273 \text{ K}$ , 并有一定数量的水凝结成冰. 由于过程进行得很快, 可以看作是绝热的. 已知冰的溶解热为 $333.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 在 $268 \sim 273 \text{ K}$  之间水的比热为 $4.21 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

(1) 写出系统物态的变化, 并求出 $\Delta H$ ;

(2) 求析出冰的质量.

解: (1) 在 $p^{\circ}$  的条件下, 此过程为绝热等压过程故 $\Delta H = Q_p = 0$ .

(2) 设析出冰为 $x \text{ kg}$ , 那么水为 $(0.1-x) \text{ kg}$ , 如图 2-12.

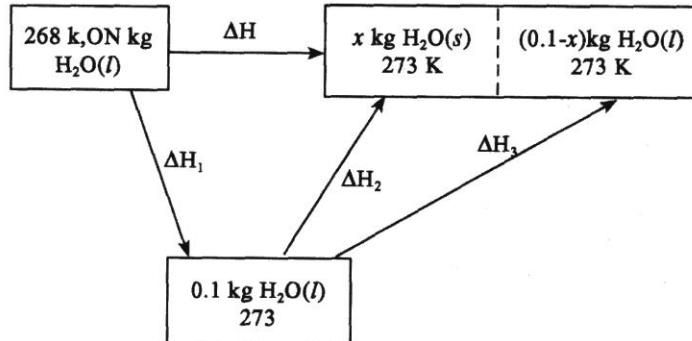


图 2-12

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{同种物质同温同压下变化 } \Delta H_3 = 0, \text{ 故 } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$0.1 \text{ kg} \times 4.21 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times (273 - 268) \text{ K} + (-333.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) \times \text{kg} = 0$$

$$x = 6.31 \text{ kg}$$

20. 1 mol N<sub>2</sub>(g), 在 298 K 和 100 kPa 压力下, 经可逆绝热过程压缩到 5 dm<sup>3</sup>. 试计算(设气体为理想气体):

(1) N<sub>2</sub>(g) 的最后温度;

(2) N<sub>2</sub>(g) 的最后压力;

(3) 需做多少功.

$$\text{解: (1) } 1\text{mol N}_2 \text{ 为双原子分子 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

1mol 气体为理想气体, 符合理想气体状态方程

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.02448 \text{ m}^3$$

理想气体绝热可逆过程中的过程方程式:  $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$

$$T_1 V_1^{1.4-1} = T_2 V_2^{1.4-1}$$

$$298 \text{ K} \times (0.02448)^{0.4} = T_2 (0.005)^{0.4}$$

$$T_2 = 562.5 \text{ K.}$$

$$(2) \text{ 同理, } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$100 \times 10^3 \text{ Pa} \times (0.02448)^{1.4} = p_2 \times (0.005)^{1.4}$$

$$p_2 = 924 \times 10^3 \text{ kPa.}$$

(3) 理想气体绝热可逆过程中的功:

$$\begin{aligned} W &= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \\ &= n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 1\text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (562.5 - 298) \text{ K} = 5497.63 \text{ J.} \end{aligned}$$

**21.** 理想气体经可逆多方过程膨胀, 过程方程式为  $pV^n = C$ , 式中  $C, n$  均为常数,  $n > 1$ .

(1) 若  $n=2$ , 1 mol 气体从  $V_1$  膨胀大到  $V_2$ , 温度由  $T_1=573 \text{ K}$  到  $T_2=473 \text{ K}$ , 求过程的功  $W$ ;

(2) 如果气体的  $C_{V,m}=20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求过程的  $Q, \Delta U$  和  $\Delta H$ .

$$\text{解: (1) 过程方程式 } pV^n = C, n=2, p = \frac{C}{V^2}$$

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = C \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{p_2 V_2^2 - p_1 V_1^2}{V_2 - V_1} = p_2 V_2 - p_1 V_1 = nRT_2 - nRT_1 = nR(T_2 - T_1) = 1\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (473 - 573) \text{ K} = -831.4 \text{ J} \end{aligned}$$

$$(2) \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 1\text{mol} \times 20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (473 - 573) \text{ K} = -2090 \text{ J}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = (20.9 + 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 29.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1) \\ &= 1\text{mol} \times 29.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (473 - 573) \text{ K} = -2921 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{热力学第一定律})$$

$$Q = \Delta U - W = -2090 \text{ J} - (-831.4 \text{ J}) = -1258.6 \text{ J.}$$

**22.** 在 298 K 时, 有一定量的单原子理想气体 ( $C_{V,m}=1.5R$ ), 从始态 2000 kPa 及 20 dm<sup>3</sup> 经下列不同过程, 膨胀到终态压力为 100 kPa, 求各过程的  $\Delta U, \Delta H, Q$  及  $W$ .

(1) 等温可逆膨胀;

(2) 绝热可逆膨胀;

(3) 以  $\delta=1.3$  的多方过程可逆膨胀.

试在  $p-V$  图上画出三种膨胀功的示意图, 并比较三种功的大小.

$$\text{解: 单原子理想气体, } C_{V,m} = \frac{3}{2}R, C_{p,m} = \frac{5}{2}R, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{5}{3}$$

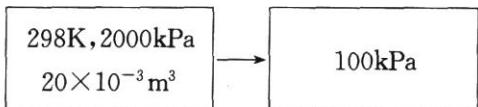


图 2-13

$$\text{理想气体状态方程 } n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{2000 \times 10^3 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 16.14 \text{ mol}$$

(1) 等温可逆膨胀  $\Delta U=0, \Delta H=0$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{理想气体状态方程 } p_1 V_1 = p_2 V_2)$$

$$= -16.14 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \frac{2000 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = -119.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad Q = -W = 119.79 \text{ kJ}$$

(2) 绝热可逆膨胀  $Q=0$

$$\text{理想气体绝热可逆过程方程式 } p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$p_1^{(1-\frac{5}{3})} T_1^{\frac{5}{3}} = p_2^{(1-\frac{5}{3})} T_2^{\frac{5}{3}}$$

$$(2000)^{-\frac{2}{3}} (298)^{\frac{5}{3}} = (100)^{-\frac{2}{3}} T_2^{\frac{5}{3}}$$

$$T_2 = 89.91 \text{ K}$$

$$\text{理气绝热过程中 } W = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$= 16.14 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (89.91 - 298) \text{ K} = -41.88 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = W = -41.88 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 16.14 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (89.91 - 298) \text{ K} = -69.81 \times 10^3 \text{ J}$$

(3) 多方可逆过程与绝热可逆过程方程式相似

$$\text{故, } p_1^{1-\delta} T_1^\delta = p_2^{1-\delta} T_2^\delta$$

$$(2000)^{-0.3} (298)^{1.3} = (100)^{-0.3} T_2^{1.3}$$

$$T_2 = 149.27 \text{ K}$$

$$W = \frac{nR}{\delta-1} (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{16.14 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{1.3-1} (149.27 - 298) \text{ K}$$

$$= -66.53 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 16.14 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (149.27 - 298) \text{ K} = -29.94 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 16.14 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (149.27 - 298) \text{ K} = -49.89 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{热力学第一定律})$$

$$Q = \Delta U - W = -29.94 \text{ kJ} - (-66.53 \text{ kJ}) = 36.59 \text{ kJ}$$

$$(4) \text{ 等温可逆膨胀 } p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ 求出 } V_2 = 0.4 \text{ m}^3$$

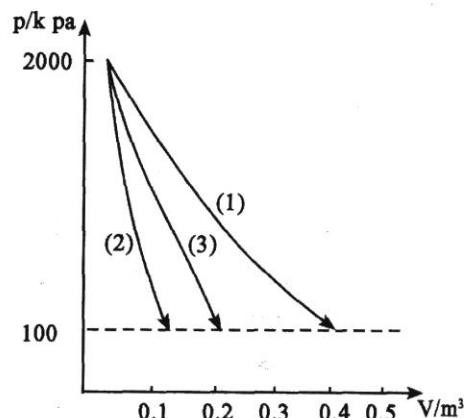


图 2-14

绝热可逆膨胀  $p_1 V_1^{\frac{5}{3}} = p_2 V_2^{\frac{5}{3}}$  求出  $V_2 = 0.12 m^3$

多方过程可逆膨胀  $p_1 V_1^{1.3} = p_2 V_2^{1.3}$  求出  $V_2 = 0.2$

通过题(1)~(3)的计算,可知  $W_{\text{等温}} > W_{\text{多方}} > W_{\text{绝热}}$ ,如图 2-14.

**23. 1 mol 单原子理想气体从始态 298 K, 200 kPa, 经下列途径使体积加倍,试计算每种途径的终态压力及各过程的 Q, W 及  $\Delta U$  的值,画出  $p-V$  示意图,并把  $\Delta U$  和 W 的值按大小次序排列.**

(1) 等温可逆膨胀;

(2) 绝热可逆膨胀;

(3) 沿着  $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_m / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$  的途径可逆变化.

解: 1 mol 单原子理想气体  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ,  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ,  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$

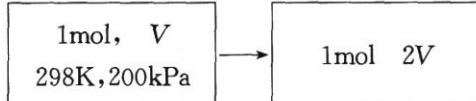


图 2-15

(1) 等温可逆膨胀  $\Delta U = 0$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{2V}{V} = -1717.32 \text{ J}$$

$$Q = -W = 1717.32 \text{ J}.$$

(2) 绝热可逆膨胀  $Q = 0$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \text{ 故 } p_2 = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 200 \times 10^3 \text{ Pa} \left( \frac{V}{2V} \right)^{\frac{5}{3}} = 63.00 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{p_2 \times 2V_1}{nR} = \frac{p_2 \times 2 \times \frac{nRT_1}{p_1}}{nR} = 187.7 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1) \\ &= 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (187.7 - 298) \text{ K} = -1375.55 \text{ J}. \end{aligned}$$

$$(3) V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{200 \times 10^3 \text{ Pa}} = 12.39 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 2V_1 = 24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_m / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b \text{ 代入数值,求解 } b \text{ 值 } 200 \times 10^3 = 1.0 \times 10^4 \times 12.39 + b$$

$$b = 76100$$

$$p_2 = 1 \times 10^4 \times V_2 + b = 1 \times 10^4 \times 24.78 + 76100 = 323900 \text{ (Pa)}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{323900 \text{ Pa} \times 24.78 \times 10^{-3}}{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 965.4 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} (1.0 \times 10^4 V_m + b) dV \\ &= - \left[ \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^4 \times (V_2^2 - V_1^2) + 76100 \times (V_2 - V_1) \right] = -3245.56 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$= 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (965.4 - 298) \text{ K} = 8323.15 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = \Delta U - W = 11.57 \times 10^3 \text{ J}$$

(4) 比较可得  $W_3 > W_1 > W_2$ ,  $p$  随  $T$  变大而变大  $p_3 > p_1 > p_2$ , 热力学能变化  $\Delta U_3 > \Delta U_1 > \Delta U_2$ , 如图 2-16.

**24.** 某一热机的低温热源为 313 K, 若高温热源分别为:

(1) 373 K(在大气压力下水的沸点);

(2) 538 K(是压力为  $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  下水的沸点).

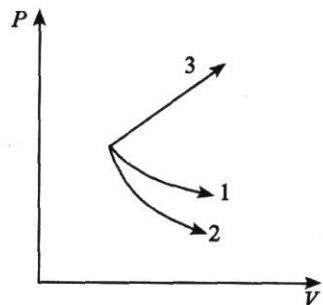
试分别计算热机的理论转换系数.

$$\text{解: (1) 热机效率 } \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{373 \text{ K} - 313 \text{ K}}{373 \text{ K}} = 16.08\%.$$

$$\text{解: (2) 热机效率 } \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{538 \text{ K} - 313 \text{ K}}{538 \text{ K}} = 41.82\%.$$

**25.** 某电冰箱内的温度为 273 K, 室温为 298 K, 今欲使 1 kg 273 K 的水变成冰, 问最少需做多少功? 已知 273 K 时冰的融化热为  $335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

图 2-16



**26.** 有如下反应, 设都在 298 K 和大气压力下进行, 请比较各个反应的  $\Delta U$  与  $\Delta H$  的大小, 并说明这差别主要是什么因素造成的.

(1)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (蔗糖)完全燃烧;

(2)  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ (萘, s)完全氧化为苯二甲酸  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}_2)$ (s);

(3) 乙醇的完全燃烧;

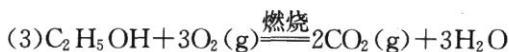
(4)  $\text{PbS}$ (s)完全氧化为  $\text{PbO}$ (s)和  $\text{SO}_2$ (g).

**解:** 反应条件为 298 K,  $100 \times 10^3 \text{ Pa}$  压力下进行  $\Delta_r H_m(T) = \Delta_r U_m(T) + \Delta n RT$



$$\Delta n = 12 - 12 = 0 \quad \Delta H = \Delta U.$$

$$(2) \Delta n < 0 \quad \Delta H < \Delta U.$$



$$\Delta n < 0 \quad \Delta H < \Delta U.$$



$$\Delta n < 0 \quad \Delta H < \Delta U$$

差别的主要因素在于反应前后气体的物质的量差  $\Delta n = n_{\text{反应后}} - n_{\text{反应前}}$

当  $\Delta n < 0$  时,  $\Delta H < \Delta U$

当  $\Delta n > 0$  时,  $\Delta H > \Delta U$ .

**27.** 0.500 g 正庚烷放在弹形热量计中, 燃烧后温度升高 2.94 K. 若热量计本身及其附件的热容量为 8.177  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算 298 K 时正庚烷的摩尔燃烧焓(量热计的平均温度为 298 K).



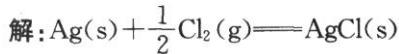
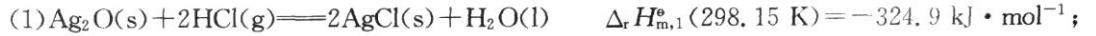
正庚烷燃烧放热反应  $\Delta U = Q_v = -8.177 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -24.04 \text{ kJ}$

$$\Delta_c U_m = \frac{\Delta U}{n} = \frac{-24.04 \text{ kJ}}{\frac{0.5 \times 10^{-3} \text{ kg}}{100.2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = -4817.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正庚烷摩尔燃烧焓

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m(C_7H_{16}, 298K, p^\circ) &= \Delta_c U_m + \Delta n RT \\ &= -4817.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (7-11) \times 8.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 10^{-3} \times 298 \text{ K} = -4827.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

28. 根据下列反应在 298.15 K 时的焓变值, 计算  $\text{AgCl}(s)$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^o(\text{AgCl}, s, 298.15 \text{ K})$ .



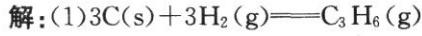
经(1)  $\times \frac{1}{2}$  + (2)  $\times \frac{1}{2}$  + (3) - (4)  $\times \frac{1}{2}$  这个计算过程方可得到

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^o(\text{AgCl}, s, 298.15 \text{ K}) &= \frac{1}{2} \Delta_r H_{m,1}^o(298.15 \text{ K}) + \frac{1}{2} \Delta_r H_{m,2}^o(298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_{m,3}^o - \frac{1}{2} \times \Delta_r H_{m,4}^o \\ &= \left[ \frac{1}{2} \times (-324.9) + \frac{1}{2} \times (-30.57) + (-92.31) - \frac{1}{2} \times (-285.84) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -127.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

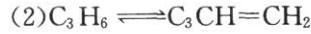
29. 在 298.15 K 及 100 kPa 压力时, 设环丙烷、石墨及氢气的燃烧焓  $\Delta_c H_m^o(298.15 \text{ K})$  分别为  $-2092 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 若已知丙烯  $\text{C}_3\text{H}_6(g)$  的标准摩尔生成焓为  $\Delta_f H_m^o(298.15 \text{ K}) = 20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求:

(1) 环丙烷的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^o(298.15 \text{ K})$ ;

(2) 环丙烷异构化变为丙烯的摩尔反应焓变值  $\Delta_r H_m^o(298.15 \text{ K})$ .

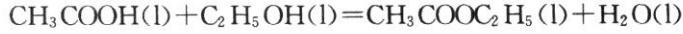


$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^o(\text{C}_3\text{H}_6, 298.15 \text{ K}) &= - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^o(B) \\ &= -[\Delta_c H_m^o(\text{C}_3\text{H}_6(g), 298.15 \text{ K}) - 3\Delta_c H_m^o(\text{C}(s), 298.15 \text{ K}) - 3\Delta_c H_m^o(\text{H}_2(g), 298.15 \text{ K})] \\ &= -[-2092 - 3 \times (-393.8) - 3 \times (-285.84)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^o &= \Delta_f H_m^o(\text{C}_3\text{CH}=\text{CH}_2, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^o(\text{C}_3\text{H}_6, 298.15 \text{ K}) \\ &= 20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 53.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -32.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

30. 根据以下数据, 计算乙酸乙酯的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^o(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, l, 298.15 \text{ K})$



$$\Delta_r H_m^o(298.15 \text{ K}) = -9.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

乙酸和乙醇的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^o(298.15 \text{ K})$  分别为:  $-874.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-1366 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2(g), \text{H}_2\text{O}(l)$  的标准摩尔生成焓分别为:  $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

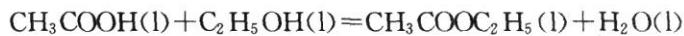
解: 先求出  $\text{CH}_3\text{COOH}(l)$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$  的标准摩尔生成焓.



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) &= - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\circ(B) \\ &= -(2 \times \Delta_c H_m^\circ(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta_c H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})) \\ &= -[2 \times (-393.51) + 2 \times (-285.83) - (-874.54)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 484.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\circ \\ &= -(2 \times \Delta_c H_m^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta_c H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})) \\ &= -[2 \times (-393.51) + 3 \times (-285.83) - (-1366)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 278.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

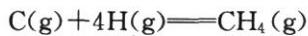


$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\circ \\ &= \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\end{aligned}$$

代入数据,求解

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = -9.20 + 484.14 + 278.51 - (-285.83) = 1039.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

31. 请计算 298 K 和标准压力下,如下反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ ,这个数值的 1/4 称为 C—H 键的“键焓”(平均值).



已知:石墨升华为碳原子的焓变估计为:  $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ = 711.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H(g)}$  的标准解离焓为  $431.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{CH}_4\text{(g)}$  的标准摩尔生成焓为  $\Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = -74.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: $\text{C(g)} + 4\text{H(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)}$

$$\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = \sum_B \epsilon(\text{反应物}) - \sum_B \epsilon(\text{生成物})$$

$$\textcircled{1} \text{C(石墨)} \rightleftharpoons \text{C(原子)} \quad \Delta_r H_{m,1}^\circ = 711.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\textcircled{2} \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H} \quad \Delta_r H_{m,2}^\circ = 431.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\textcircled{3} \text{C(s)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} \quad \Delta_r H_{m,3}^\circ = -74.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_{m,3}^\circ - \Delta_r H_{m,1}^\circ - 2 \times \Delta_r H_{m,2}^\circ \\ &= -74.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 711.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 431.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1649.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

根据题目中键焓的定义,可知

$$\frac{1}{4} \times (-1649.28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -412.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

32. 反应  $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$ , 在 298 K 和标准压力下的摩尔反应焓变为  $\Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试计算该反应在 800 K 时进行的摩尔反应焓变. 已知  $\text{H}_2\text{O(l)}$  在 373 K 和标准压力下的摩尔蒸发焓为  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(373 \text{ K}) = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

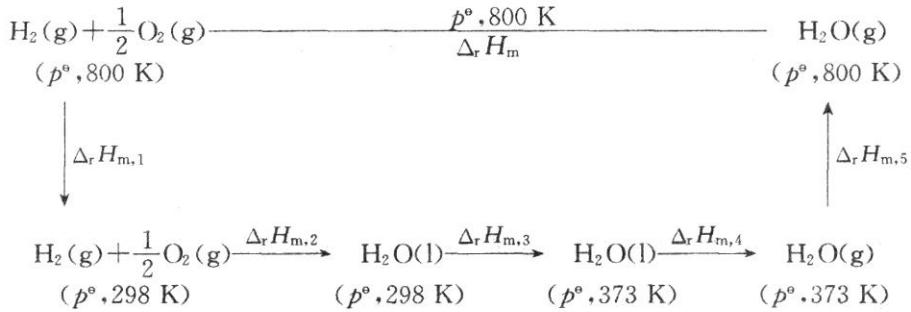
$$C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = 29.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + (8.36 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}) T$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) = 36.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + (8.45 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}) T$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + (10.7 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}) T$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解：



根据 Kirchhoff 定律

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_{m,1} &= \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}C_{p,m}(\text{O}_2)] dT \\
 &= 47.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (T_2 - T_1) - \frac{1}{2}(4.14 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1})(T_2^2 - T_1^2) \\
 &= -23419.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{m,2} = -285.84 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_{m,3} &= \int_{T_2}^{T_3} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O(l)}) dT \\
 &= 75.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (373 - 298) \text{ K} = 5644.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{m,4} = 40.65 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_{m,5} &= \int_{T_3}^{T_1} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O(g)}) dT \\
 &= 30.00 \times (800 - 373) + \frac{1}{2} \times 10.7 \times 10^{-3} (800^2 - 373^2) = 15531.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_{m,1} + \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3} + \Delta_r H_{m,4} + \Delta_r H_{m,5}$$

$$\text{代入数据, } \Delta_r H_m = -247.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

33. 某高压容器中含有未知气体, 可能是氮气或氩气. 今在 298 K 时, 取出一些样品, 从 5 dm<sup>3</sup> 绝热可逆膨胀到 6 dm<sup>3</sup>, 温度降低了 21 K, 试判断出容器中是何种气体? 设振动的贡献可忽略不计.

解: 根据绝热可逆过程方程式  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} &= \frac{T_2}{T_1} \\
 \left(\frac{6}{5}\right)^{\gamma-1} &= \frac{298 \text{ K}}{(298 - 21) \text{ K}}, \text{ 则 } \gamma = 1.4
 \end{aligned}$$

$$\text{理气单原子分子 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = 1.67$$

$$\text{理气双原子分子 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

故该未知气体为 N<sub>2</sub>(g).

34. 将 H<sub>2</sub>O 看作刚体非线性分子, 用经典理论来估计其气体的  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$  值.

- (1) 在温度不太高时, 忽略振动自由度项的贡献;
- (2) 在温度很高时, 将所有的振动贡献都考虑进去.

解:(1)  $\epsilon_m = L(\epsilon_t + \epsilon_v)$

$$= L \left( \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \right) \times 3 = 3RT$$

平动能和转动能相同,刚体无振动能.

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial \epsilon_m}{\partial T} \right)_V = 3R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 4R.$$

说明:经典理论中,刚体无振动能,只有平动能和转动能.每个分子的转动自由度和平动自由度均为3,

每自由度提供的能量为  $\frac{1}{2} kT$ .

$$(2) 较高温度时, C_{V,m} = \frac{1}{2} [3+3+(3n-3-3)\times 2]R$$

$$= \frac{1}{2} [3+3+(3\times 3-3-3)\times 2]R = 6R (n \text{ 为分子中原子的个数})$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7R.$$

35. 在环境温度为 298 K、压力为 100 kPa 的条件下,用乙炔与压缩空气混合,燃烧后用来切割金属,试粗略计算这种火焰可能达到的最高温度,设空气中氧的含量为 20%. 已知 298 K 时的热力学数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	37.1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	33.58
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.7	43.93
$\text{N}_2(\text{g})$	0	29.12

解:取 1mol  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  为标准  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

按理论量氧气完全燃烧,空气中  $n_{\text{O}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 4$

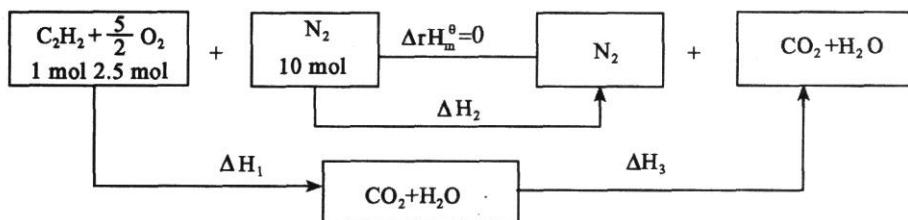


图 2-17

等压绝热过程  $\Delta H = 0$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$\Delta H_1 = \Delta_r H_{m,1}^\circ$$

$$= 1\text{mol} \times (2 \times (-393.51) + (-241.82) - 226.7) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1255.54 \text{kJ}$$

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 = [10\text{mol} \cdot C_{p,m} \text{N}_2 + 2\text{mol} \cdot C_{p,m} \text{CO}_2 + 1\text{mol} \cdot C_{p,m} \text{H}_2](T - 298) \text{K}$$

$$= (10 \times 29.12 + 2 \times 37.1 + 33.58)(T - 298)$$

$$= 398.98 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times (T - 298) \text{K} - \Delta H_1$$

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

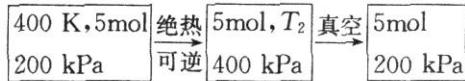
$$1255.54 \times 10^3 = 398.98 \times (T - 298)$$

$T = 3444.87 \text{K}$  这种火焰可能达到的最高温度为 3444.87K.

### 第三章 热力学第二定律

1. 有 5 mol 某双原子理想气体, 已知其  $C_{V,m} = 2.5 R$ , 从始态 400 K, 200 kPa, 经绝热可逆压缩至 400 kPa 后, 再真空膨胀至 200 kPa, 求整个过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$ .

解: 双原子理想气体  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ ,  $C_{p,m} = R + C_{V,m} = \frac{7}{2}R$   $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 1.4$



绝热可逆压缩  $Q_1 = 0$ ,  $\Delta S_1 = 0$

$$\Delta U_1 = W_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 5 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (487.61 - 400) \text{ K} = 9104.87 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 5 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (487.61 - 400) \text{ K} = 12746.82 \text{ J}$$

$$\text{绝热过程方程式 } p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = 487.61$$

真空膨胀  $\Delta U_2 = 0$ ,  $\Delta H_2 = 0$ ,  $W_2 = 0$ ,  $Q_2 = 0$  设计可逆膨胀计算  $\Delta S_2$ .

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} = (\frac{Q}{T})_R &= -\frac{W_{\max}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{400 \text{ kPa}}{200 \text{ kPa}} = 28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{sur}} = 0$  (真空膨胀, 系统不吸热)

$$W = W_1 + W_2 = 9104.87 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0$$

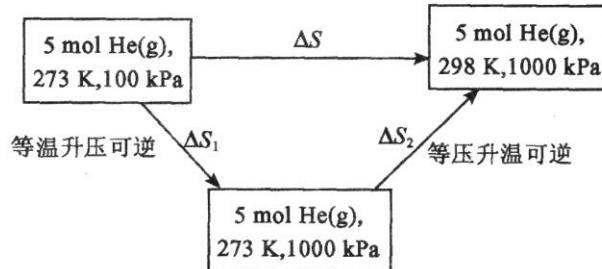
$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 9104.87 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 12746.82 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2. 有 5 mol He(g), 可看作理想气体, 已知其  $C_{V,m} = 1.5 R$ , 从始态 273 K, 100 kPa, 变到终态 298 K, 1000 kPa, 计算该过程的熵变.

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



等温升压可逆  $\Delta U = 0$   $Q = -W$

$$\Delta S_1 = (\frac{Q}{T})_R = -\frac{W_{\max}}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 5 \text{ mol} \times \ln \frac{100}{1000} = -95.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

等压升温可逆  $Q = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{298 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 9.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -86.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. 在绝热容器中, 将 0.10 kg、283 K 的水与 0.20 kg、313 K 的水混合, 求混合过程的熵变。设水的平均比热为  $4.184 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\text{解: } Q_1 = 0.1 \text{ kg} \times 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times (T - 283.2) \text{ K}$$

$$Q_2 = 0.2 \text{ kg} \times 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times (313.2 - T) \text{ K}$$

$$\text{在绝热容器中 } Q_1 + Q_2 = 0 \quad T = 303.2 \text{ K}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = 0.01 \text{ kg} \times 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times \ln \frac{303.2 \text{ K}}{283.2 \text{ K}} = 2.86 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{T_2}{T_1} \frac{C_p}{T} dT = 0.02 \text{ kg} \times 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times \ln \frac{303.2 \text{ K}}{313.2 \text{ K}} = -2.72 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4. 在 298 K 的等温情况下, 在一个中间有导热隔板分开的盒子中, 一边放 0.2 mol O<sub>2</sub>(g), 压力为 20 kPa, 另一边放 0.8 mol N<sub>2</sub>(g), 压力为 80 kPa。抽去隔板使两种气体混合, 试求

(1) 混合后, 盒子中的压力;

(2) 混合过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta S$  和  $\Delta G$ ;

(3) 如果假设在等温情况下, 使混合后的气体再可逆地回到始态, 计算该过程的  $Q$  和  $W$  的值。

解: (1) 理想气体状态方程

$$V_{\text{总}} = V_{O_2} + V_{N_2}$$

$$= \frac{n_{O_2} RT}{p_{O_2}} + \frac{n_{N_2} RT}{p_{N_2}}$$

$$= \frac{0.2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{20 \times 10^3 \text{ Pa}} + \frac{0.8 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{80 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$= 49.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$n_{\text{总}} = n_{O_2} + n_{N_2} = 0.2 \text{ mol} + 0.8 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} \cdot RT}{V_{\text{总}}} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{49.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 50 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

(2) 等温过程  $\Delta U = 0 \quad Q = -W$

$$\text{Dalton 分压定律 } p_{O_2}' = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} = 10 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$p_{N_2}' = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} = 40 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} W &= W_{O_2} + W_{N_2} = -n_{O_2} RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}'} - n_{N_2} RT \ln \frac{p_{N_2}}{p_{N_2}'} \\ &= -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} (0.2 \text{ mol} \times \ln \frac{20}{10} + 0.8 \text{ mol} \times \ln \frac{80}{40}) = -1717.32 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q = -W = 1717.32 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \int V dp = W = -1717.32 \text{ J}.$$

(3) 等温可逆  $\Delta U = 0, Q = -W$ , 要可逆回到始态, 故  $\Delta S' = -\Delta S = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$Q = T \cdot \Delta S' = 298 \text{ K} \times (-5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -1717.32 \text{ J}$$

$$W = -Q = 1717.32 \text{ J}.$$

5. 有一绝热箱子, 中间用绝热隔板把箱子的容积一分为二, 一边放 1 mol 300 K, 100 kPa 的单原子理想气体 Ar(g), 另一个放 2 mol 400 K, 200 kPa 的双原子理想气体 N<sub>2</sub>(g)。若把绝热隔板抽去, 让两种气体混合达平衡, 求混合过程的熵变。

$$=\frac{0.2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{20 \times 10^3 \text{ Pa}} + \frac{0.8 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{80 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$=49.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$n_{\text{总}} = n_{O_2} + n_{N_2} = 0.2 \text{ mol} + 0.8 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} \cdot RT}{V_{\text{总}}} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{49.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 50 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(2) 等温过程  $\Delta U = 0$   $Q = -W$

$$\text{Dalton 分压定律 } p_{O_2}' = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} = 10 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$p_{N_2}' = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} = 40 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$W = W_{O_2} + W_{N_2} = -n_{O_2} RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}'} - n_{N_2} RT \ln \frac{p_{N_2}}{p_{N_2}'}$$

$$= -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} (0.2 \text{ mol} \times \ln \frac{20}{10} + 0.8 \text{ mol} \times \ln \frac{80}{40}) = -1717.32 \text{ J}$$

$$Q = -W = 1717.32 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \int V dp = W = -1717.32 \text{ J}$$

(3) 等温可逆  $\Delta U = 0$ ,  $Q = -W$ , 要可逆回到始态, 故  $\Delta S' = -\Delta S = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$Q = T \cdot \Delta S' = 298 \text{ K} \times (-5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -1717.32 \text{ J}$$

$$W = -Q = 1717.32 \text{ J}$$

5. 有一绝热箱子, 中间用绝热隔板把箱子的容积一分为二, 一边放 1 mol 300 K, 100 kPa 的单原子理想气体 Ar(g), 另一个放 2 mol 400 K, 200 kPa 的双原子理想气体 N<sub>2</sub>(g). 若把绝热隔板抽去, 让两种气体混合达平衡, 求混合过程的熵变.

解: 将这一过程分为两部分来考虑, 首先抽掉绝热隔板后, 两边达到平衡温度下; 再在等温下的条件下, 进行等温熵变. 已知:  $C_{V,m}(\text{Ar}) = 1.5R$   $C_{V,m}(\text{N}_2) = 2.5R$

$$n_{O_2} C_{V,m_{O_2}} (T - T_1) + n_{N_2} C_{V,m_{N_2}} (T - T_2) = 0$$

$$1 \text{ mol} \times 1.5(T - 300) + 2 \times 2.5 \times (T - 400) = 0$$

$$T = 376.92 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n_{O_2} C_{V,m_{O_2}} \ln \frac{T}{T_1} + n_{N_2} C_{V,m_{N_2}} \ln \frac{T}{T_2} \\ &= 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{376.92}{300} + 2 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{376.92}{400} \\ &= 2.85 + (-2.47) = 0.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{等容可逆过程}) \end{aligned}$$

等温混合过程

$$V_{Ar} = \frac{n_{Ar} RT_{Ar}}{p_{Ar}} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 24.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{N_2} = \frac{n_{N_2} RT_{N_2}}{p_{N_2}} = \frac{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{200 \times 10^3 \text{ Pa}} = 33.26 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{总}} = V_{Ar} + V_{N_2} = 58.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta S_2 = n_{Ar} R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{Ar}} + n_{N_2} R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{N_2}}$$

$$= 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{58.20}{24.94} + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{58.20}{33.26}$$

$$= 7.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 9.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 16.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 16.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 16.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

6. 有 2 mol 理想气体, 从始态 300 K, 20 dm<sup>3</sup>, 经下列不同过程等温膨胀至 50 dm<sup>3</sup>, 计算各过程的 Q, W, ΔU, ΔH 和 ΔS.

(1) 可逆膨胀;

(2) 真空膨胀;

(3) 对抗恒外压 100 kPa 膨胀.

解: (1) 等温可逆膨胀 ΔU=0, Q=-W, ΔH=0

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{50 \text{ dm}^3}{20 \text{ dm}^3} = -4570.82 \text{ J}$$

$$Q = -W = 4570.82 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 15.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

(2) 等温真空膨胀 Q=0, W=0, ΔU=0, ΔH=0

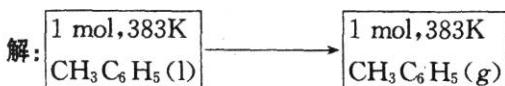
由于 ΔS 是状态函数, 故 ΔS=15.27 J · K<sup>-1</sup>.

(3) 等温对抗恒外压 100 kPa ΔU=0, ΔH=0, Q=-W

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times (50 - 20) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -3000 \text{ J}$$

$$Q = 3000 \text{ J}, \text{ 同理 } \Delta S = 15.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

7. 有 1 mol 甲苯 CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(l) 在其沸点 383 K 时蒸发为气, 计算该过程的 Q, W, ΔU, ΔH, ΔS, ΔA 和 ΔG. 书籍在该温度睛, 甲苯的汽化热为 362 kJ · kg<sup>-1</sup>.



因为在沸点 383 K 的条件下的相变 ΔrG<sub>m</sub>=0

$$Q_p = \Delta H = 1 \text{ mol} \times 92 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 362 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 33.30 \text{ kJ}$$

$$W = -p_e(V_g - V_l) = -p_e V_g = -nRT = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 383 \text{ K} = -3.18 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = [33.30 + (-3.18)] \text{ kJ} = 30.12 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = -\int_{V_l}^{V_g} p dV = W = -3.18 \text{ kJ}.$$

8. 在一个绝热容器中, 装有 298 K 的 H<sub>2</sub>O(l) 1.0 kg, 现投入 0.15 kg 冰 H<sub>2</sub>O(s), 计算该过程的熵变. 已知 H<sub>2</sub>O(s) 的熔化焓为 333.4 J · g<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O(l) 的平均比热容为 4.184 J · K<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>.

解: 在绝热容器内, 以雪和水作为系统, 整个融化的过程在绝热等压的条件下进行 ΔH=0

$$\Delta H = \Delta H(l) + \Delta H(s)$$

$$\begin{cases} \Delta H(l) = C_p \cdot (T - 298 \text{ K}) \\ \Delta H(s) = \Delta_{\text{fus}} H^\circ + C_p (T - 273 \text{ K}) \end{cases}$$

联立两式求解:

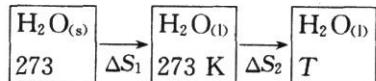
$$1.0 \times 10^3 \text{ g} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} (T - 298 \text{ K}) + 0.15 \times 10^3 \text{ g} \times 333.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} + 0.15 \text{ g} \times 10^3 \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} (T - 273 \text{ K}) = 0$$

$$T = 284.35 \text{ K}.$$

$$\Delta S = \Delta S(l) + \Delta S(s)$$

$$\begin{aligned}
&= C_{p(l)} \ln \frac{284.35}{298} + \frac{\Delta_{fus} H_m^{\circ}}{273 K} + C_{p(s)} \ln \frac{284.35}{273} \\
&= 10^3 g \times 4.184 J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \times \ln \frac{284.35}{298} + \frac{0.15 \times 10^3 g \times 333.4 J \cdot g^{-1}}{273 K} + 150 g \times 4.184 J \cdot K^{-1} \cdot \\
&\quad g^{-1} \times \ln \frac{284.35}{273} \\
&= -196.18 J \cdot K^{-1} + 183.19 J \cdot K^{-1} + 25.56 J \cdot K^{-1} = 12.57 J \cdot K^{-1}
\end{aligned}$$

$H_2O_{(s)}$  的熔化过程可以看作为以下两步：



$$\Delta S_{H_2O(s)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta_{fus} H_m^{\circ}}{273.15 K} + C_p(H_2O, l) \ln \frac{T}{273.15 K}$$

了解这个过程，者得出在计算中的结果。

9. 实验室中有一个大恒温槽的温度为 400 K，室温为 300 K，因恒温槽绝热不良而有 4.0 kJ 的热传给了室内的空气，用计算说明这一过程是否可逆。

解：系统绝热不良，是一个放热过程， $Q < 0$ ,  $Q = -4000 J$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q}{T_{sys}} = \frac{-4000 J}{400 K} = -10 J \cdot K^{-1}$$

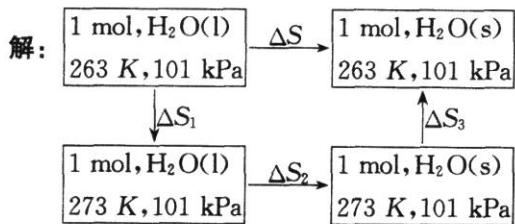
环境吸热  $Q > 0$ ,  $Q = 4000 J$

$$\Delta S_{sur} = \frac{Q}{T_{sur}} = \frac{4000 J}{300 K} = 13.33 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = -10 J \cdot K^{-1} + 13.33 J \cdot K^{-1} = 3.33 J \cdot K^{-1}$$

$\Delta S_{iso} > 0$  所以此过程为不可逆过程。

10. 有 1 mol 过冷水，从始态 263 K, 101 kPa 变成同温、同压的冰，求该过程的熵变。并用计算说明这一过程的可逆性。已知水和冰在该温度范围内的平均摩尔定压热容分别为： $C_{p,m}(H_2O, l) = 75.3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $C_{p,m}(H_2O, s) = 37.7 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ；在 273 K, 101 kPa 时水的摩尔凝固热为  $\Delta_{fus} H_m(H_2O, s) = -5.90 J \cdot mol^{-1}$ 。



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

$$\begin{aligned}
&= nC_{p,m}(H_2O(l)) \ln \frac{273 K}{263 K} + \frac{n \cdot \Delta_{fus} H_m(H_2O, s)}{273 K} + nC_{p,m}(H_2O(s)) \ln \frac{263 K}{273 K} \\
&= 1 \text{ mol} \times 75.3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \ln \frac{273}{263} + \frac{1 \text{ mol} \times (-5.90 \times 10^3 J \cdot mol^{-1})}{273 K} + 1 \text{ mol} \times 37.7 J \cdot K^{-1} \cdot \\
&\quad mol^{-1} \ln \frac{263 K}{273 K}
\end{aligned}$$

$$= 2.81 J \cdot K^{-1} + (-21.61 J \cdot K^{-1}) + (-1.41 J \cdot K^{-1}) = -20.21 J \cdot K^{-1}$$

故，上述过程为不可逆过程。

11. 1 mol  $N_2(g)$  可看作理想气体，从始态 298 K, 100 kPa, 经如下两个等温过程，分别到达终态压力为

600 kPa, 分别求过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  和  $\Delta S_{\text{iso}}$ .

(1) 等温可逆压缩;

(2) 等外压力 600 kPa 时压缩.

解:(1)等温可逆压缩过程,  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ ,  $Q=-W$

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{100 \text{ kPa}}{600 \text{ kPa}} = 4439.21 \text{ J}$$

$$Q = -W = -4439.21 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-4439.21}{298 \text{ K}} = -14.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = W = 4439.21 \text{ J}$$

$$\Delta G = 4439.21 \text{ J.}$$

(2) 等外压为 600 kPa 时压缩. 因为在相同始末态下, 则各个状态函数的值不变, 故  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ ,  $\Delta S = -14.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta A=4439.21 \text{ J}$ ,  $\Delta G=4439.26 \text{ J}$ ,  $Q=-W$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = -600 \text{ kPa} \left( \frac{1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{600 \text{ kPa}} - \frac{1 \times 8.314 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{J} \cdot 298 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} \right) = 12.39 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = -12.39 \times 10^3 \text{ J}, \text{ 则环境 } Q' = 12.39 \times 10^3 \text{ J (吸热)}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = -14.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + \frac{12.39 \times 10^3 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 26.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

12. 将 1 mol O<sub>2</sub>(g) 从 298 K, 100 kPa 的始态, 绝热可逆压缩到 600 kPa, 试求该过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  和  $\Delta S_{\text{iso}}$ . 设 O<sub>2</sub>(g) 为理想气体, 已知 O<sub>2</sub>(g) 的  $C_{p,m} = 3.5 R$ ,  $S_m^{\circ}(O_2, g) = 205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解: 此压缩过程为绝热可逆压缩, 故  $Q_R=0$ ,  $\Delta S_{\text{sys}}=0$ , O<sub>2</sub> 为理想气体,  $C_{p,m}=3.5R$   $C_{V,m}=C_{p,m}-R=2.5R$   $\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=1.4$

绝热过程方程式  $p_1^{1-\gamma} T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma} T_2^{\gamma}$

$$T_2 = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left( \frac{100}{600} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} \times 298 \text{ K} = 497.22 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (497.22 - 298) \text{ K} = 4140.79 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 3.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (497.22 - 298) \text{ K} = 5797.10 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = 4140.79 \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta U - nS_m^{\circ}\Delta T = 4140.79 - 205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} \times (497.22 - 298) \text{ K} = -36727.20 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - nS_m^{\circ}\Delta T = 5797.10 \text{ J} - 205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} \times (497.22 - 298) \text{ K} = -35070.89 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{-Q_R}{T} = 0$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0.$$

13. 将 1 mol 双原子理想气体从始态 298 K, 100 kPa, 绝热可逆压缩到体积为 5 dm<sup>3</sup>, 试求终态的温度、压力和过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$ .

解: 双原子理想气体,  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$   $C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{7}{2}R$   $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.4$

符合理想气体状态方程  $pV=nRT$ , 则

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

该压缩过程为绝热可逆压缩,故  $Q=0, \Delta S=0$ .

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 565.29 \text{ K}$$

$$\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (565.29 - 298) \text{ K} = 5555.62 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 3.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (565.29 - 298) \text{ K} = 7777.87 \text{ J}$$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 565.29 \text{ K}}{24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 189.66 \text{ kPa}$$

14. 将 1 mol 苯  $C_6H_6(l)$  在正常沸点 353 K 和 101.3 kPa 压力下,向真空蒸发为同温、同压的蒸气,已知该条件下,苯的摩尔汽化焓为  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,设气体为理想气体. 试求

(1)该过程的  $Q$  和  $W$ ;

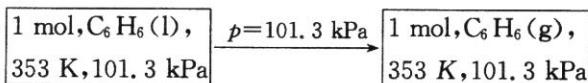
(2)苯的摩尔汽化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  和摩尔汽化 Gibbs 自由能  $\Delta_{\text{vap}}G_m$ ;

(3)环境的熵变  $\Delta S_{\text{环}}$ ;

(4)根据计算结果,判断上述过程的可逆性.

解:(1)向真空等温蒸发  $p_e=0, W=-p_e\Delta V=0, \Delta U_1=Q$

设计可逆过程求解  $\Delta U$



$$\begin{aligned} \text{在等压可逆过程中 } \Delta U_2 &= Q + W = n\Delta_{\text{vap}}H_m + [-p_e(V_g - V_l)] \\ &= n\Delta_{\text{vap}}H_m - p_eVg \\ &= n_{\text{vap}}H_m - nRT \\ &= 1 \text{ mol} \times 30.77 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ &\quad 353 \text{ K} = 27835.16 \text{ J} \end{aligned}$$

因为热力学能为状态函数,故  $\Delta U = 27835.16 \text{ J}$

而  $Q=\Delta U$ ,故  $Q=27835.16$

$$(2) \Delta_{\text{vap}}S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ}{T} = \frac{30.77 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{353 \text{ K}} = 87.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}G_m = \Delta_{\text{vap}}H_m - \Delta_{\text{vap}}S_m \cdot T = 0$$

$$(3) \Delta S_{\text{sur}} = \frac{Q_{\text{sur}}}{T} = \frac{-27835.16 \text{ J}}{353 \text{ K}} = -78.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_{\text{sur}} = -Q_{\text{sys}} = -27835.16 \text{ J}$$

$$(4) \Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = n \cdot \Delta_{\text{vap}}S_m + \Delta S_{\text{sur}} = 1 \text{ mol} \times 87.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (-78.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 8.$$

$32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$  则该过程为不可逆.

15. 某一化学反应,在 298 K 和在气压力下进行,当反应进度为 1 mol 时,放热 40.0 kJ. 若使反应通过可逆电池来完成,反应程度相同,则吸热 4.0 kJ.

(1)计算反应进度为 1 mol 时的熵变  $\Delta_rS_m$ ;

(2)当反应不通过可逆电池完成时,求环境的熵变和隔离系统的总熵变,从隔离系统的总熵变值说明了什么问题;

(3)计算系统可能做的最大功的值.

解:(1)反应通过可逆电池来完成,  $Q_R = 4.0 \times 10^3 \text{ J}$

$$\Delta_rS_m = (\frac{Q}{T})_R = \frac{4000 \text{ J}}{1 \text{ mol} \cdot 298 \text{ K}} = 13.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 反应不通过可逆电池来完成, 则环境吸热  $40 \times 10^3$  J.

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{Q}{T} = \frac{40 \times 10^3 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 134.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= n\Delta r S_m + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 1 \text{ mol} \times 13.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 134.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 147.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

故这一化学反应组成的隔离系统是不可逆的过程.

$$(3) \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -40 \times 10^3 \text{ J} - 4000 \text{ J} = -44000 \text{ J}$$

$$W_{\max} = \Delta G = -44000 \text{ J}.$$

16. 1 mol 单原子理想气体, 从始态 273 K, 100 kPa, 分别经下列可逆变化到达各自的终态, 试计算各过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  和  $\Delta G$ . 已知该气体在 273 K, 100 kPa 的摩尔熵  $S_m = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- (1) 恒温下压力加倍;
- (2) 恒压下体积加倍;
- (3) 恒容下压力加倍;
- (4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半;
- (5) 绝热不可逆反抗 50 kPa 恒外压膨胀至平衡.

解:(1) 恒温下压力加倍,  $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = -W$  理想气体状态方程  $pV = nRT$ , 则  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \times \ln(\frac{1}{2}) = 1573.25 \text{ J}$$

$$Q = -1573.25 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{1}{2} = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = W = 1573.25 \text{ J}.$$

- (2) 恒压下体积加倍

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2, \Delta H = Q_p$$

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

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e(2V_1 - V_1) = -p_eV_1 = -nRT = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} = -2269.72 \text{ J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273 \times 2 - 273) \text{ K} = 3404.58 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 3404.58 \text{ J} - (-2269.72 \text{ J}) = 5674.30 \text{ J}$$

$$\Delta H = 5674.30 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln 2 = 14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$= 1 \text{ mol} \times 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 114.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(ST) = 3404.58 \text{ J} - (114.41 \times 273 \times 2 - 100 \times 273) \text{ J} = -3.18 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(ST) = 5674.30 \text{ J} - (114.41 \times 273 \times 2 - 100 \times 273) \text{ J} = -2.95 \times 10^4 \text{ J}.$$

$$(3) \text{ 恒容下压力加倍 } W = 0 \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2$$

$$\Delta U = Q = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{ K} = 3404.58 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 5674.30 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2 = 8.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S = 108.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(ST) = 3404.58 \text{ J} - (108.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \times 2 \text{ K} - 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}) = -2.86 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(ST) = 5674.30 - (108.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} - 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}) = -2.63 \times 10^4 \text{ J}$$

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半

$$Q=0, \Delta U=W, \gamma=\frac{C_p,m}{C_{V,m}}=\frac{5}{3}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$$

$$\text{绝热过程方程式 } p_1^{1-\gamma} T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma} T_2^{\gamma}$$

$$T_2 = (\frac{p_1}{p_2})^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = 2^{-\frac{2}{5}} \times 273 \text{ K} = 206.90 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (206.90 - 273) \text{ K} = -824.33 \text{ J}$$

$$W = -824.33 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 (206.90 - 273) \text{ K} = -1373.89 \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta U - S\Delta T = -824.33 \text{ J} - 100 \times (206.9 - 273) \text{ J} = 5785.67 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T = -1373.89 \text{ J} - 100 \times (206.9 - 273) \text{ J} = 5236.11 \text{ J}$$

(5) 绝热不可逆反抗恒外压膨胀  $Q=0, \Delta U=W$

$$n, C_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_e(V_2 - V_1)$$

$$1.5R(T_2 - T_1) = -R(T_2 - \frac{1}{2}T_1)$$

$$T_2 = 218.4 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (218.4 - 273) \text{ K} = -680.9 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (218.4 - 273) \text{ K} = -1134.86 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (分两步可逆过程求解)}$$

$$= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{281.4}{273} + 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1 \text{ mol} \times \ln 2$$

$$= -4.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S = 101.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(ST) = -680.90 - (101.12 \times 218.4 - 100 \times 273) = 4534.49 \text{ J}$$

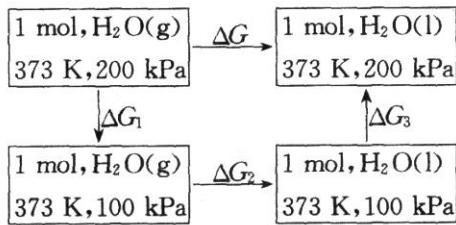
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(ST) = -1134.86 - (101.12 \times 218.4 - 100 \times 273) = 4080.53 \text{ J}$$

17. 将 1 mol H<sub>2</sub>O(g) 从 373 K, 100 kPa 下, 小心等温压缩, 在没有灰尘等凝聚中心存在时, 得到了 373 K, 200 kPa 的介稳水蒸气, 但不久介稳水蒸气全变成了液态水, 即



求该过程的  $\Delta H, \Delta G$  和  $\Delta S$ . 已知在该条件下, 水的摩尔汽化焓为 46.02 kJ · mol<sup>-1</sup>, 水的密度为 1000 kg · m<sup>-3</sup>. 设气体为理想气体, 液体体积受压力的影响可忽略不计.

解：



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{nM}{\rho} (p_2 - p_1) = -2147.73 \text{ J}$$

$$\Delta H = n\Delta_r H_m^\circ = 1 \text{ mol} \times (-46.02 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -46.02 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$$

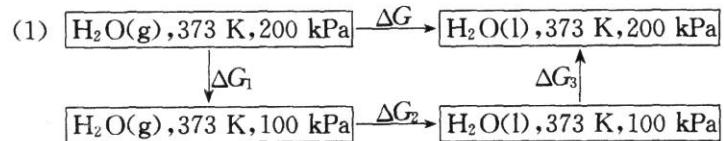
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-46.02 \times 10^3 \text{ J} - (-2147.73 \text{ J})}{373 \text{ K}} = -117.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

18. 用合适的判据证明：

(1) 在 373 K 和 200 kPa 压下力, H₂O(l) 比 H₂O(g) 更稳定；

(2) 在 263 K 和 100 kPa 压下力, H₂O(s) 比 H₂O(l) 更稳定。

解：



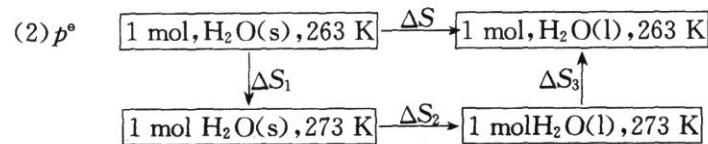
$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad \text{设 } n \text{ 为 } 1 \text{ mol}$$

$$\Delta G_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} \times \ln \frac{1}{2} = -2149.53 \text{ J}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta G_3 &= \int_{p_1}^{p_2} V dp = \frac{nM}{\rho} (p_2 - p_1) \\ &= \frac{1 \text{ mol} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} (100 \times 10^3 \text{ Pa} - 200 \times 10^3 \text{ Pa}) = 1.8 \text{ J} \end{aligned}$$

$\Delta G = -2147.73 \text{ J} < 0$  故自发变化总是朝 Gibbs 自由能减少的方向进行,  $H_2O(l)$  比  $H_2O(g)$  更稳定。



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

$$= nC_{p,m} \ln \frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} + \frac{n\Delta_{fus}H_m}{273 \text{ K}} + nC_{p,m} \ln \frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} > 0 \text{ 故自发变化总是朝熵增加的方向进行, } H_2O(s)$$

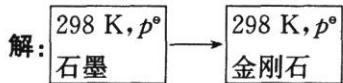
比  $H_2O(l)$  更稳定。

19. 在 298 K 和 100 kPa 压力下, 已知 C(金刚石) 和 C(石墨) 的摩尔熵、摩尔燃烧焓和密度分别为:

物质	$S_m / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
C(金刚石)	2.45	-395.40	3513

试求：

- (1) 在 298 K 及 100 kPa 下, C(石墨) → C(金刚石) 的  $\Delta_{\text{trs}}G_m^\circ$ ;
- (2) 在 298 K 及 100 kPa 时, 哪个晶体更为稳定?
- (3) 增加压力能否使不稳定晶体向稳定晶体转化? 如有可能, 至少要加多大压力, 才能实现这种转化?



$$\begin{aligned} (1) \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_r H_m(\text{石墨}, 298 \text{ K}) - \Delta_r H_m(\text{金刚石}, 298 \text{ K}) \\ &= -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-395.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.89 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\circ(298 \text{ K}) &= S_m(\text{金刚石}, 298 \text{ K}) - S_m(\text{石墨}, 298 \text{ K}) \\ &= 2.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 5.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_{\text{trs}}G_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - \Delta_r S_m^\circ \cdot T \\ &= 1.89 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-3.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K} = 2.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(2) 因为石墨 → 金刚石的过程  $\Delta G > 0$ , 反应过程不能自发进行, 故 298 K, 100 kPa 的条件下石墨比金刚石稳定.

$$\begin{aligned} (3) \Delta_{\text{trs}}G_m^\circ + (V_{m\text{金刚石}} - V_{m\text{石墨}})(p_2 - 100 \times 10^3 \text{ Pa}) &> 0 \\ 2.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 12 \times 10^{-3} \frac{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} (\frac{1}{3513} - \frac{1}{2260})(p_2 - 10^5 \text{ Pa}) &> 0 \end{aligned}$$

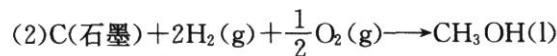
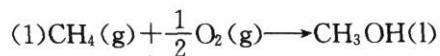
$p_2 > 1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$  要想在 298 K 的温度下, 石墨轻化为金刚石, 压力要增加至  $1.51 \times 10^9 \text{ Pa}$  以上才有可能实现这种转化.

20. 某实际气体的状态方程为  $pV_m = RT + \alpha p$ , 式中  $\alpha$  为常数. 设有 1 mol 该气体, 在温度为  $T$  的等温条件下, 由  $p_1$  可逆地变到  $p_2$ . 试写出:  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  及  $\Delta G$  的计算表示式.

解: 等温可逆过程, 故  $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = -W$ .

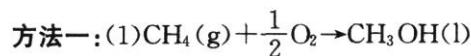
$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V_m - \alpha} dV = -RT \ln \frac{V_{m \cdot 2} - \alpha}{V_{m \cdot 1} - \alpha} \\ Q &= RT \ln \frac{V_{m \cdot 2} - \alpha}{V_{m \cdot 1} - \alpha} \\ \Delta S &= \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_{m \cdot 2} - \alpha}{V_{m \cdot 1} - \alpha} \\ \Delta A &= \Delta G = W = -RT \ln \frac{V_{m \cdot 2} - \alpha}{V_{m \cdot 1} - \alpha}. \end{aligned}$$

21. 在标准压力和 298 K 时, 计算如下反应的  $\Delta_r G_m^\circ(298 \text{ K})$ , 从所得数值判断反应的可能性.

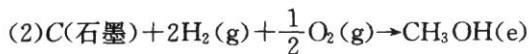


所需数据自己从热力学灵敏数据表上查阅.

解: 所需数据查表即得:



$$=(-166.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-50.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -115.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

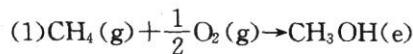


$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1,298 \text{ K}) = -166.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

自发变化总是朝向自由能减少的方向进行, 反应(2)发生的可能性大即  $\Delta_r G_m < 0$ .

方法二:

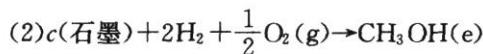
物质	$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CH}_4$	-74.81	186.264
$\text{O}_2$	0	205.138
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{e})$	-238.66	126.8
C(石墨)	0	5.740
$\text{H}_2$	0	130.684



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1,298 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\circ (\text{CH}_4, 298) = (-238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -163.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\circ &= S_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1,298 \text{ K}) - S_m^\circ (\text{CH}_4, 298) - \frac{1}{2} S_m^\circ (\text{O}_2, 298 \text{ K}) \\ &= 126.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 186.264 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - \frac{1}{2} \times 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -162.033 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T \cdot \Delta_r S_m^\circ \\ &= -163.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-162.033 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -115.564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$



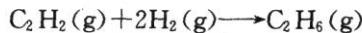
$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1,298 \text{ K}) = -238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\circ &= S_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1,298 \text{ K}) - S_m^\circ (\text{C 石墨}, s, 298 \text{ K}) - 2 \times S_m^\circ (\text{H}_2, g, 298 \text{ K}) - \frac{1}{2} S_m^\circ (\text{O}_2, g, 298 \text{ K}) \\ &= 126.8 - 5.740 - 2 \times 130.684 - \frac{1}{2} \times 205.138 = -242.877 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ - T \cdot \Delta_r S_m^\circ \\ &= -238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-242.877 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -166.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

自发变化总是朝向自由能减少的方向进行, 即  $\Delta_r G_m < 0$ ,  $\Delta_r G_m(2) < \Delta_r G_m(1)$ , 反应(2)发生的可能性大一些.

22. 计算下述催化加氢反应, 在 298 K 和标准压力下的熵变.



已知  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  在 298 K 和标准压力下的标准摩尔熵分别为:  $200.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $130.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $229.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r S_m^\circ &= S_m^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) - S_m^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) - 2S_m^\circ (\text{H}_2) \\ &= (229.5 - 200.8 - 2 \times 130.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -232.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

23. 若令膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ , 压缩系数  $k = -\frac{1}{v}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ . 试证明:

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}$$

证明: 右边  $= \frac{VT\alpha^2}{\kappa} = VT \frac{1}{V^2} (\frac{\partial V}{\partial T})_p^2 \times (-V(\frac{\partial p}{\partial V})_T) = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p^2 (\frac{\partial p}{\partial V})_T$

$$C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_p + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$U(T \cdot V) = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$  两边同除以  $dT$ , 在  $[p]$  的条件下  $(\frac{\partial U}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + (\frac{\partial U}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_p$

$$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \text{ 则 } C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

又  $\because dU = TdS - pdV$  两边同除以  $dV$ , 在  $[T]$  的条件下

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p$$

$$= T(\frac{\partial S}{\partial p})_T (\frac{\partial p}{\partial V})_T - p \text{ 由 Max well 关系式推导出}$$

$$= -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p (\frac{\partial p}{\partial V})_T - p$$

将结果代入上式, 整理后得  $C_p - C_V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p^2 (\frac{\partial p}{\partial V})_T$

左边 = 右边 证明完毕.

24. 对 van der Waals 实际气体, 试证明:  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = \frac{a}{V^2}$ .

证明:  $\because dU = TdS - pdV$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p$$

$$= T(\frac{\partial S}{\partial p})_T (\frac{\partial p}{\partial V})_T - p$$

$$= -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p (\frac{\partial p}{\partial V})_T - p$$

$$\because (\frac{\partial V}{\partial T})_p (\frac{\partial P}{\partial V})_T (\frac{\partial T}{\partial p})_V = -1 \text{ 和 } (\frac{\partial p}{\partial T})_V \cdot (\frac{\partial T}{\partial p})_V = 1$$

$$\therefore (\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$$

$$\text{van der Waals 方程式 } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V^2} \text{ 证明成立}$$

25. 对理想气体, 试证明:  $\frac{(\frac{\partial U}{\partial V})_S (\frac{\partial U}{\partial p})_S}{(\frac{\partial U}{\partial S})_V} = -nR$ .

证明:  $\because dH = TdS + Vdp$  在  $[S]$  的条件下,  $dS = 0$

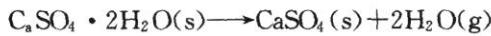
$$\therefore dH = Vdp$$

$$\therefore (\frac{\partial H}{\partial p})_S = V$$

同理  $dU = TdS - pdV$

在[V]条件下  $(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T$  在[S]条件下  $(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -p$  则  $\frac{(\frac{\partial U}{\partial V})_S \cdot (\frac{\partial H}{\partial p})_S}{(\frac{\partial U}{\partial S})_V} = -\frac{p \cdot V}{T} = -nR$  证明成立.

26. 在 600 K, 100 kPa 压力下, 生石膏的脱水反应为



试计算: 该反应进度为 1mol 时的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$ ,  $\Delta A_m$  及  $\Delta G_m$ . 已知各物质在 298 K, 100 kPa 的热力学数据为:

物质	$\Delta_f H_m^{\circ}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^{\circ}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$	-2021.12	193.97	186.20
$\text{CaSO}_4(s)$	-1432.68	106.70	99.60
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.82	188.83	33.58



$\Delta\xi=1\text{mol}$ , 则参加反应的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为 1mol.

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -nRT = -2\text{mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600\text{K} = -9976.8\text{J}$$

(忽略前后反应的固体体积, 只考虑生成的  $\text{H}_2\text{O}(g)$ )

$$Q_p = \Delta H$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m(600\text{K}) &= \Delta_f H_m(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{600\text{K}} \sum_B \nu_B C_{p,m} dT \\ &= 2\Delta_f H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^{\circ}(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H_m^{\circ}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + [2 \times C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + C_{p,m}(\text{CaSO}_4) - C_{p,m}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})](T_2 - T_1) \\ &= 2 \times (-241.82) + (-1432.68) - (-2021.12) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (2 \times 33.58 + 99.60 - 186.20) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \\ &\quad \text{mol}^{-1} \times (600 - 298)\text{K} \\ &= 104.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 5870.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 98.93 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta U_m = Q + W = 88.95 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

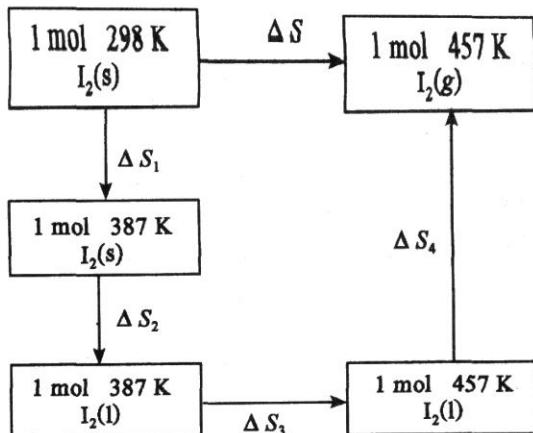
$$\begin{aligned} \Delta S_m(600\text{K}) &= \Delta_f S_m(298\text{K}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT}{T} \\ &= (2 \times 188.83 + 106.70 - 193.97) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (2 \times 33.58 + 99.60 - 186.20) \cdot \\ &\quad \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{600\text{K}}{298\text{K}} = [290.39 + (-13.60)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 276.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta A_m = \Delta U_m - \Delta S_m T = 88.95 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 276.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600\text{K} = -76.65 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - \Delta S_m \cdot T = 98.93 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 276.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600 \text{ K} = -67.14 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

27. 将 1 mol 固体碘  $I_2(s)$  从 298 K, 100 kPa 的始态, 转变成 457 K, 100 kPa 的  $I_2(g)$ , 计算在 457 K 时  $I_2(g)$  的标准摩尔熵和过程的熵变. 已知  $I_2(s)$  在 298 K, 100 kPa 时的标准摩尔熵为  $S_m(I_2, s, 298\text{K}) = 116.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 熔点的 387 K, 标准摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} H_m(I_2, s) = 15.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 设在 298~387 K 的温度区间内, 固体与液体碘的摩尔比定压热容分别为  $C_p, m(I_2, s) = 54.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(I_2, l) = 79.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 碘在沸点 457 K 时的摩尔汽化焓为  $\Delta_{\text{vap}} H_m(I_2, l) = 25.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解:在  $p=100 \text{ kPa}$  的条件下



$$\Delta S_1 = nC_{p,m(S)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ mol} \times 54.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{387 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 14.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \cdot \Delta_{\text{fus}} H_m}{T_2} = \frac{1 \text{ mol} \times 15.66 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{387 \text{ K}} = 40.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m(l)} \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \text{ mol} \times 79.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{457 \text{ K}}{387 \text{ K}} = 13.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_4 = \frac{n \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m}{T_3} = \frac{1 \text{ mol} \times 25.52 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{457 \text{ K}} = 55.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 123.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m(457 \text{ K}, T_2, g) = S_m^*(298 \text{ K}, T_2, s) + \Delta S_m = 116.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{123.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{1 \text{ mol}} = 239.97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

28. 保持压力为标准压力,计算丙酮蒸气在 1000 K 时的标准摩尔熵值. 已知在 298 K 时丙酮蒸气的标准摩尔熵值  $S_m^*(298 \text{ K})=294.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 273~1500 K 的温度区间内,丙酮蒸气的定压摩尔热容  $C_{p,m}$  与温度的关系式为:

$$C_{p,m}^* = [22.47 + 201.8 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 63.5 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{解: } S_m^*(1000 \text{ K}) &= S_m^*(298 \text{ K}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \\ &= S_m^* + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{22.47}{T} + 201.8 \times 10^{-3} - 63.5 \times 10^{-6} T \right) dT \\ &= S_m^* + 22.47 \ln \frac{T_2}{T_1} + 201.8 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) - \frac{1}{2} \times 63.5 \times 10^{-6} (T_2^2 - T_1^2) \\ &= 294.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + [22.47 \times \ln \frac{1000}{298} + 201.8 \times 10^3 \times (1000 - 298) - \frac{1}{2} \times 63.5 \\ &\quad \times 10^{-6} \times (1000^2 - 298^2)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 434.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

## 第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

1. 在 298 K 时, 有 0.10 kg 质量分数为 0.947 的硫酸  $H_2SO_4$  水溶液, 试分别用(1)质量摩尔浓度  $m_B$ ; (2)物质的量浓度  $c_B$  和(3)摩尔分数  $x_B$  来表示硫酸的含量. 已知在该条件下, 硫酸溶液的密度为  $1.0603 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 纯水的密度为  $997.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

解: 质量摩尔浓度:

$$m_B = \frac{n_{H_2SO_4}}{W_{\text{水}}} = \frac{9.47\% \times 0.1}{98} / (100 - 9.47)\% \times 0.1 \\ = 1.067 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{物质量浓度: } c_B = \frac{n_{H_2SO_4}}{V_{H_2O}} = \frac{9.47\% \times 0.1}{98} / \frac{(100 - 9.47) \times 0.1}{997.1} \\ = 1.023 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{摩尔分数 } x_B = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}} = 0.0189.$$

2. 在 298 K 和大气压力下, 含甲醇(B)的摩尔分数  $n_B$  为 0.458 的水溶液的密度为  $0.8946 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 甲醇的偏摩尔体积  $V(CH_3OH) = 39.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求该水溶液中水的摩尔体积  $V(H_2O)$ .

$$\text{解: } V = n_{CH_3OH} \bar{V}_{CH_3OH} + n_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}$$

$$\bar{V}_{H_2O} = \frac{V - n_{CH_3OH} \bar{V}_{CH_3OH}}{n_{H_2O}}$$

$$V = \frac{W}{\rho} = \frac{0.458 \times 32 + (1 - 0.458) \times 18}{0.8946 \times 10^3} = 0.02729 \text{ dm}^3$$

$$\therefore \bar{V}_{H_2O} = \frac{0.02729 - 0.458 \cdot 39.80 \times 10^{-3}}{1 - 0.458} = 16.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. 在 288 K 和大气压力下, 某酒窖中存在酒  $10.0 \text{ m}^3$ , 其中含乙醇的质量分数为 0.96. 今欲加水调制含乙醇的质量分数为 0.56 的酒, 试计算

(1) 应加入水的体积;

(2) 加水后, 能得到含乙醇的质量分数为 0.56 的酒的体积.

已知该条件下, 纯水的密度为  $999.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 水和乙醇的偏摩尔体积为

$\omega(C_2H_5OH)$	$V(H_2O)/(10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V(C_2H_5OH)/(10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.96	14.61	58.01
0.56	17.11	56.58

解: 设加入水的物质量为:  $n'_{H_2O}$

$$\text{根据题意, 未加水时, } n_{C_2H_5OH} : n_{H_2O} = \frac{0.96}{46} : \frac{1 - 0.96}{18} = 9.391 \quad ①$$

$$V_1 = n_{C_2H_5OH} \cdot V_{C_2H_5OH} + n_{H_2O} V_{H_2O}$$

$$\text{即 } 10 \text{ m}^3 = n_{C_2H_5OH} \cdot 58.01 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + n_{H_2O} \cdot 14.61 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad ②$$

$$\text{解出: } n_{C_2H_5OH} = 167876.45 \text{ mol}; \quad n_{H_2O} = 17876.313 \text{ mol}$$

加水后, 有:

$$V_2 = n_{C_2H_5OH} \cdot V_{C_2H_5OH} + (n_{H_2O} + n'_{H_2O}) V_{H_2O} \\ = n_{C_2H_5OH} \cdot 56.58 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + (17876.313 + n'_{H_2O}) \times 17.11 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{C_2H_5OH} : (m_{H_2O} + m'_{H_2O}) = 0.56$$

$$n'_{H_2O} = \frac{m'_{H_2O}}{18} = 319209.08 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\therefore V_2 &= n_{C_2H_5OH} \cdot V_{C_2H_5OH} + (n_{H_2O} + n'_{H_2O})V_{H_2O} \\ &= 9.4984495 + 5.767531 = 15.266 \text{ m}^3.\end{aligned}$$

4. 在 298 K 和大气压力下, 甲醇(B)的摩尔分数  $n_B$  为 0.30 的水溶液中, 水(A)和甲醇(B)的偏摩尔体积分别为:  $V(H_2O) = 17.765 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V(CH_3OH) = 38.632 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 已知在该条件下, 甲醇和水的摩尔体积分别为:  $V_m(CH_3OH) = 40.722 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V_m(H_2O) = 18.068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 现在需要配制上述水溶液  $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求

(1) 需要纯水和纯甲醇的体积;

(2) 混合前后体积的变化值.

$$\text{解: (1)} V_1 = n_B \cdot V_{(CH_3OH)} + n_A \cdot V_{(H_2O)}$$

$$n_B : n_A = 0.3 : 0.7 \Rightarrow n_B = \frac{3}{7} n_A$$

$$V_1 = \frac{3}{7} n_A \cdot 38.632 + n_A \cdot 17.765 = 1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{解得: } n_A = 29.14 \text{ mol} \quad n_B = 12.49 \text{ mol}$$

$$(2) V_{CH_3OH} = V_m(CH_3OH) \times 12.49 = 508.618 \text{ cm}^3$$

$$V_{H_2O} = V_m(H_2O) \times 29.14 = 526.502 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned}\text{混合前: } V_0 &= n_{H_2O} \cdot V_{m(H_2O)} + n_{CH_3OH} V_{CH_3OH} \\ &= 526.502 + 508.618 \\ &= 1035.12 \text{ cm}^3\end{aligned}$$

$$\Delta V = V_{\text{后}} - V_{\text{前}} = V_1 - V_0 = 1000 - 1035.12 = -35.12 \text{ cm}^3.$$

5. 在 298 K 和大气压力下, 溶质 NaCl(s)(B)溶于 1.0 kg H<sub>2</sub>O(l)(A)中, 所得溶液的体积 V 与溶入 NaCl(s)(B)的物质的量  $n_B$  之间的关系式为:

$$V = [1001.38 + 16.625(\frac{n_B}{\text{mol}}) + 1.774(\frac{n_B}{\text{mol}})^{3/2} + 0.119(\frac{n_B}{\text{mol}})^2] \text{cm}^3$$

试求:(1) H<sub>2</sub>O(l)和 NaCl 的偏摩尔体积与溶入 NaCl(s)的物质的量  $n_B$  之间的关系;

(2)  $n_B = 0.5 \text{ mol}$  时, H<sub>2</sub>O(l)和 NaCl 的偏摩尔体积;

(3) 在无限稀释时, H<sub>2</sub>O(l)和 NaCl 的偏摩尔体积.

$$\text{解: (1)} V_{NaCl} = (\partial V / \partial n_B)_{(T, p, n_c)}$$

$$= 16.625 + \frac{3}{2} 1.774 \sqrt{n_B} + 2 \times 0.119 \cdot n_B$$

$$V = n_B \cdot V_{NaCl} + n_A \cdot V_{H_2O}$$

$$V_{H_2O} = \frac{V - n_B \cdot V_{NaCl}}{n_A}$$

$$\begin{aligned}&= \{[1001.38 + 16.625n_B + 1.774(n_B)^{3/2} + 0.119n_B^2] - n_B(16.625 + \frac{3}{2} 1.774 \sqrt{n_B} + 2 \times 0.119 \\ &\quad n_B)\} / (1000 \div 18)\end{aligned}$$

$$V_{H_2O} = (1001.38 - \frac{1}{2} 1.774 n_B^{3/2} - 0.119 n_B^2) / 55.556$$

(2)  $n_B = 0.5 \text{ mol}$  时

$$V_{H_2O} = \frac{1001.38 - \frac{1}{2} 1.774(0.5)^{3/2} - 0.119(0.5)^2}{55.556}$$

$$= \frac{1001.0367}{55.556} = 18.019 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{NaCl} = 16.625 + \frac{3}{2} 1.774(0.5)^{1/2} + 2 \times 0.119 \times 0.5 = 16.625 + 1.882 + 0.119 = 18.626 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(3)  $n_B \rightarrow 0$  时, (无限稀)

$$V_{H_2O} = 18.025 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}; V_{NaCl} = 16.625 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6. 在 293 K 时, 氨的水溶液 A 中 NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的量之比为 1 : 8.5, 溶液 A 上方 NH<sub>3</sub> 的分压为 10.64 kPa; 氨的水溶液 B 中 NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的量之比为 1 : 21, 溶液 B 上方 NH<sub>3</sub> 的分压为 3.597 kPa. 试求在相同温度下

(1) 从大量的溶液 A 中转移 1 mol NH<sub>3</sub>(g) 到大量的溶液 B 中的 ΔG;

(2) 将处于标准压力下的 1 mol NH<sub>3</sub>(g) 溶于大量的溶液 B 中的 ΔG.

$$\begin{aligned}\text{解: (1)} \Delta G &= \mu_{(2)} - \mu_{(1)} = (\mu^* + RT \ln x_2) - (\mu^* + RT \ln x_1) = RT \ln x_2 / x_1 = 8.314 \times 293 \times \ln \frac{9.5}{22} \\ &= -2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{(2)} \Delta G &= \mu_{(sol)} - \mu_{(g)} = \mu_{(g,p)} - \mu_{(g,p^0)} = \mu_{(g)}^0 + RT \ln(p/p^0) - \mu_{(g)}^0 = RT \ln(p/p^0) = 8.314 \times 293 \times \ln \frac{3.597}{101.325} \\ &= -8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

7. 300 K 时, 纯 A 与纯 B 可形成理想的混合物, 试计算如下两种情况的 Gibbs 自由能的变化值.

(1) 从大量的等物质的量的纯 A 与纯 B 形成的理想混合物中, 分出 1 mol 纯 A 的 ΔG;

(2) 从 A 与纯 B 各为 2 mol 所形成的理想混合物中, 分出 1 mol 纯 A 的 ΔG.

$$\text{解: (1)} \Delta G = \mu_A^* - \mu_{(A,B)} = G_{\text{后}} - G_{\text{前}}$$

$$\begin{aligned}&= \sum_B n_B G_{B,m}(\text{后}) - \sum_B n_B G_{B,m}(\text{前}) \\ &= [(n-1)\mu_A + n\mu_B + \mu_A^*] - (n\mu_A + n\mu_B) \\ &= \mu_A^* - (\mu_A^* + RT \ln x_A) \\ &= 8.314 \times 300 \times \ln 0.5 \\ &= 1.717 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

$$\text{(2) 同理: } \Delta G = [(2-1)\mu_A' + 2\mu_B' + \mu_A^*] - (2\mu_A + 2\mu_B)$$

$$\begin{aligned}&= \mu_A^* + RT \ln \frac{1}{3} + 2 \text{ mol} (\mu_B^* + RT \ln \frac{2}{3}) + 1 \text{ mol} \mu_A^* - [2(\mu_A^* + RT \ln \frac{1}{2}) + 2(\mu_B^* + RT \\ &\quad \ln \frac{1}{2})] \\ &= [RT (\ln \frac{1}{3} + 2 \ln \frac{2}{3} - 4 \ln \frac{1}{2})] \\ &= RT \ln \frac{16 \times 4}{27} = 2.138 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

8. 在 413 K 时, 纯 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl(l) 和纯 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br(l) 的蒸气压分别为 125.24 kPa 和 66.10 kPa. 假定两种液体形成某理想液态混合物, 在 101.33 kPa 和 413 K 时沸腾, 试求

(1) 沸腾时理想液态混合物的组成;

(2) 沸腾时液面上蒸汽的组成.

解: (1) 设 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl 的摩尔分数为 x<sub>B</sub>

$$p_{C_6H_5Cl} + p_{C_6H_5Br} = p^0 \quad \text{即}$$

$$x_B \cdot p_{C_6H_5Cl}^* + (1-x_B) p_{C_6H_5Br}^* = p^0$$

$$x_B = \frac{p^0 - p_{C_6H_5Br}^*}{p_{C_6H_5Cl}^* - p_{C_6H_5Br}^*} = \frac{101.33 - 66.1}{125.24 - 66.1} = \frac{35.33}{59.14} = 0.60$$

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br 的摩尔分数为: 1 - x<sub>B</sub> = 0.40.

(2) 蒸汽的组成 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl 的分压 p<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</sub> = p<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</sub><sup>\*</sup> • 0.6 = 75.144 kPa

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br 的分压 p<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</sub> = 26.44 kPa

$$y_{C_6H_5Cl} = \frac{75.144}{75.144 + 26.44} = 0.74$$

$$y_{C_6H_5Br} = 1 - y_{C_6H_5Cl} = 0.26.$$

9. 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物, 在 343 K 时, 1 mol 纯 A 与 2 mol 纯 B 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66 kPa。若在液态混合物中再加入 3 mol 纯 A, 则液态混合物的总蒸气压为 70.93 kPa。试求

- (1) 纯 A 与纯 B 的饱和蒸气压;
- (2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 与 B 各自的摩尔分数。

解:(1) 理想液态混合物, 根据拉乌尔定律

$$x_A = p_A / p_A^*$$

$$1 \text{ mol } A + 2 \text{ mol } B \quad p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B = p_{\text{总}}$$

$$\text{加入 } 3 \text{ mol } A \text{ 后} \quad p_A^* \cdot x'_A + p_B^* \cdot x'_B = p'_{\text{总}}$$

$$\begin{cases} p_A^* \cdot \frac{1}{3} + p_B^* \cdot \frac{2}{3} = 50.66 \text{ kPa} \\ p_A^* \cdot \frac{2}{3} + p_B^* \cdot \frac{1}{3} = 70.93 \text{ kPa} \end{cases}$$

$$\text{解得: } \begin{cases} p_A^* = 91.20 \text{ kPa} \\ p_B^* = 30.39 \text{ kPa} \end{cases}$$

- (2) 对第一种理想液态混合物:

$$y_A = \frac{p_A^* \cdot x_A}{p_{\text{总}}} = \frac{91.20 \times \frac{1}{3}}{50.66} = 0.60$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.40.$$

10. 在 293 K 时, 纯 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(l) 和纯 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>(l) 的蒸气压分别为 9.96 kPa 和 2.97 kPa, 今以等质量的苯和甲苯混合形成理想液态混合物, 试求

- (1) 与液态混合物对应的气相中, 苯和甲苯的分压;
- (2) 液面上蒸气的总压力。

解:(1) 以等质量的苯与甲苯混合形成理想液态混合物

$$x_{C_6H_6} = \frac{\frac{1}{78}}{\frac{1}{78} + \frac{1}{92}} = \frac{92}{92+78} = 0.54$$

$$x_{C_6H_5CH_3} = 1 - 0.54 = 0.46$$

$$p_{C_6H_6} = p_{C_6H_6}^* \cdot x_{C_6H_6} = 5.38 \text{ kPa}$$

$$p_{C_6H_5CH_3} = p_{C_6H_5CH_3}^* \cdot x_{C_6H_5CH_3} = 1.37 \text{ kPa}.$$

$$(2) p_{\text{总}} = p_{C_6H_6} + p_{C_6H_5CH_3} = 6.75 \text{ kPa}.$$

11. 在 298 K 时, 纯苯的气、液相标准摩尔生成焓分别为: Δ<sub>f</sub>H<sub>m</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, g) = 82.93 kJ · mol<sup>-1</sup> 和 Δ<sub>f</sub>H<sub>m</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, l) = 49.0 kJ · mol<sup>-1</sup>, 纯苯在 101.33 kPa 压力下的沸点是 353 K。若在 298 K 时, 甲烷溶在苯中达平衡后, 溶液中含甲烷的摩尔分数为 x(CH<sub>4</sub>) = 0.0043 时, 其对应的气相中甲烷的分压为 p(CH<sub>4</sub>) = 245.0 kPa。试求: 在 298 K 时,

- (1) 当含甲烷的摩尔分数 x(CH<sub>4</sub>) = 0.01 时, 甲烷苯溶液的总蒸气压;
- (2) 与上述溶液对应的气相组成。

解:(1) Δ<sub>vap</sub>H<sub>m</sub><sup>o</sup> = Δ<sub>f</sub>H<sub>m(g)</sub><sup>o</sup> - Δ<sub>f</sub>H<sub>m(l)</sub><sup>o</sup> = 82.93 - 49.0

$$= 33.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据克拉贝龙方程式: (Δ<sub>vap</sub>H<sub>m</sub><sup>o</sup> 与温度无关)

$$d \ln p / dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^o}{RT^2}$$

$$\text{即 } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^o}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{101.33}{p_1} = \frac{33.93 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{353} \right)$$

求得:  $p_1 = 12.0 \text{ kPa}$

$p_1$  为纯苯在 298 K 时的饱和蒸气压

当甲烷的摩尔分数为  $x_{(\text{CH}_4)} = 0.0043$  时, 气相分压为  $p_{(\text{CH}_4)} = 245 \text{ kPa}$  则  $x'_{(\text{CH}_4)} = 0.01$  时,

$$p'_{(\text{CH}_4)} = \frac{p_{(\text{CH}_4)} \cdot x'_{(\text{CH}_4)}}{x_{(\text{CH}_4)}} = \frac{245 \times 0.01}{0.0043} = 569.77 \text{ kPa}$$

苯的分压  $p_{\text{C}_6\text{H}_6} = p_{\text{C}_6\text{H}_6}^* (1 - x'_{\text{CH}_4}) = 12.0 \times 0.99 = 11.88 \text{ kPa}$

故 甲烷苯溶液的总蒸气压为:  $p_{\text{C}_6\text{H}_6} + p'_{(\text{CH}_4)} = 11.88 + 569.77 = 581.65 \text{ kPa}$ .

$$(2) \text{气相组成 } y_{\text{CH}_4} = \frac{p'_{\text{CH}_4}}{p_{\text{总}}} = \frac{569.77}{581.65} = 0.98$$

$$y_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1 - y_{\text{CH}_4} = 1 - 0.98 = 0.02.$$

12. 293 K 时, HCl(g) 溶于 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(l) 中, 形成理想的稀溶液. 当达到气一液平衡时, 液相中 HCl 的摩尔分数为 0.0385, 气相中 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(g) 的摩尔分数为 0.095. 已知 293 K 时, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(l) 的饱和蒸气压为 10.01 kPa. 试求

(1) 气一液平衡时, 气相的总压;

(2) 293 K 时, HCl(g) 在苯溶液中的 Henry 系数  $k_{x,B}$ .

解: (1) 液相中, HCl 的摩尔分数为:  $x_B$ . 气相中苯的摩尔分数为  $y_{\text{C}_6\text{H}_6}$ ,

$$293 \text{ K 时}, p_{\text{总}} = p_{\text{C}_6\text{H}_6} / y_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6}^* (1 - x_B)}{y_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{10.01 \times (1 - 0.0385)}{0.095} = 101.31 \text{ kPa}.$$

$$(2) k_{x,B} = \frac{p_{\text{HCl}}}{x_B} = \frac{101.31 - 10.01}{0.0385} = 2371.43 \text{ kPa}.$$

13. 在 333 K 时, 纯的苯胺和水的饱和蒸气压分别为 0.76 kPa 和 19.9 kPa, 在该温度下, 苯胺和水部分互溶, 分成两层. 在两个液相中, 苯胺的摩尔分数分别为 0.732 和 0.088. 假设每个液相中溶剂遵守 Raoult 定律, 溶质遵守 Henry 定律, 试求

(1) 在两液相中, 分别作为溶质的水和苯胺的 Henry 系数;

(2) 求出水层中, 每个组分的相对活度系数.

解: 平衡时, 任一组分在气相分压只有一个.

(1) 水为溶剂相中, 气相水的分压为  $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^D = 19.9 \text{ kPa} \times 0.912 = 18.149 \text{ kPa}$

苯胺为溶剂相中, 苯胺的摩尔分数为  $x_{\text{苯胺}}$

$$p_{\text{苯胺}} = P_{\text{苯胺}}^* \cdot x_{\text{苯胺}}^D = 0.732 \times 0.76 \text{ kPa} = 0.556 \text{ kPa}$$

Henry 常数: 苯胺中水的为

$$k_{x,*} = \frac{p_{\text{水}}}{x_{*}} = \frac{18.149}{0.268} = 67.72 \text{ kPa}$$

$$\text{水中苯胺的: } k_{x,\text{苯胺}} = \frac{p_{\text{苯胺}}}{x_{\text{苯胺}}} = 6.32 \text{ kPa}.$$

(2) 活度系数为相对值

a. 以拉乌尔定律为基准时

水层:  $p_{\text{水}} = p_{\text{水}}^* \cdot x_{\text{水}} \cdot \gamma_{\text{水}}$

$$\gamma_{\text{水}} = p_{\text{水}} / p_{\text{水}}^* \cdot x_{\text{水}} = 18.149 / 19.9 \times (0.912) = 1$$

$p_{\text{苯胺}} = p_{\text{苯胺}}^* \cdot x_{\text{苯胺}} \cdot \gamma_{\text{苯胺}}$

$$\gamma_{\text{苯胺}} = \frac{0.556}{0.76} \times 0.088 = 8.31$$

b. 以 Henry 定律计算时

$$\gamma_{\text{苯胺}} = p_{\text{苯胺}} / (k_{\text{苯胺}} \cdot x_{\text{苯胺}}) = 1$$

Henry 常数  $k_{x,B}$  是一个常数, 其数值取决于温度, 压力及溶质与溶剂的性质.

所以在水相中  $k_{\text{水}}$  与苯胺相中的  $k_{\text{水}}$  相同

$$\therefore \gamma_{\text{水}} = p_{\text{水}} / k_{\text{水}} \cdot x_{\text{水}} = \frac{k_{\text{水}} \cdot x_{\text{水}} (\text{苯胺})}{k_{\text{水}} \cdot x_{\text{水}}} = \frac{0.268}{0.912} = 0.294.$$

14. 在室温下, 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物. 现有一混合物的蒸气相, 其中 A 的摩尔分数为 0.4, 把它放在一个带活塞的汽缸内, 在室温下将汽缸缓慢压缩. 已知纯液体 A 与 B 的饱和蒸气压分别为  $p_A^* = 40.0 \text{ kPa}$ ,  $p_B^* = 120.0 \text{ kPa}$ , 试求

(1) 当液体开始出现时, 汽缸内气体的总压; (2) 当气体全部液化后, 再开始汽化时气体的组成.

解: (1) 刚开始出现液相时

$$\text{气相组成为 } y_A = 0.4 \quad y_B = 1 - y_A = 0.6$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B = p_A^* \cdot x_A + p_B^* (1 - x_A) \quad (1)$$

$$p_A / p_B = y_A / y_B \quad (2)$$

$$\text{①②联立解得: } x_A = \frac{2p_B^*}{3p_A^* + 2p_B^*} = 0.67$$

$$p = p_A + p_B = \frac{5}{3} p_B^* (1 - x_A) = 66.6 \text{ kPa}.$$

(2) 全部液化再汽化时, 液相组成的:  $x_A = 0.4$ ,  $x_B = 1 - x_A = 0.6$

同理, 根据 Raoult 定律

$$p = p_A + p_B = p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B$$

$$\text{气相 A 的分压: } p_A = p_A^* \cdot x_A = 40 \times 0.4 = 16 \text{ kPa}$$

$$\text{B 的分压: } p_B = p_B^* \cdot x_B = 120 \times 0.6 = 72 \text{ kPa}$$

$$\text{气相组成为: } y_A = p_A / (p_A + p_B) = \frac{16}{16 + 72} = 0.18$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.82.$$

15. 在 298 K 和大气压力下, 由 1 mol A 与 1 mol B 形成理想液态混合物, 试求混合过程的  $\Delta_{\text{mix}} V$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H$ ,  $\Delta_{\text{mix}} U$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S$  和  $\Delta_{\text{mix}} G$ .

解: 理想液态混合物中任一组分在全部浓度范围内遵从 Raoult 定律, 各组分的分子大小及作用力彼此近似或相等, 当一种组分的分子被另一种组分的分子取代时, 没有能量变化, 或空间结构的变化.

即:  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} U = 0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ ,

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_B \ln x_B = -2R \ln \frac{1}{2} = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = T \cdot \Delta_{\text{mix}} S = 11.53 \times 298 = 3435.94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

16. 在 293 K 时, 乙醚的蒸气压为 58.95 kPa, 今在 0.1 kg 乙醚中, 溶入某非挥发性有机物质 0.01 kg, 乙醚的蒸气压降低到 56.79 kPa, 试求该有机物质的摩尔质量.

解: Raoult 定律

$$p_A = p_A^* \cdot x_A$$

$$x_A = p_A / p_A^* = \frac{56.79}{58.95} = 0.96$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{W_Z / M_Z}{W_Z / M_Z + W_{\text{未}} / M_{\text{未}}} = \frac{0.1 / 74 \times 10^{-3}}{\frac{0.1}{74 \times 10^{-3}} + \frac{0.01 \times 10^3}{M_{\text{未}}}} = 0.96$$

$$\text{解得 } M_{\text{未}} = 177.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

17. 设某一新合成的有机物 R, 某中含碳、氢和氧的质量分数分别为:  $w(C) = 0.632$ ,  $w(H_2) = 0.088$ ,  $w(O_2) = 0.280$ . 今将 0.0702 g 该有机物溶于 0.804 g 樟脑中, 其凝固点比纯樟脑下降了 15.3 K. 试求该有机物的摩尔质量及其化学分子式. 已知樟脑的凝固点降低常数为  $k_f = 40.0 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$  (由于樟脑的凝固点降低常数较大, 虽然溶质的用量较少, 但凝固点降低值仍较大, 相对于沸点升高的实验, 其准确度较高).

解:稀溶液凝固点降低公式:

$$\Delta T_f = k_f \cdot m_B = k_f \cdot \frac{W_B}{M_B \cdot W_A}$$

$$\text{即: } 15.3 K = 40.0 K \cdot mol^{-1} \cdot kg \times \frac{0.0702 g}{M_B \cdot 0.804 g}$$

$$M_B = 228.3 g \cdot mol^{-1}$$

$$\text{碳原子个数为: } M_B \cdot W_{(C)} / M_{(C)} = \frac{228.3 \times 0.63^2}{12} = 12$$

同理: H 原子个数为: 20

O 原子个数为: 4

其化学分子式为:  $C_{12}H_{20}O_4$ .

18. 将 12.2g 苯甲酸溶于 100g 乙醇中, 使乙醇的沸点升高了 1.13 K. 若将这些苯甲酸溶于 100g 苯中, 则苯的沸点升高了 1.36 K. 计算苯甲酸在这两种溶剂中的摩尔质量. 计算结果说明了什么问题. 已知在乙醇中的沸点升高常数为  $k_b = 1.19 K \cdot mol^{-1} \cdot kg$ , 在苯中为  $k_b = 2.60 K \cdot mol^{-1} \cdot kg$ .

解: 稀溶液沸点升高  $\Delta T_b = k_b \cdot m_B$

$$\text{在乙醇中 } M_B = \frac{W_B}{W_A} \cdot \frac{K_b}{\Delta T_b} = \frac{12.2}{100} \cdot \frac{1.19 \times 10^3}{1.13} = 128.5 g \cdot mol^{-1}$$

$$\text{在苯中 } M_B' = \frac{W_B}{W_A} \cdot \frac{\Delta' T_b}{k_b} = \frac{12.2}{100} \times \frac{2.6 \times 10^3}{1.36} = 233.2 g \cdot mol^{-1}$$

$$M_B(\text{苯}) \approx 2M_B(\text{乙醇})$$

故在苯中以双分子缔合形式存在.

19. 可以用不同的方法计算沸点升高常数. 根据下列数据, 分别计算  $CS_2(l)$  的沸点升高常数.

(1) 3.20 g 的萘( $C_{10}H_8$ )溶于 50.0 g 的  $CS_2(l)$  中, 溶液的沸点较纯溶剂升高了 1.17 K;

(2) 1.0 g 的  $CS_2(l)$  在沸点 319.45 K 时的汽化焓值为  $351.9 J \cdot g^{-1}$ ;

(3) 根据  $CS_2(l)$  的蒸气压与温度的关系曲线, 知道在大气压力 101.325 kPa 及其沸点 319.45 K 时,  $CS_2(l)$  的蒸气压随温度的变化比率为  $3293 Pa \cdot K^{-1}$  (见后面 Clapeyron 方程).

解: (1) 沸点升高:  $\Delta T_b = k_b \cdot m_B = k_b \cdot \frac{W_B}{M_B \cdot W_A}$

$$k_b = \frac{\Delta T_b \cdot M_B \cdot W_A}{W_B} = \frac{1.17 \times 1.28 \times 10^{-3} \times 5.0}{3.20} = 2.34 kg \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}.$$

(2) 稀溶液, 若  $\Delta_{vap} H_m$  与温度无关.

$$k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_{m,A}} \cdot M_A = \frac{8.314 \times (319.45)^2 \cdot M_A}{351.9 \times M_A} = 2.41 kg \cdot mol^{-1}.$$

(3) 克拉贝龙方程式:  $dP/dT = \frac{\Delta_{vap} H}{T \cdot \Delta_{vap} V}$  液体体积与气体相比, 可忽略不计

$$dp/dT = \frac{\Delta_{vap} H}{T \cdot V(g)} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} \cdot p$$

$$k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H} \cdot M_A = \frac{p \cdot M_A}{dp/dT} = \frac{101.325 \times 76.1}{3293} = 2.34 kg \cdot mol^{-1} \cdot K.$$

20. 在 300 K 时, 将葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ )溶于水中, 得葡萄糖的质量分数为 0.044 的溶液. 试求

(1) 该溶液的渗透压;

(2) 若用葡萄糖不能透过的半透膜, 将溶液和纯水隔开, 试问在溶液一方需要多高的水柱才能使之平衡. 设这时溶液的密度为  $1.015 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ .

解: (1) 设溶液质量为 1 kg.

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \frac{(1 kg / 0.180 kg \cdot mol^{-1}) \times 0.044 \times 8.314 \times 300 \times 1.015 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}}{1 kg} = 618.83 kPa.$$

(2) 需要水柱的高度为  $\rho_k gh = \Pi$

$$h = \frac{\Pi}{\rho_k \cdot g} = \frac{618.83 \text{ kPa}}{1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 9.8 \cdot \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}} = 63.15 \text{ m.}$$

21. (1) 人类血浆的凝固点为  $-0.5^\circ\text{C}$  ( $272.65 \text{ K}$ ), 求在  $37^\circ\text{C}$  ( $310.15 \text{ K}$ ) 时血浆的渗透压. 已知水的凝固点降低常数  $k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ , 血浆的密度近似等于水的密度, 为  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

(2) 假设某人在  $310 \text{ K}$  时其血浆的渗透压为  $729 \text{ kPa}$ , 试计算葡萄糖等渗溶液的质量摩尔浓度.

解: (1)  $\Pi V = n_B RT$ . 稀溶液

$$\Pi = \frac{n_B RT}{W_A / \rho_A} = m_B \cdot RT \cdot \rho_A$$

$$\Delta T_f = k_f \cdot m_B \quad \text{即 } m_B = \frac{\Delta T_f}{k_f}$$

$$\Pi = \frac{\Delta T_f}{k_f} \cdot RT \cdot \rho_A = \frac{0.5 \text{ K}}{1.86 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310.15 \text{ K} \times 1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 693.17 \text{ kPa.}$$

$$(2) \Pi = \frac{n_B \cdot RT}{W_A / \rho_A} = m_B \cdot RT \cdot \rho_A$$

$$m_B = \frac{\Pi}{RT \cdot \rho_A} = \frac{729 \text{ kPa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 310 \text{ K} \times 1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0.283 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

22. 在  $298 \text{ K}$  时, 质量摩尔浓度为  $m_B$  的  $\text{NaCl(B)}$  水溶液, 测得其渗透压为  $200 \text{ kPa}$ . 现在要从该溶液中取出  $1 \text{ mol}$  纯水, 试计算这过程的化学势的变化值. 设这时溶液的密度近似等于纯水的密度, 为  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

解: 溶液是大量的, 且为稀溶液有

$$\Delta \mu = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^* - \mu_{\text{sol}} \quad \text{压力对体积影响不大时}$$

$$\Delta \mu = \mu_{\text{sol}} + V_A \Pi - \mu_{\text{sol}}$$

$$= \frac{1 \text{ mol} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \times 200 \times 10^3 \text{ Pa} = 3.6 \text{ J.}$$

23. 某水溶液含有非挥发性溶质, 在  $271.65 \text{ K}$  时凝固. 试求

(1) 该溶液的正常沸点;

(2) 在  $298 \text{ K}$  时 蒸气压, 已知该温度时纯水的蒸气压为  $3.178 \text{ kPa}$ ;

(3) 在  $298 \text{ K}$  时的渗透压. 假设溶液是理想的稀溶液.

解: (1) 水的凝固点降低  $k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

沸点升高  $k_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{cases} \Delta T_f = k_f \cdot m_B \\ \Delta T_b = k_b \cdot m_B \end{cases}$$

$$\text{即: } \Delta T_b = k_b / k_f \times \Delta T_f = \frac{0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.86 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} (273.15 \text{ K} - 271.65 \text{ K}) = 0.42 \text{ K}$$

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \Rightarrow T_b = \Delta T_b + T_b^* = 373.15 + 0.42 = 373.57 \text{ K.}$$

$$(2) m_B = \Delta T_f / k_f = 1.5 \text{ K} / 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

理想稀溶液, 根据 Raoult 定律  $p_A = p_A^* \cdot x_A = p_A^* (1 - x_B)$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{W_A / M_A} = m_B \cdot M_A$$

$$x_B = m_B \cdot M_A = 0.806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0145$$

$$p_A = p_A^* (1 - 0.0145) = 3.178 \text{ kPa} (1 - 0.0145) = 3.132 \text{ kPa.}$$

(3) 渗透压

$$\Pi V_A = n_B RT$$

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{n_B}{V_A} \cdot RT = \frac{n_B \cdot \rho_A}{W_A} \cdot RT \\ &= 0.806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \\ &= 1996.92 \text{ kPa}. \end{aligned}$$

24. 由三氯甲烷(A)和丙酮(B)组成的溶液,若液相的组成的  $x_B = 0.713$ , 则在 301.4 K 时的总蒸气压为 29.39 kPa, 在蒸气中丙酮(B)的组成为  $y_B = 0.818$ . 已知在该温度时, 纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57 kPa. 试求: 在三氯甲烷和丙酮组成的溶液中, 三氯甲烷的相对活度  $a_{x,A}$  和活度系数  $\gamma_{x,A}$ .

解: 根据 Raoult 定律

$$\begin{aligned} p_A &= p_A^* \cdot a_A \\ a_A &= p_A / p_A^* = \frac{p_A (1 - y_B)}{p_A^*} = \frac{29.39(1 - 0.818)}{29.57} = 0.18 \\ \gamma_A &= a_A / x_A = \frac{0.18}{1 - 0.713} = 0.627. \end{aligned}$$

25. 在 288 K 时, 1 mol NaOH(s)溶在 4.559 mol 的纯水中所成溶液的蒸气压为 596.5 Pa, 在该温度下, 纯水的蒸气压为 1705 Pa. 试求

- (1) 溶液中水的活度;
- (2) 在溶液和在纯水中, 水的化学势的差值.

$$\text{解: (1)} a_A = p_A / p_A^* = \frac{596.5}{1705} = 0.35.$$



$$\Delta\mu = \mu_A^* - \mu_{A(\text{sol})} = \mu_A^* - (\mu_A^* + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}) = -RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -8.314 \times 288 \ln 0.35 = 2513.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

26. 在 300 K 时, 液态 A 的蒸气压为 37.33 kPa, 液态 B 的蒸气压为 22.66 kPa, 当 2 mol A 与 2 mol B 混合后, 液面上蒸气的总压为 50.66 kPa, 在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60. 假定蒸气为理想气体, 试求

- (1) 溶液中 A 和 B 的活度;
- (2) 溶液中 A 和 B 的活度系数;
- (3) 混合过程的 Gibbs 自由能变化值  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}}$ ;
- (4) 如果溶液是理想的, 求混合过程的 Gibbs 自由能变化值  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$ .

解: (1) 由拉乌尔定律

$$a_A = p_A / p_A^* = \frac{p_{\text{总}} \times y_A}{p_A^*} = \frac{50.66 \times 0.6}{37.33} = 0.81$$

$$\text{同理 } a_B = \frac{p_{\text{总}} \times y_B}{p_B^*} = \frac{50.66 \times 0.4}{22.66} = 0.89.$$

$$(2) \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = 1.62$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.89}{0.5} = 1.78.$$

$$(3) \Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}} = RT \sum_B n_B \ln a_B = -1582 \text{ J}.$$

$$(4) \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = RT \sum_B n_B \ln x_B = -6915 \text{ J}.$$

27. 262.5 K 时, 在 1.0 kg 水中溶解 3.30 mol 的 KCl(s)形成饱和溶液, 在该温度下饱和溶液与冰平衡共存. 若以纯水为标准态, 试计算饱和溶液中水的活度是活度系数. 已知水的摩尔凝固焓变为  $\Delta_{\text{fre}} H_m = 601 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解: 实际液体混合物在 262.5 K 时, 饱和溶液与冰共存有

$$d\mu_A(l) = d\mu_A(s)$$

$$\text{即 } (\partial \mu_A(l) / \partial T)_p \cdot a_A \cdot dT + (\partial \mu_A(l) / \partial a_A) da_A = (\partial \mu_A(s) / \partial T)_p \cdot dT$$

$$\text{溶液 } \mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \text{ 代入}$$

$$-S_A(l)dT + \frac{RT}{a_A}da_A = -S_m^* \cdot A(s)dT$$

$$\frac{RT}{a_A}da_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m^* \cdot A}{T}dT$$

$$\therefore \ln a_A = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m^* \cdot A}{R \cdot (T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

$$\text{解得 } \ln a_A = -\frac{-601}{8.314(273.2)^2} (262.5 - 273.2)$$

$$a_A = 0.9897, x_A = \frac{1000/18}{1000/18 + 3.3} = 0.94$$

$$r_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.9897}{0.94} = 1.0529.$$

28. 在 298 K 时, 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 0.10 dm<sup>3</sup> 水中, 试计算

(1) 若每次用 0.02 dm<sup>3</sup> 乙醚萃取, 连续萃取两次, 水中还余下有机酸的量. 设所用乙醚事先已被水所饱和, 萃取时不会再有乙醚溶于水;

(2) 若用 0.04 dm<sup>3</sup> 乙醚萃取一次, 水中还余下有机酸的量.

解: (1) 用 0.02 dm<sup>3</sup> 乙醇萃取两次

$$W_B/W_{\text{总}} = \left(\frac{KV}{KV+V_{(A)}}\right)^n \quad V_A \text{ 为溶剂的体积(每次萃取)}$$

$$\begin{aligned} W_B &= \left(\frac{KV}{KV+V_{(A)}}\right)^2 \cdot W_{\text{总}} \\ &= \left(\frac{0.4 \times 0.1}{0.4 \times 0.1 + 0.02}\right)^2 \times 5 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ &= 2.22 \times 10^{-3} \text{ kg.} \end{aligned}$$

(2) 同理一次萃取

$$\begin{aligned} W_B &= \left(\frac{KV}{KV+V_{(A)}}\right) \cdot W_{\text{总}} \\ &= \left(\frac{0.4 \times 0.1}{0.4 \times 0.1 + 0.04}\right) \times 5 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ &= 2.5 \times 10^{-3} \text{ kg.} \end{aligned}$$

29. 在 1.0 dm<sup>3</sup> 水中含有某物质 100 g, 在 298 K 时, 用 1.0 dm<sup>3</sup> 乙醚萃取一次, 可得该物质 66.7 g. 试求

(1) 该物质在水和乙醚之间的分配系数;

(2) 若用 1.0 dm<sup>3</sup> 乙醚分 10 次萃取, 能萃取出该物质的质量.

解: (1) 溶液中剩余  $W_B$  为

$$W_B = \left(\frac{KV}{KV+V_{(A)}}\right)^n \cdot W_{\text{总}}$$

一次萃取, 蒸馏得到 66.7 g

$$\begin{aligned} W_{\text{总}} - W_B &= W_{\text{总}} \left[1 - \frac{KV}{KV+V_A}\right] \\ &= 0.1 \text{ kg} \left[1 - \frac{K \times 1}{K \times 1 + 1}\right] \\ &= 66.7 \times 10^{-3} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\therefore K = 0.5.$$

$$(2) V_{(A)} = 1.0 \text{ dm}^3 / 10 = 0.1 \text{ dm}^3$$

得到物质的质量:

$$W_{\text{总}} - W_B = W_{\text{总}} \left[1 - \left(\frac{KV}{KV+V_A}\right)^{10}\right]$$

$$=0.1 \text{ kg} [1 - (\frac{0.5 \times 1}{0.5 \times 1 + 0.1})^{10}] \\ =0.084 \text{ kg.}$$

30. 在 293 K 时, 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  溶液, 其上方  $\text{NH}_3(\text{g})$  的蒸气压为 4.43 kPa; 浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  溶液, 其上方  $\text{NH}_3(\text{g})$  的蒸气压为 0.8866 kPa. 求  $\text{NH}_3(\text{g})$  在  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  两个液相间的分配系数.

解: 在定温定压下达到平衡时

$$\text{分配系数 } K = \exp \frac{(H_{B(\text{H}_2\text{O})}^* - H_{B(\text{CHCl}_3)}^*)}{RT}$$

$$\text{而 } \mu_{B(\text{CHCl}_3)} = \mu_{B(\text{CHCl}_3)}^* + RT \ln a_{B(\text{CHCl}_3)} = RT \ln p_{B \cdot 1} \quad ①$$

$p_{B \cdot 1}$  为其蒸气压

$$\mu_{B(\text{H}_2\text{O})} = \mu_{B(\text{H}_2\text{O})}^* + RT \ln a_{B(\text{H}_2\text{O})} = RT \ln p_{B \cdot 2} \quad ②$$

$$② - ① \text{ 得: } \mu_{B(\text{H}_2\text{O})}^* - \mu_{B(\text{CHCl}_3)}^* = RT(\ln \frac{p_{B \cdot 2}}{p_{B \cdot 1}} + \ln \frac{a_{B(\text{CHCl}_3)}}{a_{B(\text{H}_2\text{O})}})$$

$$\frac{\mu_{B(\text{H}_2\text{O})}^* - \mu_{B(\text{CHCl}_3)}^*}{RT} = \ln \frac{p_{B \cdot 2} \cdot a_{B(\text{CHCl}_3)}}{p_{B \cdot 1} \cdot a_{B(\text{H}_2\text{O})}} \text{ (若两者活度系数均为 1, 即 } a_{B(\text{CHCl}_3)} = m_{B(\text{CHCl}_3)})$$

$$K = \frac{p_{B \cdot 2}}{p_{B \cdot 1}} \cdot \frac{a_{B(\text{CHCl}_3)}}{a_{B(\text{H}_2\text{O})}} \\ = \frac{0.8866 \times 0.1}{4.43 \times 0.05} \\ = 0.4$$

另外也可以利用  $\text{NH}_3$  在两相中分配达平衡时, 其蒸汽压只有一个即用浓度除以蒸气压, 进行计算.

$$K = \frac{a_{B(\text{CHCl}_3)}}{p_{B \cdot 1}} / \frac{a_{B(\text{H}_2\text{O})}}{p_{B \cdot 2}}$$

结果一样.

## 第五章 相平衡

1.  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解的反应方程为  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ . 当用  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  进行分解达平衡时, 系统的组分数、自由度数和可能平衡共存的最大相数各为多少?

解:  $S=3, C=S-R=2$

$\Phi=3, f=C+2-\Phi=1$

$f=0$  时,  $\Phi$  最大为 4.

2. 指出如下各系统的组分数、相数和自由度数各为多少?

(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  在抽空容器中, 部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g}), \text{HCl}(\text{g})$  达平衡;

(2)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  在含有一定量  $\text{NH}_3(\text{g})$  的容器中, 部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g}), \text{HCl}(\text{g})$  达平衡;

(3)  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  与任意量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  混合, 达分解平衡;

(4) 在 900K 时  $\text{C}(\text{s})$  与  $\text{CO}(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g})$  达平衡.

解:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

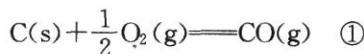
(1)  $S=3, C=S-R-R' (R=1, R'=1) [\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$

$C=1, \Phi=2, f=C-\Phi+2=1$

(2)  $S=3, C=S-R-R'=2 \Phi=2, f=C-\Phi+2=2$

(3)  $S=3, C=S-R-R'=3-1-0=2, \Phi=2$

$f=C-\Phi+2=2$  (同 2)

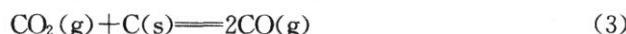


$S=4, C=R-R'$  (2) 中  $[\text{CO}]$  的量不定

$R'=0, C=S-R-R'=4-2-0=2$

$\Phi=2 f^* = C+1-\Phi=1$ .

3. 在制水煤气的过程中, 有五种物质,  $\text{C}(\text{s}), \text{CO}(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  建立如下三个平衡, 试求该系统的独立组分数.



解: 建立 3 个平衡, (3) 式可由 (1) + (2) 得到

$R=2, S=5$

$C=S-R-R'=3$ .

4. 已知  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  可以生成如下三种水合物:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}), \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  试求

(1) 在大气压下, 与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和冰平衡共存的水合盐的最大值;

(2) 在 298K 时, 与水蒸气平衡共存的水合盐的最大值.

解: (1)  $S=5, R=3, R'=0 C=S-R-R'=2$

每生成一种含水盐,  $R$  增加 1,  $S$  增加 1,  $C$  值不变.

在  $p^\circ$  下,  $f^* = C+1-\Phi$   $f^* = 0$  时  $\Phi$  最大为 3.

已知有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  两相, 则还能生成一种含水盐.

(2) 同样地,  $f^* = C+1-\Phi$   $\Phi$  最大为 3

故还可最多有两种含水盐生成.

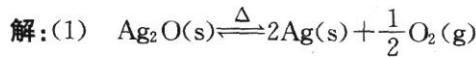
5. 在不同温度下,测得  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  分解时氧气的分压如下:

$T/\text{K}$	401	417	443	463	486
$p(\text{CO}_2)/\text{kPa}$	10	20	51	101	203

试问

(1) 分别于 413K 和 423K 时,在空气中加热银粉,是否有  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  生成?

(2) 如何才能使  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  加热到 443K 时不分解?



空气中  $\text{O}_2$  的分压为  $0.21 \times p^\circ = 0.21 \times 101.325 \text{ kPa} = 21.3 \text{ Pa}$

当空气中  $\text{O}_2$  的分压大于或等于  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压力时,能生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,否则不能,作  $p_{\text{O}_2} - T$  图,可以看出 413K 时  $p_{\text{O}_2}$  的压力 < 空气中  $\text{O}_2$  的分压,能生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,而在 423K 时  $p_{\text{O}_2} = 25 \text{ kPa} > 0.21 \text{ Pa}$  不能生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ 。(图略)

(2) 从所给数据可知,在 443K 时,  $p_{\text{O}_2}$  解的平衡压力为 51kPa 故当  $\text{O}_2$  的分压大于 51kPa 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  不分解.

6. 通常在大气压力为 101.3kPa 时,水的沸点为 373K,而在海拔很高的高原上,当大气压力降为 66.9kPa 时,这时水的沸点为多少?已知水的标准摩尔气化焓为  $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,并设其与温度无关.

解:根据 Clauisius-Clapeyron 方程式

$$d\ln p/dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT}$$

$\Delta_{\text{vap}} H_m$  与温度无关.

$$\ln p_2/p_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{66.9}{101.3} = \frac{40.67 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 361.56 \text{ K.}$$

7. 某种溜冰鞋下面冰刀与冰的接触面为:长 7.62cm,宽  $2.45 \times 10^{-3} \text{ cm}$ .若某运动员的体重为 60kg,试求

(1) 运动员施加于冰面的总压力;

(2) 在该压力下冰的熔点.

已知冰的摩尔熔化焓为  $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,冰的正常熔点为 273K,冰和水的密度分别为 920 和  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

解: $p_{\text{总}} = p^\circ + p_{\text{运}}$

$$p_{\text{运}} = G/s = mg/s = \frac{6.0 \times 9.8}{2 \times 7.62 \times 2.45 \times 10^{-3}}$$

$$= 1.58 \times 10^8 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{运}} \gg p^\circ, \quad p_{\text{总}} = p_{\text{运}} = 1.58 \times 10^8 \text{ Pa}$$

根据克拉贝龙方程.

$$dp/dT = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \cdot \Delta_{\text{fus}} V_m}$$

$$\Delta_{\text{fus}} V_m = 18 \times 10^{-3} \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{920} \right)$$

$$= -1.556 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{\Delta_{\text{fus}} V_m} \ln T_2/T_1$$

$$1.58 \times 10^8 \text{ Pa} - 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = \frac{6.01 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.566 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$-0.04114 = \ln \frac{T_2}{273 \text{ K}}$$

$$T_2 = 262.2 \text{ K.}$$

8. 已知在 1013kPa 时, 正己烷的正常沸点为 342K, 假事实上它符合 Trouton 规则, 即  $\Delta_{\text{vap}} H_m / T_b \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求 298K 时正己烷的蒸气压.

解: 根据 Trouton 规则

$$\Delta_{\text{vap}} H_m / T_b \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 88 \times 342 = 116.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据克拉贝龙方程

$\Delta_{\text{vap}} H_m$  与温度无关.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 = \frac{116.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{342 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) + \ln 101.3 \text{ kPa}$$

$$p_2 = 0.41 \text{ kPa.}$$

9. 从实验测得乙烯的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{1921 \text{ K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5K 时的摩尔蒸发焓变.

解: 根据克拉贝龙方程. 当  $V_g \gg V_l$

$$d \ln p / dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

从乙烯蒸气压与温度关系式得.

$$d \ln p / dT = 1921 \text{ K} / T^2 + 1.75 / T - 1.928 \times 10^{-2}$$

在乙烯的正常沸点  $T = 169.5 \text{ K}$  时

$$d \ln p / dT = 0.058 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 8.314 \times 0.058 \times 169.5 \times = 81.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

10. 已知液态砷 As(l) 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{5665 \text{ K}}{T} + 20.30$$

固态砷 As(s) 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{15999 \text{ K}}{T} + 29.76$$

试求砷的三相点的温度和压力.

解: 在三相点上, 固态与液态砷的  $p, T$  相等.

$$\begin{cases} \ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{5665}{T} \text{ K} + 20.30 \\ \ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{15999}{T} \text{ K} + 29.76 \end{cases}$$

$$\text{解得: } T = 1092.4 \text{ K}, \quad p = 3664.38 \text{ kPa.}$$

11. 在 298K 时, 纯水的饱和蒸气压为 3167.4Pa, 若在外压为 101.3kPa 的空气中, 求水的饱和蒸气压为多少? 空气在水中溶解的影响可忽略不计.

解: 外压与蒸气压的关系, 空气不溶解于水, 可看成是不活泼气体,  $\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$   $p_g^*$  是无惰性气体时的蒸气压,  $p_g$  是当外压为  $p_e$  时, 有惰性气体存在时的蒸气压

无惰性气体时的蒸气压,  $p_g^*$  是当外压为  $p_e$  时, 有惰性气体存在时的蒸气压

依题意得 等温  $\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$

$$\ln \frac{p_g}{3167.4} = \frac{V_m(l)}{8.314 \times 298} (101.3 \times 10^3 - 3167.4)$$

$$V_m(l) = \frac{18g \cdot mol^{-1} \times 1mol}{1g \cdot cm^{-3}} = 18cm^3 = 1.8 \times 10^{-5} m^3$$

$$p_g = 3169.66Pa$$

可以看出影响很小,因为  $V(g) \gg V(l)$ .

12. 在 360K 时,水(A)与异丁醇(B)部分互溶,异丁醇在水相中的摩尔分数为  $x_B = 0.021$ . 已知水相中的异丁醇符合 Henry 定律, Henry 系数  $k_{x,B} = 1.58 \times 10^6 Pa$ . 试计算在与之平衡的气相中,水与异丁醇的分压. 已知水的摩尔蒸发焓为  $40.66 kJ \cdot mol^{-1}$ ,且不随温度而变化. 设气体为理想气体.

解: 水相中的异丁醇符合 Henry 定律

$$有 p_B = k_{x,B} \cdot x_B = 1.58 \times 10^6 Pa \times 0.021 = 33180Pa$$

$$水的分压 p_A = p^0 - p_B = (101300 - 33180)Pa = 68120Pa.$$

13. 根据所示碳的相图(图 5-4),回答如下问题:

(1) 曲线 OA, OB, OC 分别代表什么意思?

(2) 指出 O 点的含义,

(3) 碳在常温、常压下的稳定状态是什么?

(4) 在 2000K 时,增加压力,使石墨转变为金刚石是一个放热反应,试从相图判断两者的摩尔体积哪个大?

(5) 试从相图上估计,在 2000K 时,将石墨转变为金刚石至少要加多大压力?

解:(1) OA 代表,金刚石与石墨的两相平衡线,OB 表示液态 C 与石墨的两相平衡线,OC 代表金刚石与液相 C 的两相平衡线.

(2) O 点代表液态 C, 金刚石和石墨的三相点是 OA, OB, OC 的交点. 此点,  $\Phi=3, f=0$ , 三相点的温度压力皆由系统确定.

(3) 碳在常温,常压下稳定状态是石墨.

(4) 根据克拉贝龙方程.

$$dp/dT = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}, \quad \text{石墨}(s) \rightleftharpoons \text{金刚石}(s)$$

$dp/dT$  即为 OA 线的斜率为正.

$$\frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} > 0 \quad \Delta H_m < 0, T > 0$$

$$\therefore \Delta V_m < 0$$

即由石墨变成金刚石体积减小,石墨的摩尔体积较大.

(5) 估计  $53 \times 10^8 Pa$  时可以将石墨转变为金刚石.

14. 在外压为  $101.3kPa$  的空气中,将水蒸气通入固体碘  $I_2(s)$  与水的混合物中,进行蒸汽蒸馏. 在 371.6K 时收集馏出蒸汽冷凝,分析馏出物的组成得知,生 100g 水中含碘 81.9g. 试计算在 371.6K 时碘的蒸气压.

$$\text{解: } \frac{n_{I_2}}{n_{H_2O}} = \frac{W_{I_2}/M_{I_2}}{W_{H_2O}/M_{H_2O}} = \frac{81.9/254}{100/18} = 0.058$$

$$\text{而 } p_{I_2} / p_{H_2O} = n_{I_2} / n_{H_2O}$$

$$p_{I_2} + p_{H_2O} = p$$

$$\text{解出: } p_{I_2} = 5556.87Pa \quad p_{H_2O} = 5556.9Pa$$

图 5-4

15. 水(A)与氯苯(B)互溶度极小,故对氯苯进行蒸汽蒸馏. 在 101.3kPa 的空气中,系统的共沸点为 365K,这时氯苯的蒸气分压为 29kPa. 试求

(1)气相中氯苯的含量  $y_B$

(2)欲蒸出 1000 kg 纯氯苯,需消耗多少水蒸气? 已知氯苯的摩尔质量为  $112.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解:(1)在  $p^\circ$  空气中,氯苯的蒸气压为 29kPa,则水的蒸气压为,  $p_{H_2O}$

$$y_B = p_B / p_{\text{总}} = p_{C_6H_5Cl} / p^\circ = \frac{29}{101.3} = 0.286$$

$$(2) n_{C_6H_5Cl} / n_{H_2O} = \frac{p_{C_6H_5Cl}}{p_{H_2O}}$$

$$\text{即: } \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A} = \frac{29}{(101.3 - 29)}$$

$$\frac{1000 \text{ Kg} / 112.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{W_A / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{39 \text{ kPa}}{72.3 \text{ kPa}}$$

$$W_A = W_{H_2O} = 398.9 \text{ kg}$$

需消耗水, 398.9kg.

16. 在 273K 和 292K 时,固体苯的蒸气压分别为 3.27kPa 和 12.30kPa,液体苯在 293K 时的蒸气压为 10.02kPa,液体苯的摩尔蒸发焓为  $34.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试求

(1)303K 时液体苯的蒸气压;

(2)固体苯的摩尔升华焓;

(3)固体苯的摩尔熔化焓.

解:(1)克拉贝龙方程式:

$$\ln p_2 / p_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 / 10.02 \text{ kPa} = \frac{34.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{303 \text{ K}} \right)$$

$$p_2 = 15.92 \text{ kPa}.$$

$$(2) \text{同理: } \ln p'_2 / p'_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{12.30}{3.27} = \frac{\Delta H_m}{8.314} \times \left( \frac{1}{273 \text{ K}} - \frac{1}{393 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_m = 44.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$(3) \Delta_{\text{熔}} H_m = \Delta_{\text{升}} H_m - \Delta_{\text{蒸}} H_m$$

$$= 44.05 - 34.17 = 9.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

17. 在 298K 时,水(A)与丙醇(B)的二组分液相系统的蒸气压与组成的关系如下表所示,总蒸气压在  $x_B = 0.4$  时出现极大值:

$x_B$	0	0.05	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
$p_B / \text{Pa}$	0	1440	1813	1893	2013	2653	2584	2901
$p_{\text{总}} / \text{Pa}$	3168	4533	4719	4786	4653	4160	3668	2901

(1)请画出  $p-x-y$  图,并指出各点、线和面的含义和自由度;

(2)将  $x_B = 0.56$  的丙醇水溶液进行精馏,精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品?

(3)若以 298K 时的纯丙醇为标准态,求  $x_B = 0.2$  的水溶液中,丙醇的相对活度和活度因子.

解:(1)最低恒沸点  $O$ ,当  $T$  为定值时其自由度为 0.

$AOB$  为液相线,表示液体刚开始汽化出现气相. $T$  不变时,  $f=1$ .  $AOB$  以上的自由度为:

$$\Phi=1, f=2$$

$AO, OB$  为气相线,表示液体全部气化,同理  $f=1$

$AO, OB$  以下为气相,  $\Phi=1, f=2$

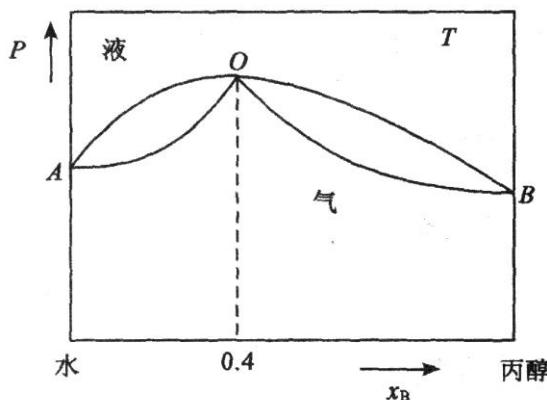


图 5-5

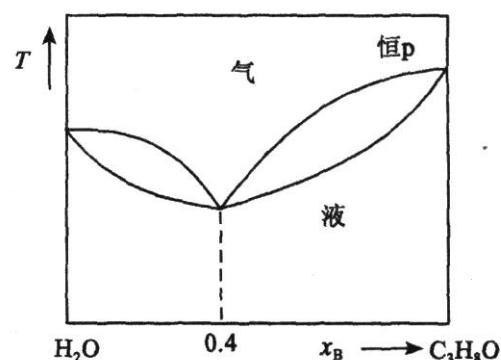


图 5-6

两线之间的部分  $\Phi=2, f=1$ .

(2) 在  $x_B=0.56$  时进行精馏

塔顶得到恒沸混合物,塔底得到纯  $C_3H_8O$ .

(3) 在 298K 时,以纯丙醇为标准态.

根据  $p_B = p_B^* \cdot a_B$  (在  $x=0.2$  时)

$$a_B = p_B / p_B^* = 0.625$$

$$\therefore \gamma_B = a_B / x_B = \frac{0.625}{0.2} = 3.125.$$

18. 在标准压力 100kPa 下,乙醇(A)和乙酸乙酯(B)二元液相系统的组成与温度的关系如下表所示:

T/K	351.5	349.6	346.0	344.8	345.0	348.2	350.3
$x_B$	0	0.058	0.290	0.538	0.640	0.900	1.000
$y_B$	0	0.120	0.400	0.538	0.602	0.836	1.000

乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统有一个最低恒沸点.请根据表中数据:

(1)画出乙醇和乙酸乙酯二元液相系统的  $T-x-y$  图;

(2)将纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后加到精馏塔中,经过足够多的塔板,在精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品?

解:(1)最低恒沸点时,  $x_B=y_B=0.538$ , 相图如图 5-7.

(2)把纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后,若  $x_B < 0.538$  时,则精馏后在塔底得到乙醇,在塔顶得到恒沸混合物.

$x_B=0.538$  时 得到恒沸混合物

$x_B > 0.538$  时,塔底得到乙酸乙酯,塔顶得到恒沸混合物.

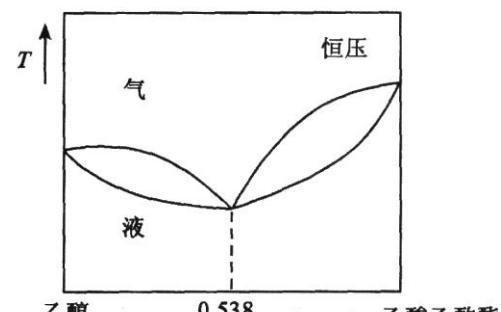


图 5-7

19. 在大气压力下,水(A)与苯酚(B)二元液相系统在 341.7K 以下都是部分互溶.水层(1)和苯酚层(2)中,含苯酚(B)的质量分数  $w_B$  与温度的关系如下表演所示:

T/K	276	297	306	312	319	323	329	333	334	335	338
$w_B(1)$	6.9	7.8	8.0	7.8	9.7	11.5	12.0	13.6	14.0	15.1	18.5
$w_B(2)$	75.5	71.1	69.0	66.5	64.5	62.0	60.0	57.6	55.4	54.0	50.0

- (1)画出水与苯酚二元液相系统的  $T-x$  图；  
 (2)从图中指出最高会溶温度和在该温度下苯酚(B)的含量；  
 (3)在 300K 时, 将水与苯酚各 1.0kg 混合, 达平衡后, 计算此时水与苯酚共轭层中各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量；  
 (4)若在(3)中再加入 1.0kg 水, 达平衡后, 再计算此时水与苯酚共轭层中各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量。

解:(1)相图大致如图 5-8.

(2)部分互溶的双液体系, 在帽形区内系统分两相, 称为共轭层,  $A'$  与  $A''$  为共轭配对点, 两共轭层的组成的平均值与温度近似呈线性关系, 平均值对应点的连线与平衡曲线的交点所对应的温度即为会溶温度。

先求平衡点连线得会溶温度约为 339.6K, 苯酚的含量约为: 33.3%.

(3)在 300K 时, 从图中得出,  $w_B(1) = 7.9\%$ ,  $w_B(2) = 70.4\%$

设水层中总重量为:  $W_{H_2O}$ , 酚层总重量为  $W_{酚}$ .

$$W_{H_2O} + W_{酚} = 2.0\text{kg}$$

$$\text{且 } W_{H_2O} \cdot w_B(1) + W_{酚} \cdot w_B(2) = 1\text{kg}$$

$$\text{解得: } W_{H_2O} = 0.643\text{kg}, W_{酚} = 1.357\text{kg}.$$

(4)在相同温度下, 加入 1kg 水后,  $w_B$  不变,  $w_B(1) = 7.9\%$

$$w_B(2) = 70.4\%$$

$$\text{有: } W_{H_2O} + W_{酚} = 3.0\text{kg}$$

$$W_{H_2O} \cdot w_B(1) + W_{酚} \cdot w_B(2) = 1\text{kg}$$

$$\text{解出: } W_{H_2O} = 1.751\text{kg}, W_{酚} = 1.249\text{kg}.$$

20. 已知活泼的轻金属 Na(A) 和 K(B) 的熔点分别为 372.7K 和 336.9K,

两者可以形成一个不稳定化合物  $Na_2K$  (s), 该化合物在 280K 时分解为纯金属 Na(s) 和含 K 的摩尔分数为  $x_B = 0.42$  的熔化物。在 258K 时, Na(s) 和 K(s) 有一处低共熔化合物, 这时含 K 的摩尔分数为  $x_B = 0.68$ 。试画出 Na(s) 和 K(s) 的二组分低共熔相图, 并分析各点、线和面的相态和自由度。

解: O 点为转熔温度, 三相共存  $f^* = 0$

MNDE 以上, 溶液单相区,  $\Phi = 1$

$$C = 2 \quad f^* = 2$$

MNOF 区, 两相平衡 (Na(s) 与熔

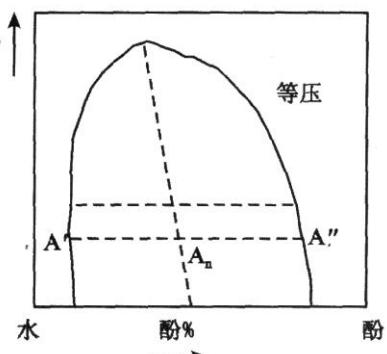


图 5-8

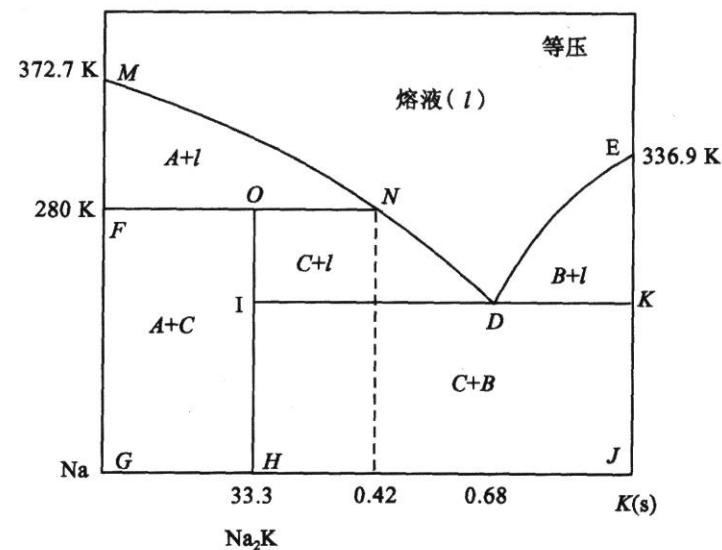


图 5-9

液)  $f^* = 1$

NOID 区, 化合物  $\text{Na}_2\text{K}$  与溶液两相平衡,  $f^* = 1$

EDK 区,  $\text{K}(\text{s})$  与溶液两相平衡  $f^* = 1$

FOHG 区,  $\text{Na}(\text{s})$  与  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  两相平衡  $f^* = 1$

KIHJ 区,  $\text{K}(\text{s})$  与  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  两相平衡  $f^* = 1$

NOF 线三相平衡( $\text{Na}(\text{s})$  与  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  及组成为  $N$  的溶液)  $f^* = 1$

IDK 线三相平衡( $\text{K}(\text{s})$  与  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  及组成为  $D$  的溶液)  $f^* = 1$

21. 在大气压力下,  $\text{NaCl}(\text{s})$  与水组成的二组分系统在 252K 时有一个低共熔点, 此时  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和质量分数为 0.223 的  $\text{NaCl}$  水溶液三相共存。264K 时, 不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  分解为  $\text{NaCl}(\text{s})$  和质量分数为 0.27 的  $\text{NaCl}$  水溶液。已知  $\text{NaCl}(\text{s})$  在水中的溶解度受温度的影响不大, 温度升高溶解度略有增加。

(1) 试画出  $\text{NaCl}(\text{s})$  与水组成的二组分系统的相图, 并分析各部分的相态;

(2) 若有 1.0kg 的质量分数为 0.28 的  $\text{NaCl}$  水溶液, 由 433K 时冷却到 263K, 试计算能分离出纯的  $\text{NaCl}(\text{s})$  的质量。

解: (1) EDK 以上为溶液(L)单相。

EFD 为  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L}$

FDHI 为  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

DHOG 区域为  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{L}$

KGOJ 为  $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{L}$

OHIJ 为  $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

先确定 D 点的位置, 22.3%,

O 点由  $\frac{W_{\text{NaCl}}}{W_{\text{NaCl}} + W_{\text{H}_2\text{O}}}$  即  $\text{NaCl}$  在不稳定化

合物中的百分含量求出为 62%。

G 点处的  $w_B$  为 27% (不稳定化合物分解成无水  $\text{NaCl}$  与 27% 的  $\text{NaCl}$  水溶液)。

(2) 1.0kg 28% 的  $\text{NaCl}$  溶液, 从 433K 冷却到 274K 时, 析出  $\text{NaCl}(\text{s})$

在两相平衡线上, 其析出  $\text{NaCl}$  的量, 可以由杠杆规则求算。

$W_{\text{sol}} \cdot GM = W_{\text{NaCl}(\text{s})} \cdot MJ$  即

$W_{\text{sol}}(28 - 27)\% = W_{\text{NaCl}} \cdot (100 - 28)\%$

$W_{\text{sol}} + W_{\text{NaCl}} = 1.0\text{kg}$

$W_{\text{NaCl}(\text{s})} = 0.0137\text{kg} = 13.7\text{g}$

在 264K 时, 溶液的浓度为 27%, 温度再下降, 生成低浓度的溶液和不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  故析出纯  $\text{NaCl}$  为 13.7g。

22.  $\text{Zn}(\text{A})$  与  $\text{Mg}(\text{B})$  形成的二组分低共熔相图具有两个低共熔点, 一个含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.032, 温度为 641K, 另一个含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.49, 温度为 620K, 在系统的熔液组成曲线上有一个最高点, 含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.157, 温度为 863K。已知  $\text{Zn}(\text{s})$  和  $\text{Mg}(\text{s})$  的熔点分别为 692K 和 924K。

(1) 试画出  $\text{Zn}(\text{A})$  与  $\text{Mg}(\text{B})$  形成的二组分低共熔相图, 并分析各区的相态和自由度;

(2) 分别用相律说明, 含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.80 和 0.30 的熔化物, 在从 973K 冷却到 573K 过程中的相变和自由度的变化;

(3) 分别画出含  $\text{Mg}$  的质量分数为 0.80, 0.49 和 0.30 的熔化物, 在 973K 冷却到 573K 过程中的步冷曲线。

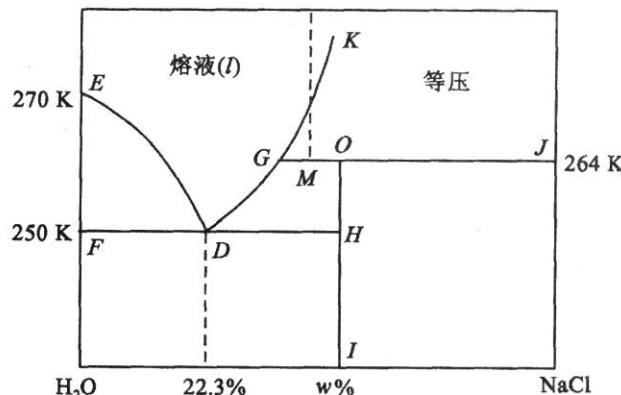


图 5-10

解:(1)生成稳定化合物组成为:

$$\frac{0.157}{M_{\text{Mg}}} = \frac{1 - 0.157}{M_{\text{Zn}}} \text{ 得: } \text{Zn}_2\text{Mg}$$

A:L 熔液,  $f^* = 2$

B:Zn(s)+L  $f^* = 2$

C:稳定化合物 Zn<sub>2</sub>Mg(s)+L  $f^* = 2$

D:Zn<sub>2</sub>Mg(s)+L  $f^* = 2$

E:Mg(s)+L  $f^* = 2$

F:Zn(s)+Zn<sub>2</sub>Mg(s)  $f^* = 2$

G:Mg(s)+Zn<sub>2</sub>Mg(s)  $f^* = 2$ .

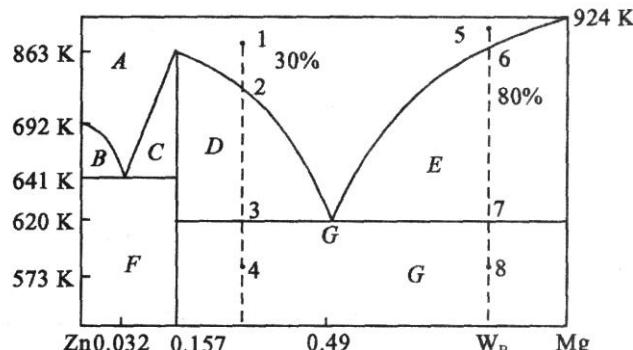


图 5-11

(2)30%的组成的熔液冷却.

1~2 过程中相数为 1 (L),  $f^* = 1$

在 2 点时相数为 2 (L+Zn<sub>2</sub>Mg(s)),  $f^* = 0$

2~3 过程中,相数为 2 (L+Zn<sub>2</sub>Mg(s)),  $f^* = 1$

3 点时,相数为 3 (L+Zn<sub>2</sub>Mg(s)+Mg(s))

$f^* = 0$

3~4 相数为 2 (Zn<sub>2</sub>Mg(s)+Mg(s)),  $f^* = 1$

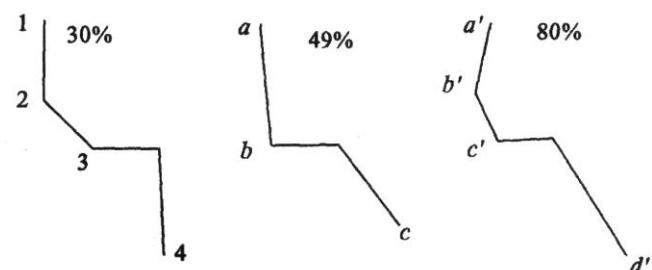
80%的与此相近,注意此处已注明  $w_B$ ,  $f^*$

相应减少 1,(与浓度未标明的相比).

(3)步冷曲线(如图 5-12)

23. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二组分系统在耐火材料工业上有重要意义,所示的相图(图 5-13)是 SiO<sub>2</sub>

图 5-12



-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二组分系统在高温去的相图,莫来石的组成为 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>,在高温下 SiO<sub>2</sub> 有白硅石和鳞石英两种变体,AB 线是两种变体的转晶线,在 AB 线之上是白硅石,在 AB 线之下是鳞石英.

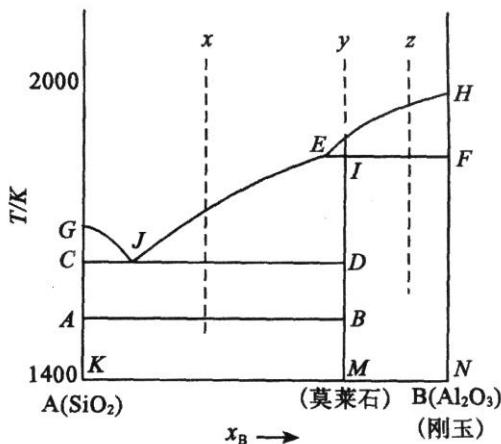


图 5-13

(1)指出各相区别由哪些相组成?

(2)图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存?

(3)分别画出从 x,y,z 点将熔化物冷却的步冷曲线.

解:(1)GJEH 以上代表熔液(L);GCJ 代表白硅石固体(s)+L

JED 代表莫来石(s)+L;CABD 代表白硅石(s)+莫来石(s)

AKMB 代表鳞石英(s)+莫来石(s);HEF 刚玉(s)+L

IMNF 莫来石(s) + 刚玉(s).

(2) 三条水平线 AB, 化表莫来石、鳞石英与白硅石共存

CD, 代表, L + 白硅石(s) + 莫来石(s)

EF, 代表, L + 莫来石(s) + 刚玉(s).

2~3 过程中, 相数为 2 (L + Zn<sub>2</sub>Mg(s)),  $f^* = 1$

3 点时, 相数为 3 (L + Zn<sub>2</sub>Mg(s) + Mg(s))

$f^* = 0$

3~4 相数为 2 (Zn<sub>2</sub>Mg(s) + Mg(s)),  $f^* = 1$

80% 的与此相近, 注意此处已注明  $w_B$ ,  $f^*$

相应减少 1, (与浓度未标明的相比).

(3) 步冷曲线(如图 5-12)

23. SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二组分系统在耐火材料工  
业上有重要意义, 所示的相图(图 5-13)是 SiO<sub>2</sub>

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二组分系统在高温去的相图, 莫莱石的组成为 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3SiO<sub>2</sub>, 在高温下 SiO<sub>2</sub> 有白硅石和鳞石英两种变体, AB 线是两种变体的转晶线, 在 AB 线之上是白硅石, 在 AB 线之下是鳞石英.

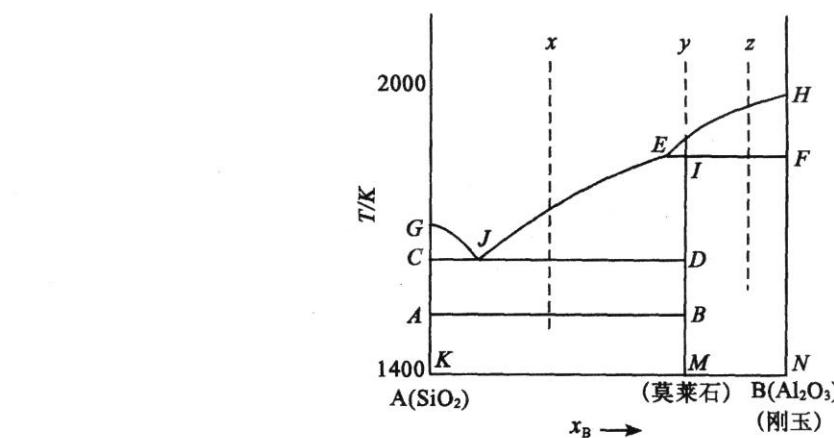


图 5-12

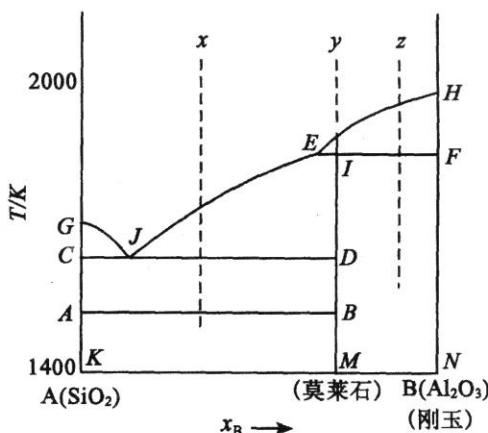


图 5-13

(1) 指出各相区分别由哪些相组成?

(2) 图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存?

(3) 分别画出从 x, y, z 点将熔化物冷却的步冷曲线.

解:(1) GJEH 以上代表熔液(L); GCJ 代表白硅石固体(s) + L

JEID 代表莫来石(s) + L; CABD 代表白硅石(s) + 莫来石(s)

AKMB 代表鳞石英(s) + 莫来石(s); HEF 刚玉(s) + L

IMNF 莫来石(s) + 刚玉(s).

(2) 三条水平线 AB, 化表莫来石、鳞石英与白硅石共存

CD, 代表, L + 白硅石(s) + 莫来石(s)

EF, 代表, L + 莫来石(s) + 刚玉(s).

(3)

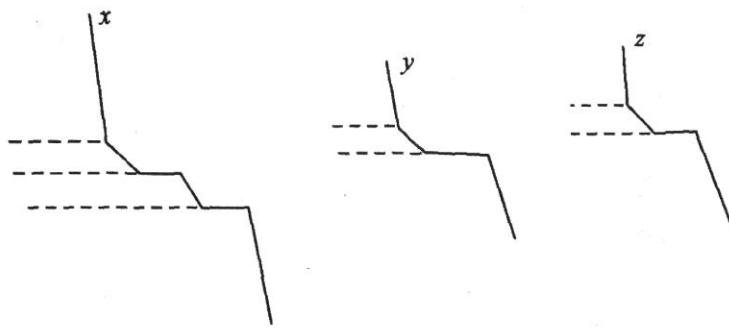


图 5-14

24. 分别指出下列三个二组分系统相图(图 5-15)中,各区域的平衡共存的相数、相态和自由度.

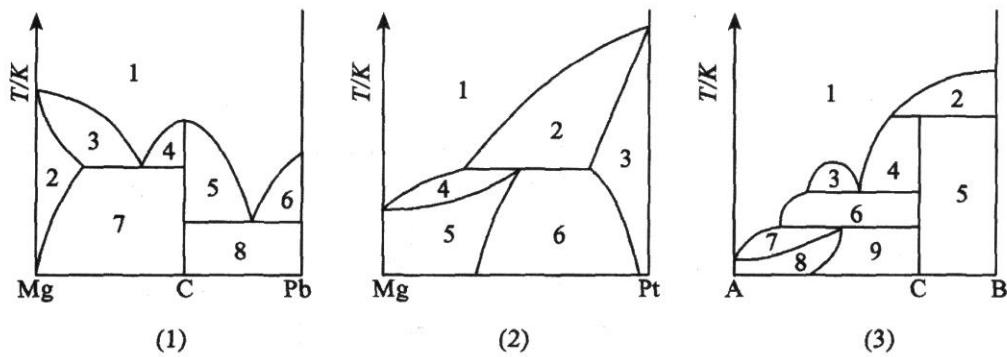


图 5-15

解:(1)1. 熔液,液相  $L$       各区域  $f^*$  均为 2

2. 固熔体,单相
3. 固熔体+熔液( $L$ )
4. 稳定化合物( $s$ )+熔液( $L$ )
5. 稳定化合物( $s$ )+熔液( $L$ )
6.  $Pb(s)$ +熔液( $L$ )
7.  $Mg(s)$ +稳定化合物( $s$ )
8. 稳定化合物( $s$ )+ $Pb(s)$ .

(2)1. 熔液( $L$ )

2. 熔液( $L$ )+固熔体  $a$

3. 固熔体  $a$

4. 固熔体  $b$ +熔液

5. 固熔体  $b$

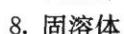
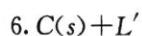
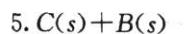
6. 固熔体  $a$ +固熔体  $b$     $f^* = 2$ .

(3)1. 液相<sup>a</sup>( $L$ )

2.  $B(s)$ +液相<sup>a</sup>( $L$ )

3. 液相<sup>a</sup>( $L$ )+液相<sup>b</sup>( $L'$ )

4.  $C(s)$ + $L$



25.  $UF_4(s)$ ,  $UF_4(l)$  的蒸气压与温度的关系分别由如下两个方程表示, 试计算  $UF_2(s)$ ,  $UF_4(l)$ ,  $UF_4(g)$  三相共存时的温度和压力.

$$\ln \frac{p(UF_4, s)}{\text{Pa}} = 41.67 - \frac{10017\text{K}}{T}$$

$$\ln \frac{p(UF_4, l)}{\text{Pa}} = 29.43 - \frac{5899.5\text{K}}{T}$$

解: 三相共存时,  $p, T$  相同

$$\begin{cases} \ln \frac{p(s)}{\text{Pa}} = 41.67 - \frac{10017\text{K}}{T} \\ \ln p(c)/\text{Pa} = 29.43 - \frac{5899.5\text{K}}{T} \end{cases}$$

求解:  $p = 146.23\text{kPa}$ ,  $T = 336.4\text{K}$

$UF_4(s)$ ,  $UF_4(c)$ ,  $UF_4(g)$  三相共存的温度为  $336.4\text{K}$ , 压力:  $146.23\text{kPa}$ .

26. 某高原上的大气压力只有  $61.33\text{kPa}$ , 如果将下列四种物质在该地区加热, 问哪种物质会直接升华? 为什么?

物 质	汞	苯	氯苯	氩
三相点温度 $T/\text{K}$	234.3	278.6	550.2	93.0
三相点压力 $p/\text{Pa}$	0.00017	4813	57300	68700

解: 物质由固态直接变为气态叫升华, 从相图上可以看出.

要达到升华, 物质的三相点的压力必须在大气压力(高原)之上, 加热才能直接升华, 只有氩气的三相点压力值大于高原上的大气压力值, 故只有固态氩在高原上加热时能升华.

27. 电解溶融的  $LiCl(s)$  制备金属锂  $Li(s)$  时, 常常要加一定量  $KCl(s)$ , 这样可节约电能. 已知  $LiCl(s)$  的熔点为  $878\text{K}$ ,  $KCl(s)$  的熔点为  $1048\text{K}$ ,  $LiCl(A)$  与  $KCl(B)$  组成的二组分物系的低共熔点为  $629\text{K}$ , 这时含  $KCl(B)$  的质量分数为  $w_B = 0.50$ . 在  $723\text{K}$  时,  $KCl(B)$  含量为  $w_B = 0.43$  的熔化物冷却时, 首先析出  $LiCl(s)$ , 而  $w_B = 0.63$  的熔化物冷却时, 首先析出  $KCl(s)$ .

(1) 绘出  $LiCl(A)$  与  $KCl(B)$  二组分物质的低共熔相图;

(2) 简述加一定量  $KCl(s)$  的原因;

(3) 电解槽的操作温度应高于哪下温度, 为什么?

(4)  $KCl(s)$  加入的质量分数应控制在哪下范围内为好?

解: (1) 1. 熔液 ( $L$ )

2.  $A(s) +$  熔液 ( $L$ )

3.  $B(s) +$  熔液 ( $L$ )

4.  $B(s) + A(s)$ .

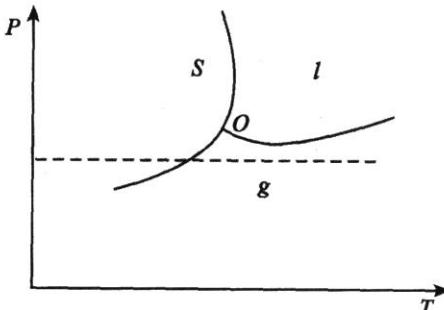


图 5-16

(2) 只有在熔液才能使其中的  $\text{Li}^+$  得到电子电解出  $\text{Li}$ , 加入一定量的  $\text{KCl}$  可以使熔液的凝固点下降, 纯  $\text{LiCl}$  在 878K 凝固, 而加入  $\text{KCl}$  可以使熔液在 629K 仍保持是液体.

(3) 电解槽的操作温度应高于 629K, 如果低于 629K 则无熔液存在, 不能电解出金属  $\text{Li}$ .

(4) 应控制在 50%~100% 为好, 保证温度下降时含  $\text{LiCl}$  的仍为液态, 电解可以继续进行.

**28.** 金属铅  $\text{Pb(s)}$  和  $\text{Ag(s)}$  的熔点分别为 600K 和 1233K, 它们在 578K 时形成低共熔混合物. 已知  $\text{Pb(s)}$  熔化时的摩尔熔化焓变为 4858J·mol<sup>-1</sup>, 设溶液是理想溶液, 试计算低共熔混合物的组成(用摩尔分数表示).

解: 溶液为理想溶液

根据理想稀溶液依数性凝固点下降得, ( $\Delta H_m$  与温度无关)

$$-\ln x_A = \frac{\Delta H_m(A)}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

$$-\ln x_A = -\ln(1-x_B) = x_B$$

$$x_B = \frac{4858 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{578 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right)$$

$$x_B = 0.037$$

$$x_A = 1 - 0.037 = 0.963$$

所以, 共熔混合物组成为:  $x_{\text{Pb}} = 0.963$ ,

$$x_{\text{Ag}} = 0.037.$$

**29.** 经实验测得:

(1) 磷的三种状态:  $\text{P(s, 红磷)}$ ,  $\text{P(l)}$  和  $\text{P(g)}$  达三相平衡时的温度和压力分别为 863K 和 4.4 MPa;

(2) 磷的另外三种状态:  $\text{P(s, 黑磷)}$ ,  $\text{P(s, 红磷)}$  和  $\text{P(l)}$  达三种平衡时的温度和压力分别为 923K 和 10.0 MPa;

(3) 已知  $\text{P(s, 黑磷)}$ ,  $\text{P(s, 红磷)}$  和  $\text{P(l)}$  的密度分别为:  $2.70 \times 10^3$ ,  $2.34 \times 10^3$  和  $1.81 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

(4)  $\text{P(s, 黑磷)}$  转化为  $\text{P(s, 红磷)}$  是吸热反应.

① 根据以上数据, 画出磷相图示意图;

②  $\text{P(s, 黑磷)}$  与  $\text{P(s, 红磷)}$  的熔点随压力如何变化?

解: (1) 三相点的位置在图中先标出  $O$ ,  $O'$  点,  $OO'$  的连线为  $\text{P(red, s)}$  与  $\text{P(l)}$  的两相平衡线再画出  $\text{P(s, 红)}$  与  $\text{P(g)}$ ,  $\text{P(l)}$  与  $\text{P(g)}$  的平衡线.

$$\text{根据 } dp/dT = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

在  $\text{P(red, s)} \rightleftharpoons \text{P(g)}$  过程中.

$$\Delta H_m > 0, \Delta V_m > 0, V_m(g) \gg V_s(g)$$

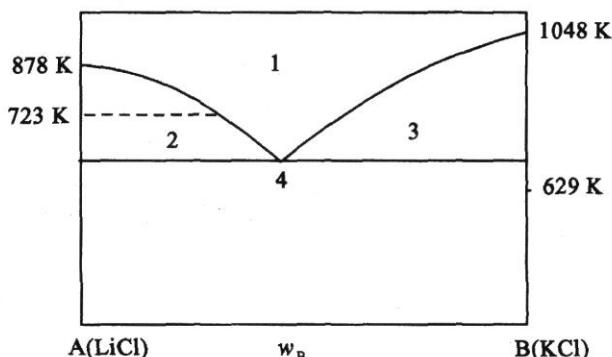


图 5-17

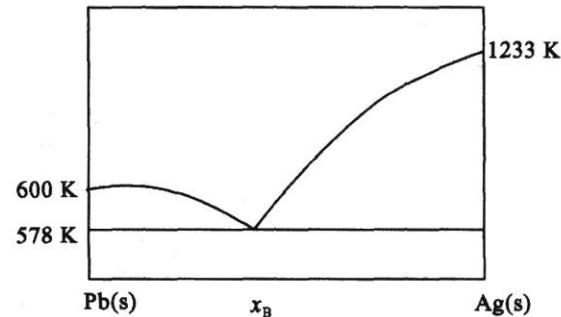


图 5-18

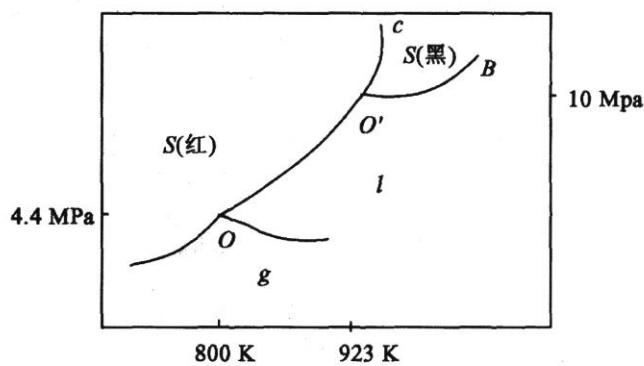


图 5-19

故  $dP/dT > 0$ , 斜率为正.

同理判断出  $P(\text{黑}, s) \rightleftharpoons P(l)$   $\Delta V_m > 0$

$\Delta V_m$  根据  $\rho_{\text{黑}} > \rho(l)$   $\Delta V_m > 0$

$\therefore \Delta V_m > 0$   $dP/dT$  为正, 画出  $O'B$  线

$P(\text{红}) \rightleftharpoons P(\text{黑})$   $\Delta H_m < 0$

$\rho_{\text{黑}} > \rho_{\text{红}}$ ,  $\Delta V_m < 0$

$$\therefore dP/dT = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} > 0 \quad \text{斜率为正.}$$

画出  $O'C$  线.

(2) 从相图看出红磷与墨磷的熔点随压力的增大而增大.

30. 根据所示的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  三组分系统在 298K 时的相图(图 5-20),

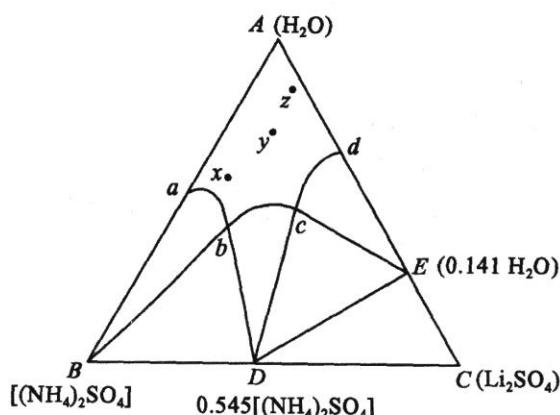


图 5-20

(1) 指出各区域存在的相和条件自由度;

(2) 若将组成相当于  $x, y, z$  点所代表的物系, 在 298K 时等温蒸发, 最先析出哪种盐的晶体? 并写出复盐和水合盐的分子式.

解:(1) Aabcd, 为溶液(L)

abB, 为  $B(s) + L$  ( $B$  饱和)

BbD 为  $B(s) + D(s) + L$  (组成为 b)

bcD 为  $D(s) + L$  ( $D$  饱和)

cDE 为  $D(s) + E(s) + L$  ( $c$ )

cdE 为  $E(s) + L$  ( $E$  饱和)

DEC 为  $D(s) + E(s) + C(s)$ .

(2) 组成为  $x$  的体系: 先析出  $B[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$

组成为  $y$  的体系: 先析出  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$

组成为  $z$  的体系: 先析出  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

31. 根据所示的  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  三组分系统在定温下的相图(图 5-21), 回答如下问题.

(1) 指出各相区存在的相和条件自由度;

(2) 有 10kg  $\text{KNO}_3(s)$ ,  $\text{NaNO}_3(s)$  混合盐, 含  $\text{KNO}_3(s)$  的质量分数为 0.70, 含  $\text{NaNO}_3(s)$  的质量分数为 0.30, 对混合盐加水搅拌, 最后留下的是哪种盐的晶体?

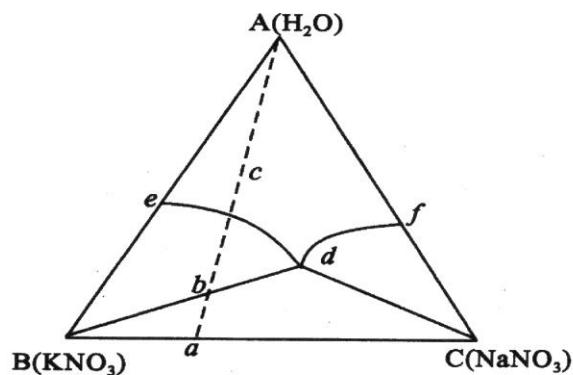


图 5-21

(3)如果在对混合盐加 10kg 水,所得的平衡系有哪几相组成?

解:(1)Aedf 的区域是不饱和溶液的单相区.

Bed 内为固态纯 B 与其饱和溶液呈两相平衡.

cdf 为固态纯 C 与其饱和溶液呈两相平衡.

Bdc 为纯 B,纯 C,和组成为 F 的饱和溶液三相共存(溶液同时被 B 和 C 饱和)

(2)Aa 与 ed 交于某点,最后剩下的是  $\text{KNO}_3$  的晶体.

(3)C 点位于 Adef 相区中,是不饱和溶液的单相区.

