

## 第一章 气体的 $pVT$ 性质

1.1 物质的体膨胀系数  $\alpha_V$  与等温压缩率  $\kappa_T$  的定义如下

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

试推出理想气体的  $\alpha_V$ ,  $\kappa_T$  与压力、温度的关系。

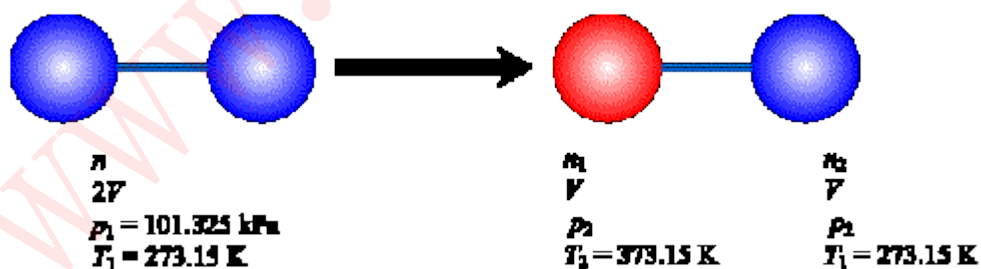
解：根据理想气体方程  $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \therefore \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$
$$\therefore \alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

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

解：由题给条件知，（1）系统物质总量恒定；（2）两球中压力维持相同。

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

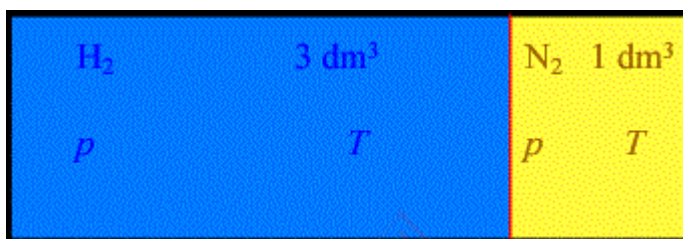


因此，

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = n_1 + n_2 = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$$

$$\therefore p_2 = 2p_1 / \left(1 + \frac{T_1}{T_2}\right) = 2 \times 101.325 / \left(1 + \frac{273.15}{373.15}\right) = 117.0 \text{ (kPa)}$$

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



(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板，且隔板本身的体积可忽略不计，试

求两种气体混合后的压力。

(2) 隔板抽取前后， $H_2$  及  $N_2$  的摩尔体积是否相同？

(3) 隔板抽取后，混合气体中  $H_2$  及  $N_2$  的分压立之比以及它们的分体积各为若干？

解：(1) 等温混合后

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

即在上述条件下混合，系统的压力认为  $p$ 。

(2) 混合气体中某组分的摩尔体积怎样定义？

(3) 根据分体积的定义

$$V(\text{H}_2) = 3 \text{ dm}^3, \quad V(\text{N}_2) = 1 \text{ dm}^3$$

对于分压

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV_{\text{H}_2}}{RT}, \quad n_{\text{N}_2} = \frac{pV_{\text{N}_2}}{RT}$$

$$\therefore x(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{3}{4}, \quad x(\text{N}_2) = 1 - x(\text{H}_2) = \frac{1}{4}$$

$$p(\text{H}_2) : p(\text{N}_2) = 3 : 1$$

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

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

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

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

因此

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

1.13 今有  $0^\circ\text{C}$ ， $40.530 \text{ kPa}$  的  $\text{N}_2$  气体，分别用理想气体状态方程及 van der Waals 方程计算其摩尔体积。实验值为  $70.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：用理想气体状态方程计算

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

用 van der Waals 计算，查表得知，对于  $\text{N}_2$  气（附录七）

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

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

，用 MatLab fzero 函数求得该方程的解为

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

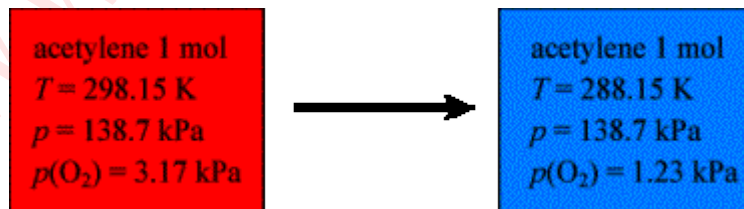
也可以用直接迭代法， $V_m = b + RT / \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ ，取初值

$$V_m = 39.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

1.16 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体（即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压）总压力为 138.7 kPa，于恒定总压下冷却到 10 °C，使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

解：该过程图示如下



设系统为理想气体混合物，则

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

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

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

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

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

解：将气相看作理想气体，在 300 K 时空气的分压为

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

由于体积不变（忽略水的任何体积变化），373.15 K 时空气的分压为

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

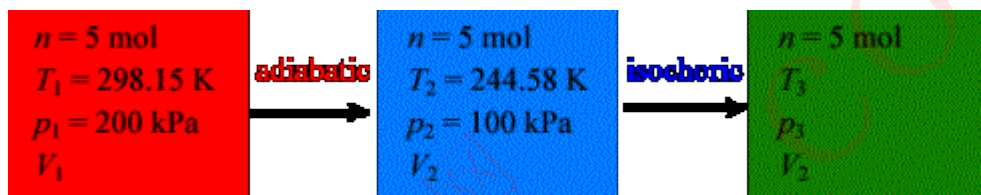
由于容器中始终有水存在，在 373.15 K 时，水的饱和蒸气压为 101.325 kPa，系统中水蒸气的分压为 101.325 kPa，所以系统的总压

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

## 第二章 热力学第一定律

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

解: 先确定系统的始、末态



对于途径 b, 其功为

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

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

根据热力学第一定律

$$W_a + Q_a = W_b + Q_b$$

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

2.6 4 mol 的某理想气体, 温度升高 20 °C, 求  $\Delta H - \Delta U$  的值。

解: 根据焓的定义

$$H = U + pV$$

$$\therefore \Delta H - \Delta U = \Delta(pV)$$

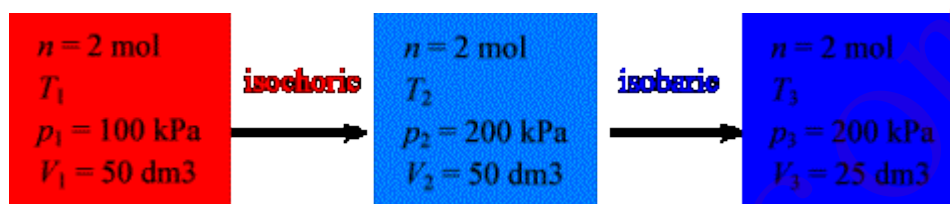
而对理想气体  $pV = nRT$

$$\therefore \Delta H - \Delta U = \Delta(nRT) = nR\Delta T = 4 \times 8.314 \times 20 = 665.12 \text{ J}$$

2.10 2 mol 某理想气体,  $C_{p,m} = 7R/2$ 。由始态 100 kPa, 50 dm<sup>3</sup>, 先恒容加热使压力体积增大到 150 kPa, 50 dm<sup>3</sup>, 再恒压冷却使体积缩小至 25 dm<sup>3</sup>。求整个过程的

$W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。

解: 过程图示如下



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

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

该途径只涉及恒容和恒压过程, 因此计算功是方便的

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

根据热力学第一定律

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

2.13 已知 20 °C 液态乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1) 的体膨胀系数  $\alpha_V = 1.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , 等温压缩率  $\kappa_T = 1.11 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ , 密度  $\rho = 0.7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 摩尔定压热容  $C_{p,m} = 114.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求 20 °C, 液态乙醇的  $C_{v,m}$ 。

解：由热力学第二定律可以证明，定压摩尔热容和定容摩尔热容有以下关系

$$\begin{aligned}
 C_{p,m} - C_{v,m} &= \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \\
 &= \frac{TV_m \alpha_V^2}{k_T} = \frac{TM \alpha_V^2}{k_T r} \\
 &= \frac{293.15 \cdot 46.05 \cdot (1.12 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 10^6}{1.11 \cdot 10^{-9} \cdot 0.7893} = 18.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 \therefore C_{v,m} &= C_{p,m} - 18.49 = 114.30 - 18.49 = 95.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

2.14 容积为  $27 \text{ m}^3$  的绝热容器中有一小加热器件，器壁上有一小孔与  $100 \text{ kPa}$  的大气相通，以维持容器内空气的压力恒定。今利用加热器件使器内的空气由  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  加热至  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，问需供给容器内的空气多少热量。已知空气的  $C_{v,m} = 20.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

假设空气为理想气体，加热过程中容器内空气的温度均匀。

解：在该问题中，容器内的空气的压力恒定，但物质质量随温度而改变

$$\begin{aligned}
 \delta Q &= n C_{p,m} dT = \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT \\
 Q &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT = \frac{pV}{R} C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\
 &= \frac{100 \times 10^3 \times 27}{8.314} \times (20.4 + 8.314) \times \ln \frac{293.15}{273.15} = 659 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

注：在上述问题中不能应用  $C_{v,m}$ ，虽然容器的体积恒定。这是因为，从

小孔中排出去的空气要对环境做功。所作功计算如下：

在温度  $T$  时，升高系统温度  $dT$ ，排出容器的空气的物质量为



$$dz = \frac{p_0 V_0}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T+dT} \right] = \frac{p_0 V_0}{R} \left[ \frac{dT}{T(T+dT)} \right] = \frac{p_0 V_0}{RT^2} dT$$

$$\text{体积增量为 } dV = \frac{RT}{p_0} dz = \frac{V_0}{T} dT$$

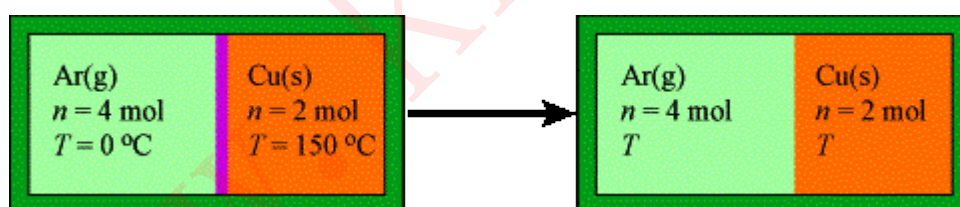
所作功

$$W = -p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{\text{ext}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{V_0}{T} dT = -p_{\text{ext}} V_0 \ln \frac{T_2}{T_1}$$

这正等于用  $C_{p,m}$  和  $C_{v,m}$  所计算热量之差。

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

解：图示如下



假设：绝热壁与铜块紧密接触，且铜块的体积随温度的变化可忽略不计

则该过程可看作恒容过程，因此

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

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

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

2.16 水煤气发生炉出口的水煤气的温度是 1100 °C, 其中 CO(g) 和 H<sub>2</sub>(g) 的摩尔分数均为 0.5。若每小时有 300 kg 的水煤气由 1100 °C 冷却到 100 °C, 并用所收回的热来加热水, 是水温由 25 °C 升高到 75 °C。求每小时生产热水的质量。CO(g) 和 H<sub>2</sub>(g) 的摩尔定压热容  $C_{p,m}$  与温度的函数关系查本书附录, 水 (H<sub>2</sub>O, l) 的比定压热容  $C_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 300 kg 的水煤气中 CO(g) 和 H<sub>2</sub>(g) 的物质质量分别为

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2) = \frac{m}{M(\text{CO}) + M(\text{H}_2)} = \frac{300 \times 10^3}{28 + 2} = 10^4 \text{ mol}$$

300 kg 的水煤气由 1100 °C 冷却到 100 °C 所放热量

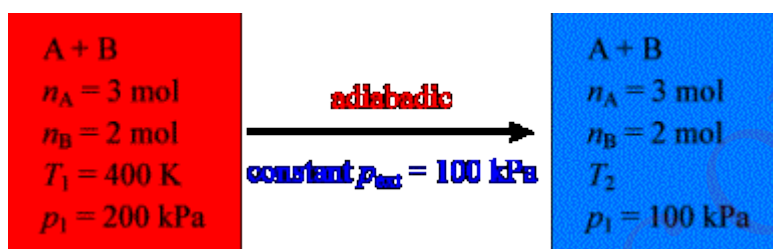
$$\begin{aligned}Q_1 &= n(\text{CO}) \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{CO}) dT + n(\text{H}_2) \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{H}_2) dT \\ &= n(\text{CO}) \left[ 26.537(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \cdot 7.6831 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} \cdot 1.172 \cdot 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) \right] \\ &\quad + n(\text{H}_2) \left[ 26.88(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \cdot 4.347 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} \cdot 0.3265 \cdot 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) \right] \\ &= n(\text{CO}) \left[ 3.217(T_2 - T_1) + 6.0151 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) - 0.4995 \cdot 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) \right] \\ &= 6.2454 \cdot 10^4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

设生产热水的质量为  $m$ , 则

$$mC_p(75 - 25) = Q_1 \therefore m = \frac{Q_1}{50C_p} = \frac{6.2454 \times 10^9}{50 \times 4.184} = 2985.4 \text{ kg}$$

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

解：过程图示如下



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

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

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

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

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

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

由于对理想气体  $U$  和  $H$  均只是温度的函数，所以

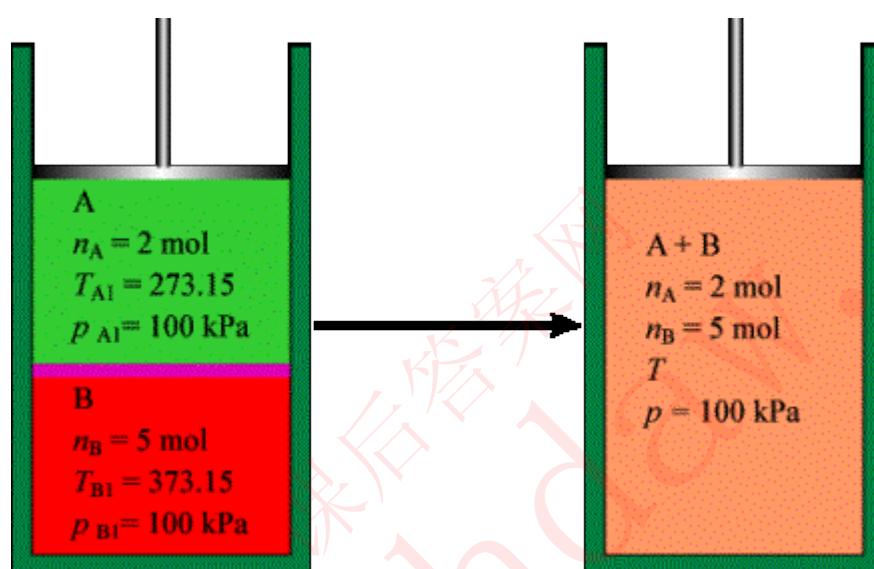
$$\Delta U = \frac{19}{2} R \Delta T = \frac{19}{2} \times 8.314 \times (331.03 - 400) = 5.448\text{ kJ}$$

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

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

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

解：过程图示如下



假定将绝热隔板换为导热隔板，达热平衡后，再移去隔板使其混合，则

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

由于外压恒定，求功是方便的

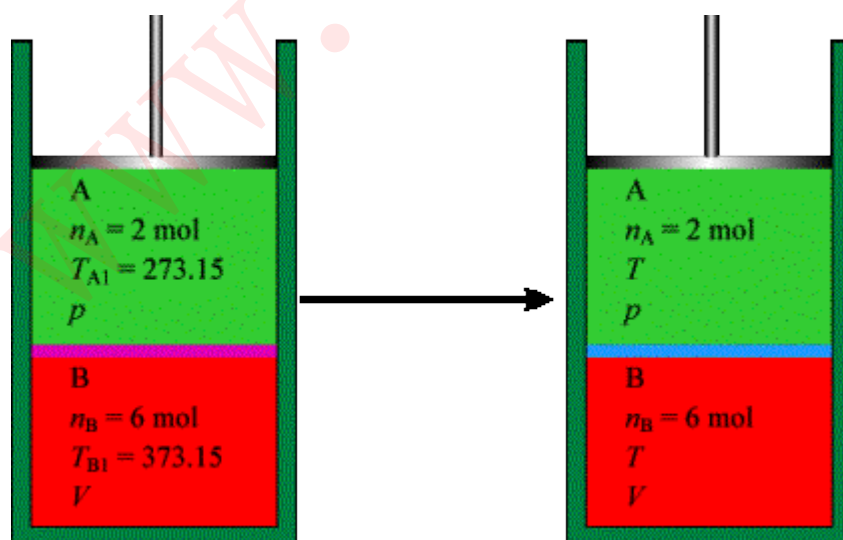
$$\begin{aligned}
 W &= -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_{\text{ext}} \left[ \frac{(n_A + n_B)RT}{p} - \left( \frac{n_A RT_{A1}}{p_{A1}} + \frac{n_B RT_{B1}}{p_{B1}} \right) \right] \\
 &= -R \left[ (n_A + n_B)T - (n_A T_{A1} + n_B T_{B1}) \right] \\
 &= -8.314 \times [7 \times 353.93 - (2 \times 273.15 + 5 \times 373.15)] = -369.6 \text{ J}
 \end{aligned}$$

由于汽缸为绝热，因此

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

2.20 在一带活塞的绝热容器中有一固定的绝热隔板。隔板靠活塞一侧为 2 mol, 0 °C 的单原子理想气体 A, 压力与恒定的环境压力相等; 隔板的另一侧为 6 mol, 100 °C 的双原子理想气体 B, 其体积恒定。今将绝热隔板的绝热层去掉使之变成导热板, 求系统达平衡时的  $T$  及过程的  $W, \Delta U, \Delta H$ 。

解: 过程图示如下



显然，在过程中 A 为恒压，而 B 为恒容，因此

$$\begin{aligned} n_A C_{p,m}(A)(T - T_{A1}) &= n_B C_{V,m}(B)(T_{B1} - T) \\ \therefore T &= \frac{n_A C_{p,m}(A)T_{A1} + n_B C_{V,m}(B)T_{B1}}{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)} \\ &= \frac{2 \times (5R/2) \times 273.15 + 6 \times (5R/2) \times 373.15}{2 \times (5R/2) + 6 \times (5R/2)} = 348.15 \text{ K} \end{aligned}$$

同上题，先求功

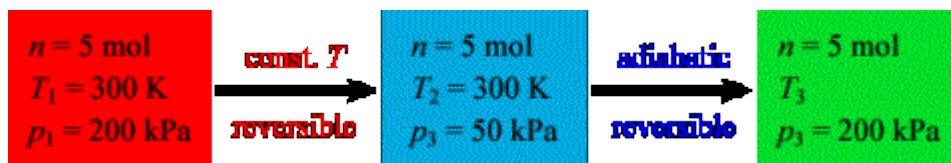
$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_{\text{ext}} \left[ \frac{n_A RT}{p_{A1}} - \frac{n_A RT_{A1}}{p_A} \right] \\ &= -n_A R(T - T_{A1}) = -2 \times 8.314 \times (348.15 - 273.15) = -1.247 \text{ kJ} \end{aligned}$$

同样，由于汽缸绝热，根据热力学第一定律

$$\begin{aligned} \Delta U &= W = -1.247 \text{ kJ} \\ \Delta H &= n_A C_{p,m}(A)(T - T_{A1}) + n_B C_{p,m}(B)(T - T_{B1}) \\ &= 2 \times (5R/2) \times (348.15 - 273.15) + 6 \times (7R/2) \times (348.15 - 373.14) \\ &= -1.247 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2.23 5 mol 双原子气体从始态 300 K, 200 kPa, 先恒温可逆膨胀到压力为 50 kPa, 在绝热可逆压缩到末态压力 200 kPa。求末态温度  $T$  及整个过程的  $Q, W, \Delta U$  及  $\Delta H$ 。

解：过程图示如下



要确定  $T_3$ ，只需对第二步应用绝热状态方程

$$T_3 = T_2 \left( \frac{P_3}{P_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \text{ 对双原子气体}$$

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

因此

$$T_3 = T_2 \left( \frac{P_3}{P_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 300 \times \left( \frac{200}{50} \right)^{2/7} = 445.80 \text{ K}$$

由于理想气体的  $U$  和  $H$  只是温度的函数,

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

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

整个过程由于第二步为绝热, 计算热是方便的。而第一步为恒温

可逆

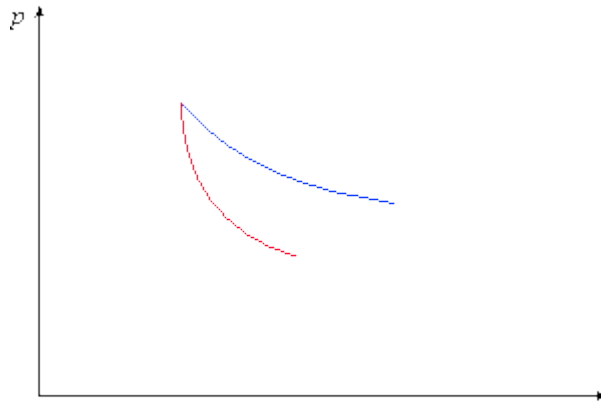
$$\Delta U_1 = 0$$

$$\therefore Q = Q_1 = -W_1 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 5 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{200}{50} = 17.29 \text{ kJ}$$

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

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



证明：根据理想气体绝热方程，

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

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

率为

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

恒温线在  $(p_1, V_1)$  处的斜率为

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{V=V_1} = -\frac{nRT}{V^2} \Big|_{V=V_1} = -\frac{nRT}{V_1^2} \quad \text{。由于 } \gamma > 1, \text{ 因此绝热}$$

可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的绝对值。

2.25 一水平放置的绝热恒容的圆筒中装有无摩擦的绝热理想活塞，活塞左、右两侧分别为  $50 \text{ dm}^3$  的单原子理想气体 A 和  $50 \text{ dm}^3$  的双原子理想气体 B。两气体均为  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $100 \text{ kPa}$ 。A 气体内部有一体积和热容均可忽略的电热丝。现在经过通电缓慢加热左侧气体 A，使推动活塞压缩右侧气体 B 到最终压力增至  $200 \text{ kPa}$ 。求：



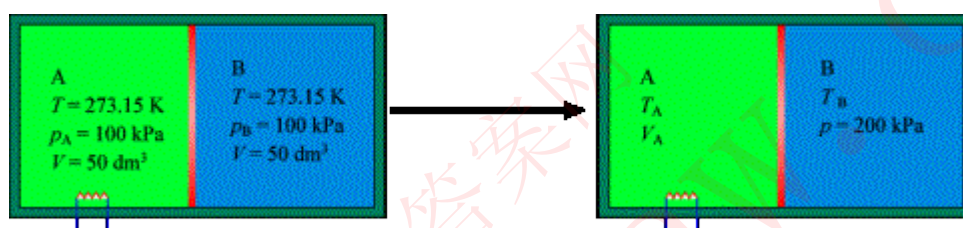
(1) 气体 B 的末态温度  $T_B$ 。

(2) 气体 B 得到的功  $W_B$ 。

(3) 气体 A 的末态温度  $T_A$ 。

(4) 气体 A 从电热丝得到的热  $Q_A$ 。

解：过程图示如下



由于加热缓慢，B 可看作经历了一个绝热可逆过程，因此

$$T_B = T \left( \frac{p}{p_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 273.15 \times \left( \frac{200}{100} \right)^{\frac{2}{7}} = 332.97 \text{ K}$$

功用热力学第一定律求解

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= nC_{V,m}(T_B - T) = \frac{pV}{RT} \cdot \frac{5R}{2}(T_B - T) \\ &= \frac{5pV}{2T}(T_B - T) = \frac{5 \times 100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{2 \times 273.15} (332.97 - 273.15) \\ &= 2.738 \text{ kJ} \end{aligned}$$

气体 A 的末态温度可用理想气体状态方程直接求解，

$$T_A = \frac{pV_A}{nR}$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.2017 \text{ mol}$$

$$V_A = 2V - V_B = 2 \times 50 \times 10^{-3} - \frac{2.2017 \times 8.314 \times 332.97}{200 \times 10^3} = 69.53 \text{ dm}^3$$

$$T_A = \frac{200 \times 10^3 \times 69.53 \times 10^{-3}}{2.2017 \times 8.314} = 759.69 \text{ K}$$

将 A 与 B 的看作整体,  $W = 0$ , 因此

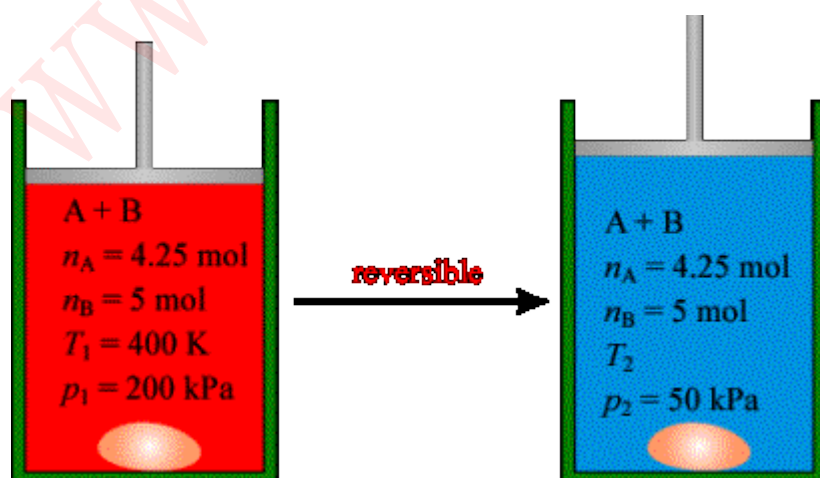
$$Q_A = \Delta U = n_A C_{V,m}(A)(T_A - T) + n_B C_{V,m}(B)(T_B - T)$$

$$= 2.2015 \times \left[ \frac{3R}{2}(759.69 - 273.15) + \frac{5R}{2}(332.97 - 273.15) \right]$$

$$= 16.095 \text{ kJ}$$

2.25 在带活塞的绝热容器中有 4.25 mol 的某固态物质 A 及 5 mol 某单原子理想气体 B, 物质 A 的  $C_{p,m} = 24.454 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。始态温度  $T_1 = 400 \text{ K}$ , 压力  $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今以气体 B 为系统, 求经可逆膨胀到  $p_2 = 50 \text{ kPa}$  时, 系统的  $T_2$  及过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。

解: 过程图示如下



将 A 和 B 共同看作系统，则该过程为绝热可逆过程。作以下假设

(1) 固体 B 的体积不随温度变化；(2) 对固体 B  $C_{V,m}(B) \approx C_{V,m}(A)$ ，则

$$dU = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)]dT = -\frac{n_B RT}{V}dV$$

从而

$$\begin{aligned} [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \ln \frac{T_2}{T_1} &= -n_B R \ln \frac{V_2}{V_1} = n_B R \ln \frac{p_2}{p_1} - n_B R \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \ln \frac{T_2}{T_1} &= \frac{n_B R}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)]} \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \frac{5 \times 8.314}{4.25 \times 24.454 + 5(5 \times 8.314/2)} \ln \frac{50}{200} \\ &= -0.2773 \\ T_2 &= 400 \exp(-0.2773) = 303.15 \text{ K} \end{aligned}$$

对于气体 B

$$\Delta U = n_B C_{V,m}(B) \Delta T = \frac{5 \times 3 \times 8.314}{2} \times (303.15 - 400) = -6.039 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = n_B C_{p,m}(B) \Delta T = \frac{5 \times 5 \times 8.314}{2} \times (303.15 - 400) = -10.07 \text{ kJ}$$

$$Q = -n_A C_{V,m}(B) = -4.25 \times 24.454 \times (303.15 - 400) = 10.07 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U - Q = -6.039 - 10.07 = -16.11 \text{ kJ}$$

2.26 已知水 ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1) 在  $100^\circ\text{C}$  的饱和蒸气压  $p^* = 101.325 \text{ kPa}$ ，在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在在  $100^\circ\text{C}$ ， $101.325 \text{ kPa}$  下使  $1 \text{ kg}$  水蒸气全部凝结成液体水时的  $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。设水蒸气适用理想气体状态方程式。

解：该过程为可逆相变

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

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

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

$$= 172.2 \text{ kJ}$$

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

2.28 已知 100 kPa 下冰的熔点为  $0^\circ\text{C}$ , 此时冰的比熔化焓  $D_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . 水的平均定压热容  $\bar{c}_p = 4.184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 求在绝热容器内向 1 kg  $50^\circ\text{C}$  的水中投入 0.1 kg  $0^\circ\text{C}$  的冰后, 系统末态的温度。计算时不考虑容器的热容。

解: 经粗略估算可知, 系统的末态温度  $T$  应该高于  $0^\circ\text{C}$ , 因此

$$m_{\text{ice}}D_{\text{fus}}h + m_{\text{ice}}\bar{c}_p(T - 0) = m_{\text{water}}\bar{c}_p(50 - T)$$

$$\Rightarrow T = \frac{50\bar{c}_p m_{\text{water}} - m_{\text{ice}}D_{\text{fus}}h}{(m_{\text{ice}} + m_{\text{water}})\bar{c}_p} = \frac{50 \cdot 4.184 \cdot 1000 - 100 \cdot 333.3}{(1000 + 100) \cdot 4.184}$$

$$= 38.21^\circ\text{C}$$

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

(1) 末态的温度。

(2) 末态水和冰的质量。

解: 1 kg  $50^\circ\text{C}$  的水降温致  $0^\circ\text{C}$  时放热

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

0.8 kg  $-20^{\circ}\text{C}$  的冰升温致  $0^{\circ}\text{C}$  时所吸热

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

完全融化则需热

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

因此，只有部分冰融化。所以系统末态的温度为  $0^{\circ}\text{C}$ 。设有  $m_{\text{ice}}^f$  的冰融化，则有

$$\begin{aligned} m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice})(T - T_{\text{ice}}) + m_{\text{ice}}^f D_{\text{fus}} h &= m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water})(T_{\text{water}} - T) \\ \setminus m_{\text{ice}}^f &= \frac{m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water})(T_{\text{water}} - T) - m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice})(T - T_{\text{ice}})}{D_{\text{fus}} h} \\ &= \frac{1000 \times 4.184 \times 50 - 800 \times 2.00 \times 20}{333.3} \\ &= 531.65 \text{ g} \end{aligned}$$

系统冰和水的质量分别为

$$m_{\text{ice}}^f = 800 - 531.65 = 268.34 \text{ g}$$

$$m_{\text{water}}^f = 1000 + 531.65 = 1531.65 \text{ g}$$

2.30 蒸汽锅炉中连续不断地注入  $20^{\circ}\text{C}$  的水，将其加热并蒸发成  $180^{\circ}\text{C}$ ，饱和蒸汽压为 1.003 MPa 的水蒸气。求生产 1 kg 水蒸气所需要的热量。

已知：水 ( $\text{H}_2\text{O}, l$ ) 在  $100^{\circ}\text{C}$  的摩尔蒸发焓  $D_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ，水的平均摩尔定压热容  $\bar{c}_{p,m} = 75.32 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ ，水蒸气 ( $\text{H}_2\text{O}, g$ ) 的摩尔定压热容与温度的函数关系见附录。

解：将过程看作是恒压过程 ( $p = 1.003 \text{ MPa}$ )，系统的初态和末态分别为

( $l, 20^{\circ}\text{C}, 1.003 \text{ MPa}$ ) 和 ( $g, 180^{\circ}\text{C}, 1.003 \text{ MPa}$ )。插入平衡相变点

(100 °C, 100 kPa), 并将蒸汽看作理想气体, 则过程的焓变为

$$DH = n \int_{293.15}^{373.15} \bar{C}_{p,m}(l) dT + n D_{\text{vap}} H_m + n \int_{373.15}^{453.15} \bar{C}_{p,m}(g, T) dT$$

(注: 压力对凝聚相焓变的影响可忽略, 而理想气体的焓变与压力无关)

查表知

$$\bar{C}_{p,m}(g, T) = 29.16 + 14.49 \times 10^{-3} T - 2.022 \times 10^{-6} T^2$$

因此,

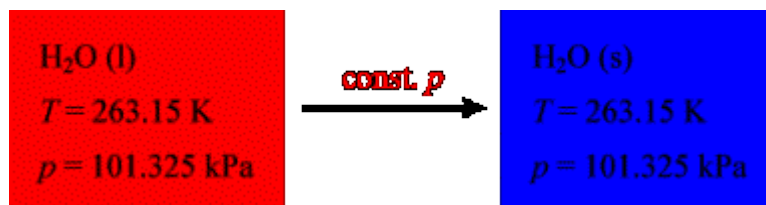
$$\begin{aligned} DH_m &= 75.32 \times 80 + 40.668 \times 10^3 + 29.16 \times 50 + \\ &\quad \frac{14.49 \times 10^{-3}}{2} (373.15^2 - 293.15^2) - \frac{2.022 \times 10^{-6}}{3} (453.15^3 - 373.15^3) \\ &= 49.385 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$DH = n DH_m = \frac{1000}{18.015} \times 49.072 = 2.741 \text{ MJ}$$

$$Q_p = DH = 2.741 \text{ MJ}$$

2.31 100 kPa 下, 冰 ( $\text{H}_2\text{O}, \text{s}$ ) 的熔点为 0 °C。在此条件下冰的摩尔融化热  $\Delta_{\text{fus}} H_m = 6.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。已知在 -10 °C ~ 0 °C 范围内过冷水 ( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ ) 和冰的摩尔定压热容分别为  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 76.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在常压及 -10 °C 下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

解: 过程图示如下



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

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

2.33 25 °C 下, 密闭恒容的容器中有 10 g 固体萘  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$  在过量的  $\text{O}_2(\text{g})$  中完全燃烧成  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。过程放热 401.727 kJ。求

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

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

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

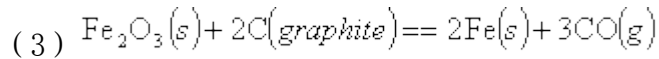
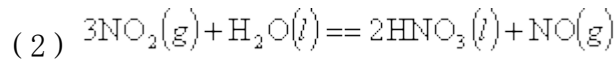
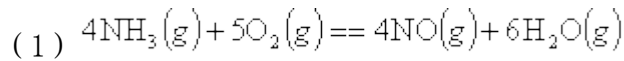
解: (1)  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  的分子量  $M = 128.174$ , 反应进程

$$\xi = 10/M = 78.019 \text{ mmol}$$

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

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

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



解：查表知

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

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\circ, \quad \Delta_r U_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - \Delta n(\text{g})RT$$

(1)

$$\Delta_r H_m^\circ = -905.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r U_m^\circ = -907.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta n(\text{g}) = 1$$

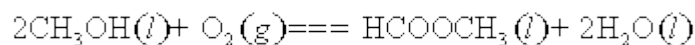
(2)

$$\Delta_r H_m^\circ = -71.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r U_m^\circ = -66.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta n(\text{g}) = -2$$

(3)

$$\Delta_r H_m^\circ = -492.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r U_m^\circ = -485.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta n(\text{g}) = 3$$

3.35 应用附录中有关物资的热化学数据，计算 25 °C 时反应



的标准摩尔反应焓，要求：

(1) 应用 25 °C 的标准摩尔生成焓数据；



$$D_f H_m^\ominus (\text{HCOOCH}_3, l) = -379.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 应用 25 °C 的标准摩尔燃烧焓数据。

解：查表知  $D_f H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, l) = -238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Compound	$D_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_c H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH} (l)$	- 238.66	- 726.51
$\text{O}_2 (g)$	0	0
$\text{HCOOCH}_3 (l)$	- 379.07	- 979.5
$\text{H}_2\text{O} (l)$	- 285.830	0

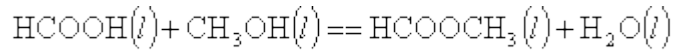
因此，由标准摩尔生成焓

$$\begin{aligned} D H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B D_f H_m^\ominus (B) \\ &= 2' (-285.830) + (-379.07) - 2' (-238.66) \\ &= -473.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

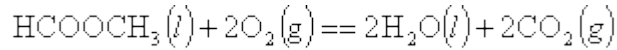
由标准摩尔燃烧焓

$$\begin{aligned} D H_m^\ominus &= - \sum_B \nu_B D_c H_m^\ominus (B) \\ &= - \{ -979.5 - 2' (-726.51) \} \\ &= -473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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



解：显然要求出甲酸甲酯 ( $\text{HCOOCH}_3$ , 1) 的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\circ$

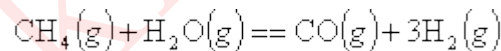


$$\Delta_c H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) = 2\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l)$$

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

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

2.39 对于化学反应



应用附录中 4 种物资在 25 °C 时的标准摩尔生成焓数据及摩尔定压热容与温度的函数关系式：

(1) 将  $\Delta_r H_m^\circ(T)$  表示成温度的函数关系式

(2) 求该反应在 1000 °C 时的  $\Delta_r H_m^\circ$ 。

解：  $\Delta_r H_m^\circ$  与温度的关系用 Kirchhoff 公式表示

$$D_r H_m^s(T) = D_r H_m^s(T_0) + \int_{T_0}^T D_r C_{p,m}^s dT$$

$$\begin{aligned} D_r C_{p,m}^s &= \sum_B \nu_B C_{p,m}^s(B) \\ &= (3 \times 26.88 + 26.537 - 14.15 - 29.16) \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \\ &\quad + (3 \times 4.347 + 7.6831 - 75.496 - 14.49) \times 10^{-3} T \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-2} \\ &\quad + (-3 \times 0.3265 - 1.172 + 17.99 + 2.022) \times 10^{-6} T^2 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-3} \\ &= 63.867 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} - 69.2619 \times 10^{-3} T \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-2} \\ &\quad + 17.8605 \times 10^{-6} T^2 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_r H_m^s(T_0) &= \sum_B \nu_B D_r H_m^s(B) \\ &= -110.525 + 241.818 + 74.81 = 206.103 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

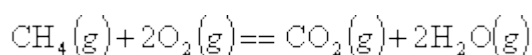
因此,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^s(T) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} &= \left[ \Delta_r H_m^s(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_{p,m}^s dT \right] / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 206.103 \times 10^3 \\ &\quad + \left[ 63.867(T/\text{K}) - 34.1309 \times 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 5.9535 \times 10^{-6} (T/\text{K})^3 \right] \\ &\quad - 16.166 \times 10^3 \\ &= 189.937 \times 10^3 + 63.867(T/\text{K}) - 34.1309 \times 10^{-3} (T/\text{K})^2 \\ &\quad + 5.9535 \times 10^{-6} (T/\text{K})^3 \end{aligned}$$

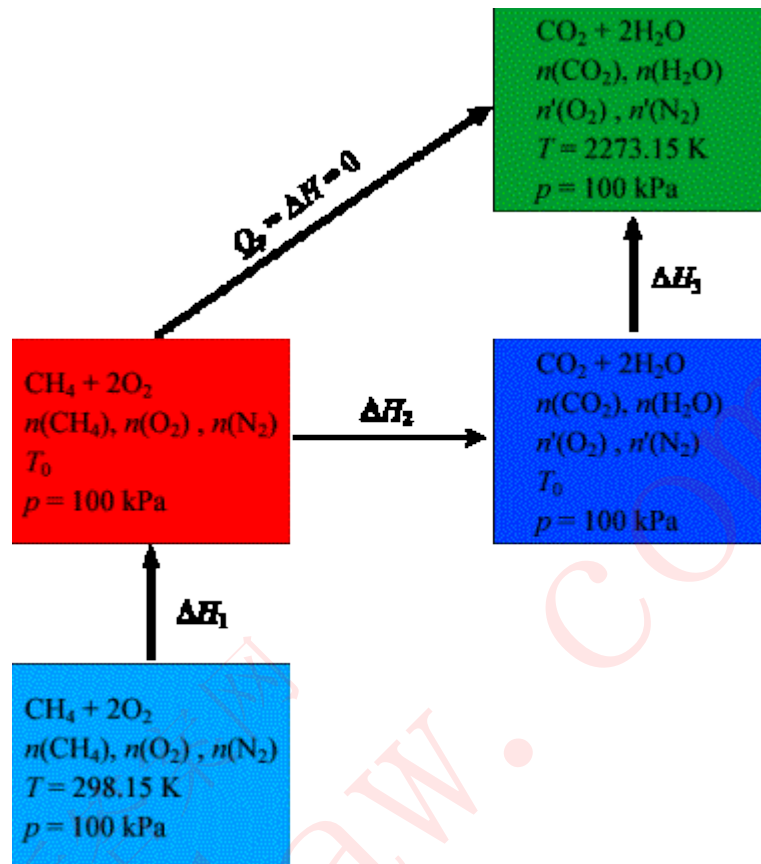
$$1000 \text{ K 时, } \Delta_r H_m^s(1000 \text{ K}) = 225.627 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

解: 燃烧为恒压绝热过程。化学反应式



设计途径如下



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

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

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

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

设甲烷的质量为 1 mol, 则  $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$ ,  
 $n'(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}$ ,  $n'(\text{N}_2) = 11.2857 \text{ mol}$

最后得到

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

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

课后答案网  
www.khdaw.com

### 第三章 热力学第二定律

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

(1) 热机效率  $\eta$ ;

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

解: 卡诺热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$$

根据定义

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} \therefore Q_1 = \frac{-W}{\eta} = \frac{100}{0.5} = 200\text{ kJ}$$
$$Q_1 + Q_2 = -W \therefore -Q_2 = Q_1 - (-W) = 200 - 100 = 100\text{ kJ}$$

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

解: 将热源看作无限大, 因此, 传热过程对热源来说是可逆过程

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 120 \times 10^3 \times \left( \frac{1}{300} - \frac{1}{600} \right)$$
$$= 200\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.6 不同的热机中作于  $T_1 = 600\text{ K}$  的高温热源及  $T_2 = 300\text{ K}$  的低温热源之间。

求下列三种情况下, 当热机从高温热源吸热  $Q_1 = 300\text{ kJ}$  时, 两热源的总熵变  $\Delta S$ 。

(1) 可逆热机效率  $\eta = 0.5$ 。

(2) 不可逆热机效率  $\eta = 0.45$ 。

(3) 不可逆热机效率  $\eta = 0.45$ 。

解：设热机向低温热源放热  $-Q_2$ ，根据热机效率的定义

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = Q_1 \left( \frac{1-\eta}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

因此，上面三种过程的总熵变分别为  $0 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $50 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $100 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3.7 已知水的比定压热容  $C_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有  $1 \text{ kg}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  的水经下列三种不同过程加热成  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的水，求过程的  $\Delta S_{\text{sys}}$ ,  $\Delta S_{\text{amb}}$  及  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

(1) 系统与  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的热源接触。

(2) 系统先与  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  的热源接触至热平衡，再与  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的热源接触。

(3) 系统先与  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  的热源接触至热平衡，再与  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的热源接触。

解：熵为状态函数，在三种情况下系统的熵变相同

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC_p}{T} = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{373.15}{283.15}$$
$$= 1155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在过程中系统所得到的热为热源所放出的热，因此

$$(1) \Delta S_{\text{amb}} = \frac{-mC_p(T_2 - T_1)}{T_2} = \frac{-1000 \times 4.184 \times (373.15 - 283.15)}{373.15}$$

$$= -1009 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = 1155 - 1009 = 146 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(1) \Delta S_{\text{amb}} = \frac{-mC_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{-mC_p(T_3 - T_2)}{T_3}$$

$$= -1000 \times 4.184 \left[ \frac{45}{328.15} + \frac{45}{373.15} \right] = -1078 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = 1155 - 1078 = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(3) \Delta S_{\text{amb}} = \frac{-mC_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{-mC_p(T_3 - T_2)}{T_2} + \frac{-mC_p(T_4 - T_3)}{T_2}$$

$$= -1000 \times 4.184 \times \left[ \frac{30}{313.15} + \frac{30}{343.15} + \frac{30}{373.15} \right]$$

$$= -1103 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = 1155 - 1103 = 52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.8 已知氮 ( $\text{N}_2, \text{g}$ ) 的摩尔定压热容与温度的函数关系为

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

将始态为 300 K, 100 kPa 下 1 mol 的  $\text{N}_2(\text{g})$  置于 1000 K 的热源中, 求下列过程 (1) 经恒压过程; (2) 经恒容过程达到平衡态时的  $Q, \Delta S$  及  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

解: 在恒压的情况下



$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT = 27.32 \ln \frac{T_2}{T_1} + 6.226 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) \\ &\quad - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\ &= 36.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(T) dT = 27.32(T_2 - T_1) + \frac{6.226 \times 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\ &\quad - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{3} (T_2^3 - T_1^3) \\ &= 21.65 \text{ kJ} \\ \Delta S_{\text{amb}} &= \frac{-21.65 \times 10^3}{1000} = -21.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = 36.82 - 21.65 = 15.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

在恒容情况下，将氮 ( $\text{N}_2, \text{g}$ ) 看作理想气体

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

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

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

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

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

解：（1）对理想气体恒温可逆膨胀， $\Delta U = 0$ ，因此

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

（2）先计算恒容冷却至使压力降至 100 kPa，系统的温度  $T$ ：

$$\begin{aligned} T &= T_1 \frac{p}{p_1} = 300 \times \frac{100}{200} = 150 \text{ K} \\ Q_1 &= nC_{V,m}(T - T_1) = 1 \times \frac{5R}{2} \times (150 - 300) = 3.118 \text{ kJ} \\ \Delta S_1 &= nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} = -14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q_2 &= nC_{p,m}(T_2 - T) = 1 \times \frac{7R}{2} \times (300 - 150) = 4.365 \text{ kJ} \\ \Delta S_2 &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = 20.170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q &= Q_1 + Q_2 = 7.483 \text{ kJ} \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

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

根据理想气体绝热过程状态方程，

$$T = T_1 \left( \frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300 \times \left( \frac{100}{200} \right)^{\frac{2}{3}} = 246.1 \text{ K}$$

各热力学量计算如下

$$Q_1 = 0, \Delta S_1 = 0$$

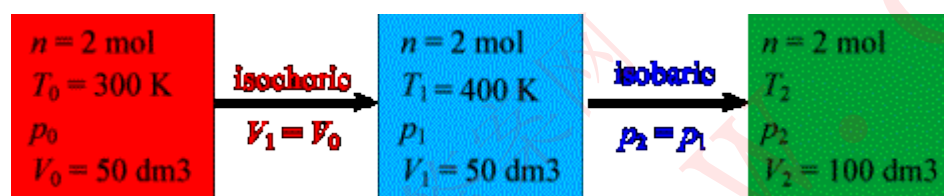
$$Q_2 = \Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T) = \frac{7R}{2} \times (300 - 246.1) = 1.568 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = \frac{7R}{2} \ln \frac{300}{246.1} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q = Q_2 = 1.568 \text{ kJ}; \quad \Delta S = \Delta S_2 = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2.12 2 mol 双原子理想气体从始态 300 K, 50 dm<sup>3</sup>, 先恒容加热至 400 K, 再恒压加热至体积增大到 100 dm<sup>3</sup>, 求整个过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H$  及  $\Delta S$ 。

解: 过程图示如下



先求出末态的温度

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

因此,

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

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

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

$$Q = nC_{v,m}(T_1 - T_0) + nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times \frac{5R}{2} \times (400 - 300) + 2 \times \frac{7R}{2} \times (800 - 400) = 27.44 \text{ kJ}$$

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

## 两个重要公式

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

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

对理想气体

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

$$dH = C_p dT$$

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

3.17 组成为  $y(B) = 0.6$  的单原子气体A与双原子气体B的理想气体混合物共 10 mol, 从始态  $T_1 = 300 \text{ K}, p_1 = 50 \text{ kPa}$ , 绝热可逆压缩至  $p_2 = 200 \text{ kPa}$  的平衡态。求过程的  $\Delta U, \Delta H, \Delta S(A), \Delta S(B)$ 。

解：过程图示如下



混合理想气体的绝热可逆状态方程推导如下

$$dU = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] dT = -p dV$$

$$\frac{n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)}{T} dT = -\frac{nR}{V} dV$$

$$\therefore [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_2}{p_1} - nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{nR}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B) + nR]} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$C_{V,m}(A) = \frac{3R}{2}; C_{V,m}(B) = \frac{5R}{2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{nR}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B) + nR]} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{3.1} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \therefore T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{1/3.1} = 300 \left( \frac{200}{50} \right)^{1/3.1} = 469.17 \text{ K}$$

容易得到

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] (T_2 - T_1) \\ &= \left( 4 \times \frac{3R}{2} + 6 \times \frac{5R}{2} \right) (469.17 - 300) = 29.54 \text{ kJ} \end{aligned}$$

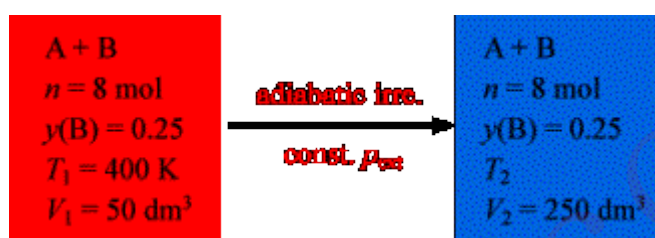
$$\begin{aligned} \Delta H &= [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)] (T_2 - T_1) \\ &= \left( 4 \times \frac{5R}{2} + 6 \times \frac{7R}{2} \right) (469.17 - 300) = 43.60 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(A) &= n_A C_{p,m}(A) \ln \frac{T_2}{T_1} - n_A R \ln \frac{p(A)_2}{p(A)_1} \\ &= 10R \ln \frac{469.17}{300} - 4R \ln \frac{200}{50} \\ &= -8.924 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S(A) + \Delta S(B) = 0, \quad \therefore \Delta S(B) = -\Delta S(A) = 8.924 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.18 单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 8 mol, 组成为  $y(\text{B}) = 0.25$ , 始态  $T_1 = 400 \text{ K}$ ,  $V_1 = 50 \text{ dm}^3$ 。今绝热反抗恒定外压不可逆膨胀至末态体积  $V_2 = 250 \text{ dm}^3$  的平衡态。求过程的  $W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。

解: 过程图示如下



先确定末态温度, 绝热过程  $\Delta U = Q + W = W$ , 因此

$$[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)](T_2 - T_1) = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -\frac{nRT_2}{V_2}(V_2 - V_1)$$

$$T_2 = T_1 \frac{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)]}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B) + nR[1 - (V_1/V_2)]]}$$

$$= 400 \times \frac{6 \times (3R/2) + 2 \times (5R/2)}{6 \times (3R/2) + 2 \times (5R/2) + 6.4R} = 274.51 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)](T_2 - T_1) = 14R(274.51 - 400)$$

$$= -14.61 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)](T_2 - T_1) = 22R(274.51 - 400)$$

$$= -22.95 \text{ kJ}$$

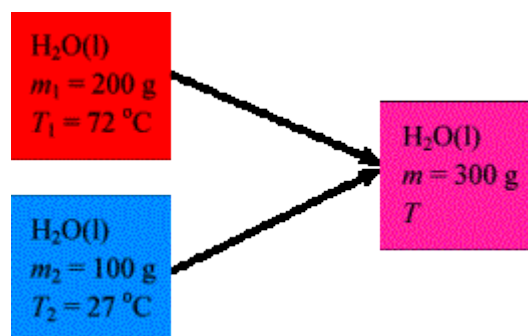
$$\Delta S = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 14R \ln \frac{274.51}{400} + 8R \ln \frac{250}{50}$$

$$= 63.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

解: 过程图解如下



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

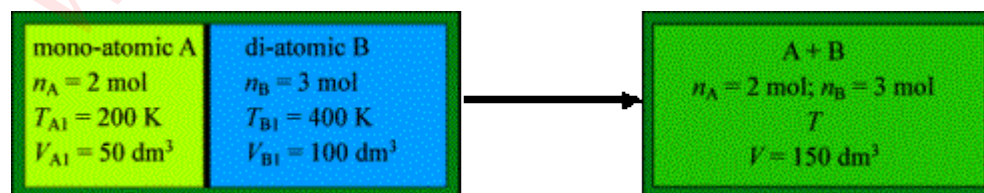
$$T = \frac{200T_1 + 100T_2}{200 + 100} = 57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

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

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

321 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板, 隔板一侧为 2 mol 的 200 K, 50 dm<sup>3</sup> 的单原子理想气体 A, 另一侧为 3 mol 的 400 K, 100 dm<sup>3</sup> 的双原子理想气体 B. 今将容器中的绝热隔板撤去, 气体 A 与气体 B 混合达到平衡。求过程的  $\Delta S$ 。

解: 过程图示如下



系统的末态温度  $T$  可求解如下

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

系统的熵变

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

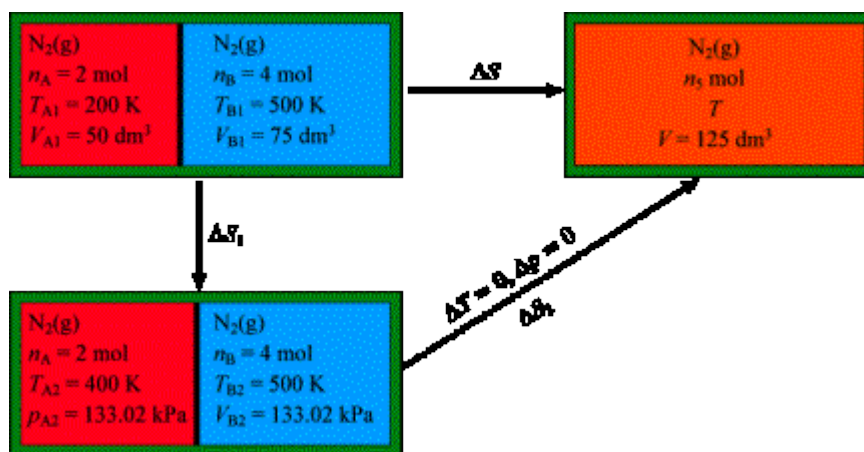
注：对理想气体，一种组分的存在不影响另外组分。即 A 和 B 的末态体

积均为容器的体积。

322 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板，隔板两侧均为  $\text{N}_2(\text{g})$ 。一侧容积  $50 \text{ dm}^3$ ，内有  $200 \text{ K}$  的  $\text{N}_2(\text{g})$   $2 \text{ mol}$ ；另一侧容积为  $75 \text{ dm}^3$ ，内有  $500 \text{ K}$  的  $\text{N}_2(\text{g})$   $4 \text{ mol}$ ； $\text{N}_2(\text{g})$  可认为理想气体。今将容器中的绝热隔板撤去，使系统达到平衡态。求过程的  $\Delta S$ 。

解：过程图示如下





同上题，末态温度  $T$  确定如下

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

经过第一步变化，两部分的体积和为

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

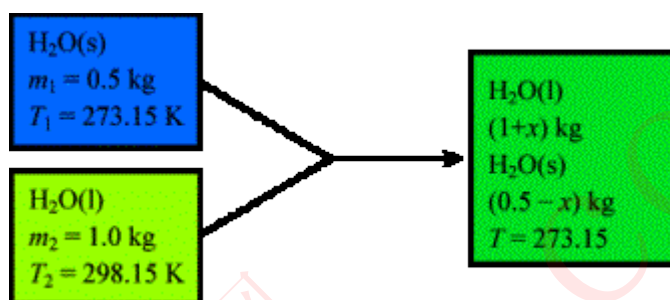
即，除了隔板外，状态 2 与末态相同，因此

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

注意 21 与 22 题的比较。

3.23 常压下冰的熔点为  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，水的比定压热容  $c_p = 4.184\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在一绝热容器中有  $1\text{ kg}$ ， $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  的水，现向容器中加入  $0.5\text{ kg}$ ， $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  的冰，这是系统的始态。求系统达到平衡后，过程的  $\Delta S$ 。

解：过程图示如下



将过程看作恒压绝热过程。由于  $1\text{ kg}$ ， $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  的水降温至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  为

$$Q_p = m_2 c_p (T_2 - 273.15) = 1000 \times 4.184 \times 25 = 104.6\text{ kJ}$$

只能导致  $m = Q_p / \Delta_{\text{fus}}h$  克冰融化，因此

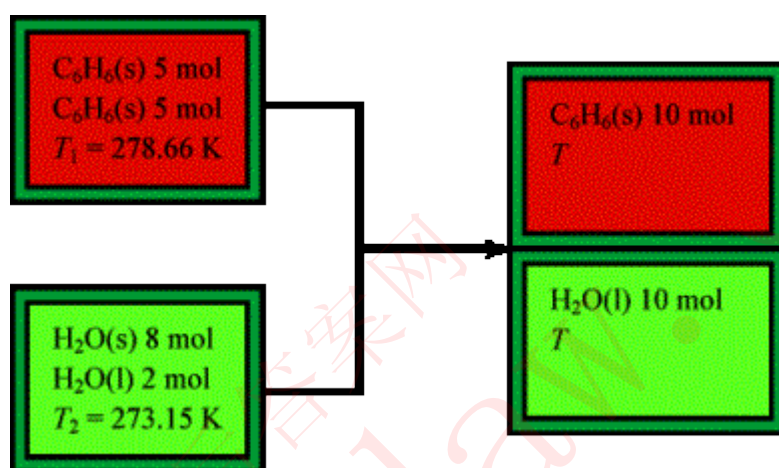
$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{m \Delta_{\text{fus}}h}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_p}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{104.6 \times 10^3}{273.15} + 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{273.15}{298.15} \\ &= 16.52\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

3.27 已知常压下冰的熔点为  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{H}_2\text{O}) = 6.004\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，苯的熔点为  $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.832\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。液态水和固态苯的摩尔定压热容分别为  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.37\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  及  $C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, s) = 122.59\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。今有两个用绝热层包围的容器，一容器中为  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  的  $8\text{ mol H}_2\text{O}(s)$  与  $2\text{ mol H}_2\text{O}(l)$  成平衡，另一容器中为  $5.51\text{ }^{\circ}\text{C}$  的  $5\text{ mol}$

$C_6H_6(l)$  与 5 mol  $C_6H_6(s)$  成平衡。现将两容器接触，去掉两容器间的绝热层，使两容器达到新的平衡态。求过程的  $\Delta S$ 。

解：粗略估算表明，5 mol  $C_6H_6(l)$  完全凝固将使 8 mol  $H_2O(s)$  完全融化，因

此，过程图示如下



总的过程为恒压绝热过程， $\Delta H = Q_p = 0$ ，因此

$$\begin{aligned}
 0 &= -n(C_6H_6, l)\Delta_{\text{fus}}H_m(C_6H_6) + n(C_6H_6, s)C_{p,m}(C_6H_6)(T - T_1) \\
 &\quad + 8\Delta_{\text{fus}}H_m(H_2O) + n(H_2O)C_{p,m}(H_2O, s)(T - T_2) \\
 T &= \frac{n(H_2O)C_{p,m}(H_2O, s)T_2 + n(C_6H_6)C_{p,m}(C_6H_6, s)T_1}{n(H_2O)C_{p,m}(H_2O, s) + n(C_6H_6)C_{p,m}(C_6H_6, s)} \\
 &\quad + \frac{n(C_6H_6, s)\Delta_{\text{fus}}H_m(C_6H_6) - 8\Delta_{\text{fus}}H_m(H_2O)}{n(H_2O)C_{p,m}(H_2O, s) + n(C_6H_6)C_{p,m}(C_6H_6, s)} \\
 &= \frac{10 \times (75.37 \times 273.15 + 122.59 \times 278.66) + (5 \times 9.832 - 8 \times 6.004) \times 10^3}{10 \times (75.37 + 122.59)} \\
 &= 277.13 \text{ K}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \frac{-n(\text{C}_6\text{H}_6, s)\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(\text{C}_6\text{H}_6)}{T_2} + n(\text{C}_6\text{H}_6)C_{p, \text{m}}(\text{C}_6\text{H}_6, s)\ln \frac{T}{T_2} \\
&\quad + \frac{n(\text{H}_2\text{O}, s)\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O})}{T_2} + n(\text{H}_2\text{O})C_{p, \text{m}}(\text{H}_2\text{O}, l)\ln \frac{T}{T_1} \\
&= -\frac{5 \times 9.832 \times 10^3}{278.66} + 10 \times 122.59 \ln \frac{277.13}{278.66} \\
&\quad + \frac{8 \times 6.004 \times 10^3}{273.15} + 10 \times 75.37 \ln \frac{277.13}{273.15} \\
&= 3.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

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

- (1) 乙醚蒸气的压力；
- (2) 过程的  $Q, \Delta U, \Delta H$  及  $\Delta S$ 。

解：将乙醚蒸气看作理想气体，由于恒温

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

各状态函数的变化计算如下

$$\begin{aligned}
\Delta H &= n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 0.1 \times 25.104 = 2.5104 \text{ kJ} \\
\Delta S &= \frac{n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{0.1 \times 25.104 \times 10^3}{308.66} - 0.1 \times 8.314 \ln \frac{25.66}{101.325} \\
&= 9.275 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

忽略液态乙醚的体积

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - nRT = 2.5104 \times 10^3 - 0.1 \times 8.314 \times 308.66 \\ &= 2.2538 \text{ kJ} \\ Q &= \Delta U = 2.2538 \text{ kJ}\end{aligned}$$

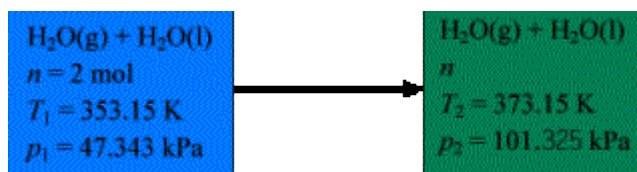
3.30. 容积为 20 dm<sup>3</sup> 的密闭容器中共有 2 mol H<sub>2</sub>O 成气液平衡。已知 80 °C, 100 °C 下水的饱和蒸气压分别为  $p_1 = 47.343 \text{ kPa}$  及  $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ , 25 °C 水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 44.016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 水和水蒸气在 25 ~ 100 °C 间的平均定压摩尔热容分别为  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将系统从 80 °C 的平衡态恒容加热到 100 °C。求过程的  $Q, \Delta U, \Delta H$  及  $\Delta S$ 。

解：先估算 100 °C 时，系统中是否存在液态水。设终态只存在水蒸气，其物

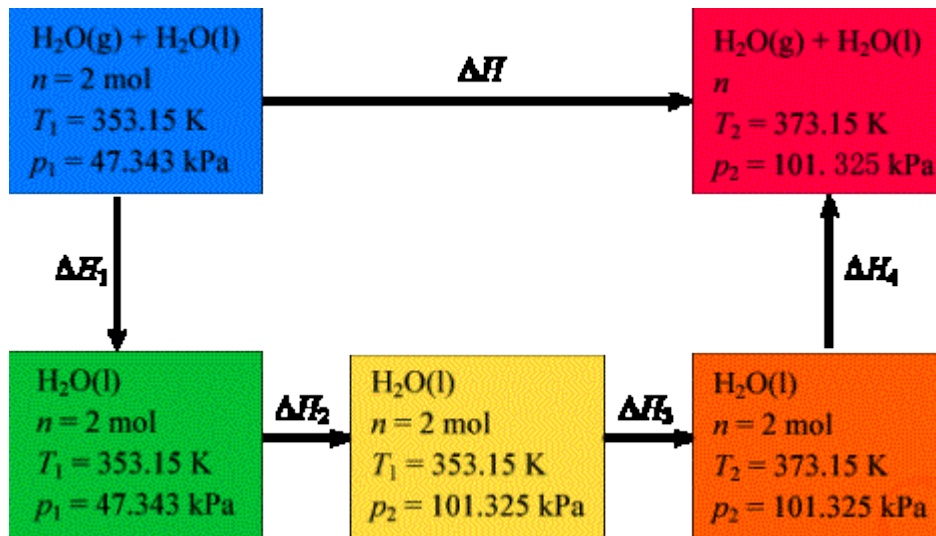
质量为  $n$ ，则

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 20 \times 10^{-3}}{8.314 \times 373.15} = 0.625 \text{ mol}$$

显然，只有一部分水蒸发，末态仍为气液平衡。因此有以下过程：



设立如下途径



第一步和第四步为可逆相变，第二步为液态水的恒温变压，第三步为液态水的恒压变温。先求 80 °C 和 100 °C 时水的摩尔蒸发热

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(T) &= \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{p,\text{m}} dT \\ &= 44.016 \times 10^3 - 41.99 \times (T - 298.15) \\ \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(353.15 \text{ K}) &= 41.707 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(373.15 \text{ K}) &= 40.867 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \\ &= -\frac{p_1 V}{RT_1} \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(353.15 \text{ K}) + 0 + 2 \times 75.75 \times 20 + \frac{p_2 V}{RT_2} \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(373.15 \text{ K}) \\ &= -\frac{47.343 \times 20}{353.15 R} \times 41.707 \times 10^3 + 3030 + \frac{101.325 \times 20}{373.15 R} \times 40.867 \times 10^3 \\ &= 13.450 \times 10^3 + 3030 + 26.695 \times 10^3 \\ &= 16.28 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \\ &= \frac{\Delta H_1}{T_1} + 0 + 2 \times C_{p,\text{m}}(l) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_4}{T_2} \\ &= -\frac{13.450 \times 10^3}{353.15} + 2 \times 75.75 \ln \frac{373.15}{353.15} + \frac{26.695 \times 10^3}{373.15} \\ &= 41.80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= \Delta U = \Delta H - V \Delta p = 16.28 \times 10^3 - 20 \times 10^{-3} \times (101.325 - 47.343) \times 10^3 \\ &= 15.20 \text{ kJ}\end{aligned}$$

3. 31.  $O_2(g)$  的摩尔定压热容与温度的函数关系为

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

已知 25 °C 下  $O_2(g)$  的标准摩尔熵  $S_m^\circ = 205.138 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。求  $O_2(g)$

在 100 °C, 50 kPa 下的摩尔规定熵值  $S_m$ 。

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

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

3. 32. 若参加化学反应的各物质的摩尔定压热容可表示为

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

试推导化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$  的标准摩尔反应熵  $\Delta_r S_m^\circ(T)$

与温度  $T$  的函数

关系式, 并说明积分常数  $\Delta_r S_m^\circ, 0$  如何确定。

解: 对于标准摩尔反应熵, 有

$$\begin{aligned}
 d(\Delta_r S_m^\circ) &= \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \\
 \therefore \Delta_r S_m^\circ(T) &= \Delta_r S_m^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \\
 &= \Delta_r S_m^\circ(T_0) - \Delta a \ln T_0 - \Delta b T_0 - \frac{\Delta c}{2} T_0^2 \\
 &\quad + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{\Delta c}{2} T^2 \\
 &= \Delta_r S_{m,0}^\circ + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{\Delta c}{2} T^2
 \end{aligned}$$

式中 
$$\Delta_r S_{m,0}^\circ = \Delta_r S_m^\circ(T_0) - \Delta a \ln T_0 - \Delta b T_0 - \frac{\Delta c}{2} T_0^2$$

3.33. 已知 25 °C 时液态水的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.129$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水在 25 °C 时的饱和蒸气压  $p^s = 3.1663 \text{ kPa}$ 。求 25 °C 时水

蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数。

解：恒温下

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

对凝聚相恒温过程  $\Delta G \approx 0$ ，因此

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



3.34. 100 °C 的恒温槽中有一带有活塞的导热圆筒，筒中为 2 mol  $N_2(g)$  及装与小玻璃瓶中的 3 mol  $H_2O(l)$ 。环境的压力即系统的压力维持 120 kPa 不变。今将小玻璃瓶打碎，液态水蒸发至平衡态。求过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  及  $\Delta G$ 。

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

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

解：将气相看作理想气体。系统终态  $H_2O(g)$  的摩尔分数为  $3/5 = 0.6$ ，因此

$H_2O(g)$  的分压为

$$p(H_2O, g) = y(H_2O, g)p = 0.6 \times 120 = 72 \text{ kPa}$$

$$Q_p = \Delta H = n(H_2O)\Delta_{\text{vap}} H_m = 4 \times 40.668 = 122.004 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H}{T} - n(H_2O)R \ln \frac{p_2(H_2O)}{p_1(H_2O)} - n(N_2)R \ln \frac{p_2(N_2)}{p_1(N_2)} \\ &= \frac{122.004 \times 10^3}{373.15} - 3R \ln \frac{72}{101.325} - 2R \ln \frac{48}{120} \\ &= 350.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

3.35. 已知 100 °C 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa，此条件下水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在置于 100 °C 恒温槽中的容积为 100 dm<sup>3</sup> 的密闭容器

中，有压力 120 kPa 的过饱和蒸气。此状态为亚稳态。今过饱和蒸气失稳，部分凝结成液态水达到热力学稳定的平衡态。求过程的  $Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  及  $\Delta G$ 。

解：凝结蒸气的物质量为

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

热力学各量计算如下

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

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{24.481 \times 10^3}{373.15} - \frac{100 \times 120}{373.15} \ln \frac{101.325}{120} \\ &= -60.166 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - V\Delta(p) \\ &= -24.481 \times 10^3 - 100 \times 10^{-3}(101.325 - 120) \times 10^3 \\ &= -22.614 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = -24.481 \times 10^3 + 373.15 \times 60.166 \\ &= -2.030 \text{ kJ} \end{aligned}$$

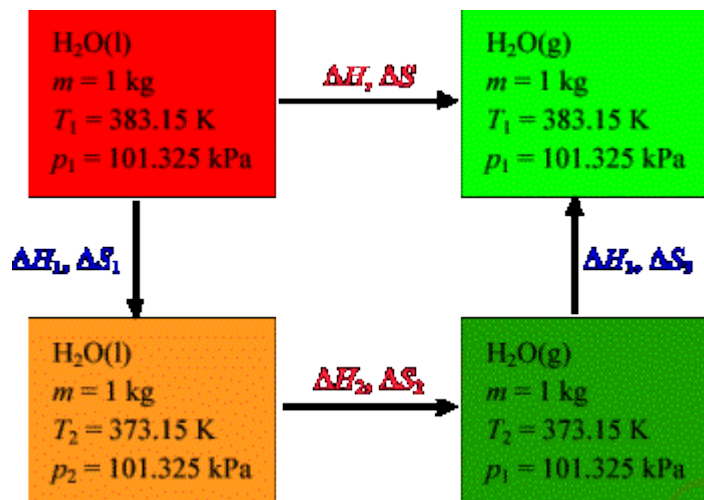
$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta U - \Delta(TS) = -22.614 \times 10^3 + 373.15 \times 60.166 \\ &= -0.163 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3.36 已知在 101.325 kPa 下，水的沸点为 100 °C，其比蒸发焓

$$\Delta_{\text{vap}}h = 2257.4 \text{ kJ}$$

$\text{kg}^{-1}$ 。已知液态水和水蒸气在 100 ~ 120 °C 范围内的平均比定压热容分别为  $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4.224 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, g) = 2.033 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有 101.325 kPa 下 120 °C 的 1 kg 过热水变成同样温度、压力下的水蒸气。设计可逆途径，并按可逆途径分别求过程的  $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

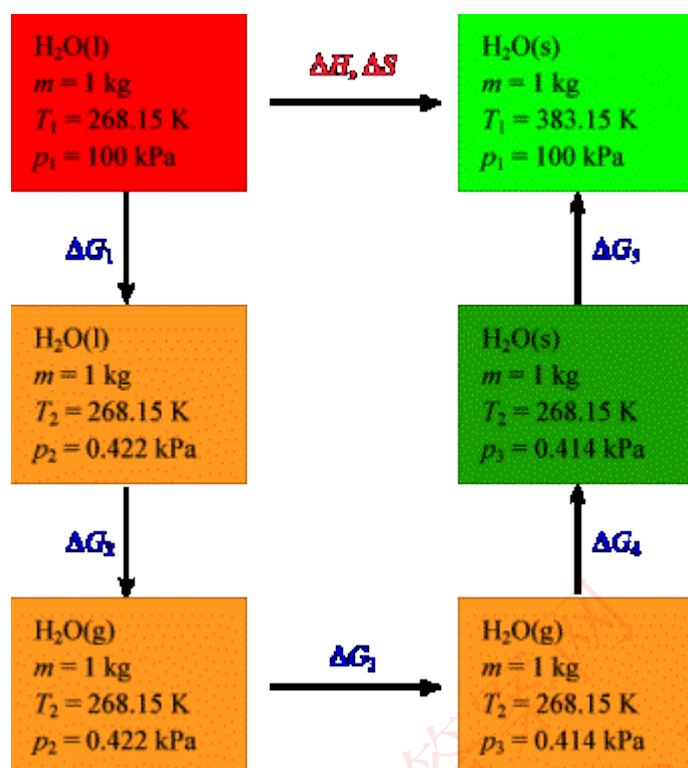
解：设计可逆途径如下



$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\
 &= mc_p(l)(T_2 - T_1) + m\Delta_{\text{vap}}h + mc_p(g)(T_1 - T_2) \\
 &= m[c_p(g) - c_p(l)](T_1 - T_2) + m\Delta_{\text{vap}}h \\
 &= 1 \times (2.033 - 4.224) \times 20 + 1 \times 2257.4 \\
 &= 2213.6 \text{ kJ} \\
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\
 &= mc_p(l) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m\Delta_{\text{vap}}h}{T_2} + mc_p(g) \ln \frac{T_1}{T_2} \\
 &= 1 \times 4.224 \ln \frac{373.15}{393.15} + \frac{1 \times 2257.4}{373.15} + 1 \times 2.033 \ln \frac{393.15}{373.15} \\
 &= 5.935 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \\
 \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = 2213.6 - 393.15 \times 5.935 \\
 &= -119.77 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

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

解：设计可逆途径如下



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

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

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

该类题也可以用化学势来作，

$$m^i(T, p^i) = m^{\#}(p^g) + RT \ln(p^i/p^g)$$

$$m^j(T, p^j) = m^{\#}(p^g) + RT \ln(p^j/p^g)$$

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

对于凝聚相，通常压力下，可认为化学势不随压力改变，即

$$m^s(T, 100 \text{ kPa}) \approx m^s(T, p^s); \quad m^l(T, 100 \text{ kPa}) \approx m^l(T, p^l)$$

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

3.37. 已知在  $-5^\circ\text{C}$ ，水和冰的密度分别为  $\rho(\text{H}_2\text{O}, l) = 999.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $\rho(\text{H}_2\text{O}, s) = 916.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在  $-5^\circ\text{C}$ ，水和冰的相平衡压力为  $59.8 \text{ MPa}$ 。今有  $-5^\circ\text{C}$  的  $1 \text{ kg}$  水在  $100 \text{ kPa}$  下凝固成同样温度下的冰，求过程的  $\Delta G$ 。假设，水和冰的密度不随压力改变。

解：相平衡点为  $(268.15 \text{ K}, 59.8 \text{ MPa})$ ，由于温度不变，因此

$$\begin{aligned} \Delta G &= V(\text{H}_2\text{O}, l)(p_2 - p_1) + V(\text{H}_2\text{O}, s)(p_1 - p_2) \\ &= (p_2 - p_1) m \left[ \frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O}, l)} - \frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O}, s)} \right] \\ &= (59.8 \cdot 10^6 - 100 \cdot 10^3) \cdot 1 \left[ \frac{1}{999.2} - \frac{1}{916.7} \right] \\ &= -5.377 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3.38. 若在某温度范围内，一液体及其蒸气的摩尔定压热容均可表示成

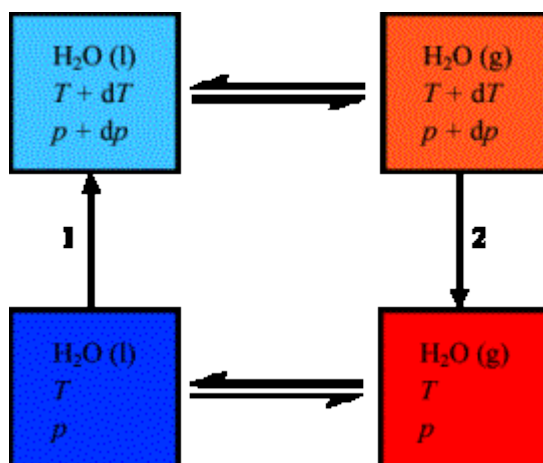
$C_{p,m} = a + bT + cT^2$  的形式，则液体的摩尔蒸发焓为

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \Delta H_0 + (\Delta a)T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3$$

其中  $\Delta a = a(g) - a(l)$ ,  $\Delta b = b(g) - b(l)$ ,  $\Delta c = c(g) - c(l)$ ， $\Delta H_0$  为积分常数。

试应用克劳修斯-克拉佩龙方程的微分式，推导出该温度范围内液体的饱和蒸气压  $p$  的对数  $\ln p$  与热力学温度  $T$  的函数关系式，积分常数为  $I$ 。

解：设置一下途径



$$\begin{aligned} \Delta_1 H_m + \Delta_{\text{vap}} H_m(T+dT) + \Delta_2 H_m &= \Delta_{\text{vap}} H_m(T) \\ \therefore \Delta_{\text{vap}} H_m(T+dT) - \Delta_{\text{vap}} H_m(T) &= -\Delta_1 H_m - \Delta_2 H_m \\ \Delta_1 H_m &= C_{p,m}(l)dT - V_m(l)[1 - \alpha(g)T]dp \\ \Delta_2 H_m &= -C_{p,m}(g)dT + V_m(g)[1 - \alpha(l)T]dp \\ \Delta_{\text{vap}} H_m(T+dT) - \Delta_{\text{vap}} H_m(T) &= d[\Delta_{\text{vap}} H_m(T)] \end{aligned}$$

设液态水的摩尔体积与气态水的摩尔体积可忽略不计，且气态水可看作理想

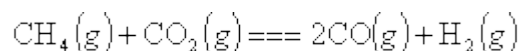
气体，则，

$$\begin{aligned} d[\Delta_{\text{vap}} H_m(T)] &= \Delta C_{p,m} dT + \{V_m(g)[1 - \alpha(g)T] - V_m(l)[1 - \alpha(l)T]\} dp \\ &= \Delta C_{p,m} dT \\ \Delta_{\text{vap}} H_m(T) &= \Delta H_0 + (\Delta a)T + \frac{(\Delta b)}{2}T^2 + \frac{(\Delta c)}{3}T^3 \end{aligned}$$

对于克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\begin{aligned} \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{RT^2} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R}T \\ \therefore \ln p &= -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \end{aligned}$$

3.40 化学反应如下:



(1) 利用附录中各物质的  $S_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$  数据, 求上述反应在 25 °C 时的  $\Delta S_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$ ;

(2) 利用附录中各物质的  $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$  数据, 计算上述反应在 25 °C 时的  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ}$ ;

(3) 25 °C, 若始态  $\text{CH}_4(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的分压均为 150 kPa, 末态  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的分压均为 50 kPa, 求反应的  $\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ}$ 。

解: (1)

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\circ} &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} S_{\text{m}}^{\circ}(\text{B}) = 2 \times 197.674 + 2 \times 130.684 - 213.74 - 186.264 \\ &= 256.712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

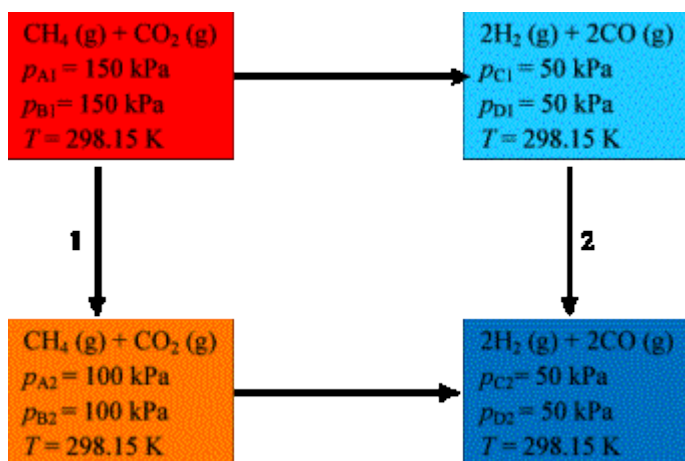
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{B}) = -2 \times 110.525 + 393.509 + 74.81 \\ &= 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ} &= \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\circ} = 157.269 \times 10^3 - 298.15 \times 256.712 \\ &= 170.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2)

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ} &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}(\text{B}) = -2 \times 137.168 + 394.359 + 50.72 \\ &= 170.743 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 设立以下途径



$$\Delta_r S_m = \Delta_r S_m^\circ + \Delta S_1 - \Delta S_2$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= -n_A R \ln \frac{p_{A2}}{p_{A1}} - n_B R \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} = -2R \left( \ln \frac{100}{150} \right) \\ &= 6.7421 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= -n_C R \ln \frac{p_{C2}}{p_{C1}} - n_D R \ln \frac{p_{D2}}{p_{D1}} = -4R \ln \frac{100}{50} \\ &= -23.0513 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m &= \Delta_r S_m^\circ + \Delta S_1 - \Delta S_2 = 256.712 + 6.7421 + 23.0513 \\ &= 286.505 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\circ = 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

3.41 已知化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$  中各物质的摩尔定压热容与温度间的函数关系为

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

这反应的标准摩尔反应熵与温度的关系为

$$\Delta_r S_m^\circ(T) = \Delta_r S_{m,0}^\circ + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2$$



试用热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp$  推导出该反应的标准摩尔反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\circ(T)$  与温度  $T$  的函数关系式。说明积分常数  $\Delta_r G_{m,0}^\circ(T)$  如何确定。

解：根据热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ(T) &= \Delta_r G_{m,0}^\circ - \int \Delta_r S_m^\circ(T) dT \\ &= \Delta_r G_{m,0}^\circ - \int \left( \Delta_r S_{m,0}^\circ + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2 \right) dT \\ &= \Delta_r G_{m,0}^\circ - \left\{ \frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{6} T^3 + \Delta_r S_{m,0}^\circ T \right\} \\ \Delta_r G_{m,0}^\circ &= \Delta_r G_m^\circ(T_0) + \left\{ \frac{\Delta a}{T_0} + \frac{\Delta b}{2} T_0^2 + \frac{\Delta c}{6} T_0^3 + \Delta_r S_{m,0}^\circ T_0 \right\}\end{aligned}$$

4.42 汞 Hg 在 100 kPa 下的熔点为  $-38.87^\circ\text{C}$ ，此时比融化焓  $\Delta_{\text{fus}} h = 9.75 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ；液态汞和固态汞的密度分别为  $\rho(l) = 13.690 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $\rho(s) = 14.193 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。求：

(1) 压力为 10MPa 下汞的熔点；

(2) 若要汞的熔点为  $-35^\circ\text{C}$ ，压力需增大之多少。

解：根据 Clapeyron 方程，蒸气压与熔点间的关系为

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m} \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}(p - p_0)$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m = 200.59 \times \left( \frac{1}{13.690} - \frac{1}{14.193} \right) \times 10^{-6} = 5.1928 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{5.1928 \times 10^{-7}}{200.59 \times 9.75} \times (10^7 - 100 \times 10^3) = 2.6286 \times 10^{-3}$$

$$T = (273.15 - 38.87) \times \exp(2.3896 \times 10^{-4}) = 234.897 \text{ K} = -38.25^{\circ} \text{C}$$

$$p = 100 \times 10^3 + \frac{200.59 \times 9.75}{5.1928 \times 10^{-7}} \ln \frac{238.15}{234.28} = 61.81 \text{ MPa}$$

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

(1) 下面表示水的蒸气压与温度关系的方程式中的  $A$  和  $B$  值。

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

(2) 在此温度范围内水的摩尔蒸发焓。

(3) 在多大压力下水的沸点为 105 °C。

解：(1) 将两个点带入方程得

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

$$A = 2179.133; B = 10.84555$$

(2) 根据 Clausius-Clapeyron 方程

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

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

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

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

解: 根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} \quad \ln(101.325 \times 10^3) &= -\frac{40.668 \times 10^3}{373.18R} + C_1, C_1 = 17.727 \\ \text{CHCl}_3 \quad \ln(101.325 \times 10^3) &= -\frac{29.5 \times 10^3}{334.65R} + C_2, C_2 = 15.221 \end{aligned}$$

设它们具有相同蒸气压时的温度为  $T$ , 则

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

3.45 略。

3.46 求证:

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

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

证明:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

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

对理想气体,

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

3.47 求证:

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

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

证明: 用 Jacobi 行列式证

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ dU &= TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] = T \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} + pV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= -TV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T + pV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= (\kappa_T p - \alpha_V T)V \end{aligned}$$

对理想气体,

$$\kappa_T = 1/T; \alpha_p = 1/p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

3.48 证明:

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

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

证明:

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\therefore dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V dV = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V dV$$

对于理想气体,

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

$$\therefore dS = C_V \frac{1}{p} dp + C_V \frac{1}{V} dV = C_V d \ln p + C_p d \ln V$$

3.49 求证:

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

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

$$T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{const.}$$

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

证明:

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

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

对于绝热可逆过程  $dS = 0$ , 因此

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

就 van der Waals 气体而言

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

$$\frac{C_{V,m}}{T} dT + \frac{R}{V_m - b} d(V_m - b) = 0, \text{即}$$

$$C_{V,m} d \ln T + R d \ln (V_m - b) = 0$$

积分该式

$$T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{const}; \quad T = \frac{(p + a/V_m^2)(V_m - b)}{R}$$

$$(p + a/V_m^2)^{C_{V,m}} (V_m - b)^{C_{V,m} + R} = \text{const.}$$

### 3.50 证明

(1) 焦耳-汤姆逊系数

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

(2) 对理想气体  $\mu_{J-T} = 0$

证明:

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

对理想气体

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



## 第四章 多组分系统热力学

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

解：根据各组成表示的定义

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

4.2 D-果糖  $C_6H_{12}O_6$  (B) 溶于水 (A) 中形成的某溶液，质量分数  $w_B = 0.095$ ，此溶液在  $20^\circ C$  时的密度  $\rho = 1.0365 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求：此溶液中 D-果糖的 (1) 摩尔分数；(2) 浓度；(3) 质量摩尔浓度。

解：质量分数的定义为

$$\begin{aligned}w_B &= \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n x_B M_B}{n x_A M_A + n x_B M_B} = \frac{x_B M_B}{M_A + x_B (M_B - M_A)} \\x_B &= \frac{w_B M_A}{M_B - w_B (M_B - M_A)} = \frac{0.095 \times 18.0152}{180.1572 - 0.095 \times (180.1572 - 18.0152)} \\&= 0.0104 \\c_B &= \frac{\rho x_B}{[M_A + x_B (M_B - M_A)]} = \frac{1.0365 \times 10^3 \times 0.0104}{180.1572 + 0.0104 \times (180.1572 - 18.0152)} \\&= 0.547 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\b_B &= \frac{x_B}{(1 - x_B) M_A} = \frac{0.0104}{(1 - 0.0104) \times 18.0152 \times 10^{-3}} = 0.583 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

4.3 在  $25^\circ C$ ，1 kg 水 (A) 中溶有醋酸 (B)，当醋酸的质量摩

尔浓度  $b_B$  介于  $0.16 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间时，溶液的总容积  $V/\text{cm}^3 = 1002.935 +$

$$51.832\{b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})\} + 0.1394\{b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})\}^2。求：$$

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

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

解：根据定义

$$\begin{aligned} V_B &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \left( \frac{\partial V}{\partial b_B} \right)_{T, p, n_A} \left( \frac{\partial b_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \\ \left( \frac{\partial b_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} &= 1 \text{ kg}^{-1} \\ V_B / \text{cm}^3 &= 1 \text{ mol}^{-1} \times [51.832 + 0.2788\{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}] \\ V_B &= [51.832 + 0.2788\{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ V_A &= \frac{V - n_B V_B}{n_A} = \frac{V - 1 \text{ kg} \cdot b_B V_B}{1000/18.0152} \\ &= \frac{18.0152}{1000} [1002.935 - 0.1394\{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}^2] \\ V_A &= [18.0681 - 0.0025\{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}^2] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

4.4  $60^\circ \text{C}$  时甲醇的饱和蒸气压是  $84.4 \text{ kPa}$ ，乙醇的饱和蒸气压是  $47.0 \text{ kPa}$ 。二者可形成理想液态混合物。若混合物的组成为二者的质量分数各  $50\%$ ，求  $60^\circ \text{C}$  时此混合物的平衡蒸气组成，以摩尔分数表示。

解：质量分数与摩尔分数的关系为

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

求得甲醇的摩尔分数为

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

根据 Raoult 定律

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

4.5 80 ° C 是纯苯的蒸气压为 100 kPa，纯甲苯的蒸气压为 38.7 kPa。两液体可形成理想液态混合物。若有苯-甲苯的气-液平衡混合物，80 ° C 时气相中苯的摩尔分数  $y(\text{苯}) = 0.300$ ，求液相的组成。

解：根据 Raoult 定律

$$\begin{aligned} y(\text{苯}) &= \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{x(\text{苯})p^*(\text{苯}) + (1-x(\text{苯}))p^*(\text{甲苯})} \\ x(\text{苯}) &= \frac{y(\text{苯})p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯}) + y(\text{苯})[p^*(\text{甲苯}) - p^*(\text{苯})]} = \frac{0.300 \times 38.7}{100 + 0.300 \times (38.7 - 100)} \\ &= 0.142 \\ x(\text{甲苯}) &= 1 - x(\text{苯}) = 0.858 \end{aligned}$$

4.6 在 18 ° C，气体压力 101.352 kPa 下，1 dm<sup>3</sup> 的水中能溶解 O<sub>2</sub> 0.045 g，能溶解 N<sub>2</sub> 0.02 g。现将 1 dm<sup>3</sup> 被 202.65 kPa 空气所饱和了的水溶液加热至沸腾，赶出所溶解的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>，并干燥之，求此干燥气体在 101.325 kPa，18 ° C 下的体积及其组成。设空气为理想气体混合物。其组成体积分数为： $\phi(\text{O}_2) = 21\%$ ， $\phi(\text{N}_2) = 79\%$

解：显然问题的关键是求出 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的 Henry 常数。

18 ° C, 气体压力 101.352 kPa 下, O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的质量摩尔浓度分别为

$$b(\text{O}_2) = \frac{0.045}{31.9988} \text{ mol} / 1 \text{ kg} = 1.406 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$b(\text{N}_2) = \frac{0.02}{28.0134} \text{ mol} / 1 \text{ kg} = 7.139 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

这里假定了溶有气体的水的密度为  $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (无限稀溶液)。

根据 Henry 定律,

1 dm<sup>3</sup> 被 202.65 kPa 空气所饱和了的水溶液中 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的质量摩尔浓度分

别为

$$b_2(\text{O}_2) = \frac{y(\text{O}_2)p_2}{k_{x,\phi}} = b_1(\text{O}_2) \frac{y(\text{O}_2)p_2}{p_1} = 1.406 \times 10^{-3} \frac{0.21 \times 202.65}{101.325}$$
$$= 5.9052 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$b_2(\text{N}_2) = \frac{y(\text{N}_2)p_2}{k_{x,\phi}} = b_1(\text{N}_2) \frac{y(\text{N}_2)p_2}{p_1} = 7.139 \times 10^{-4} \frac{0.79 \times 202.65}{101.325}$$
$$= 1.128 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.5905 + 1.128) \times 10^{-3} \times 8.314 \times 291.15}{101.325 \times 10^3}$$
$$= 41.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 41.1 \text{ cm}^3$$

$$\frac{y(\text{O}_2)}{y(\text{N}_2)} = \frac{b_2(\text{O}_2)}{b_2(\text{N}_2)} = \frac{5.9052 \times 10^{-4}}{1.128 \times 10^{-3}} = 0.5236$$

$$y(\text{N}_2) = 0.656, y(\text{O}_2) = 0.343$$

4.7 20 ° C 下 HCl 溶于苯中达平衡, 气相中 HCl 的分压为 101.325 kPa 时, 溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20 ° C 时苯的饱和蒸气压为 10.0 kPa, 若 20 ° C 时 HCl 和苯蒸气总压为 101.325 kPa,

求 100 g 苯中溶解多少克 HCl。

解：设 HCl 在苯中的溶解符合 Henry 定律

$$x(\text{HCl}) = \frac{p(\text{HCl})}{k_{x,x}(\text{HCl})} = p(\text{HCl}) \frac{x_1(\text{HCl})}{p_1(\text{HCl})} = \frac{(101.325 - 10)}{101.325} \times 0.0425 = 0.03831$$

$$\frac{n(\text{HCl})}{n(\text{HCl}) + n(\text{benzene})} = x(\text{HCl}) \Rightarrow n(\text{HCl}) = \frac{n(\text{benzene})x(\text{HCl})}{1 - x(\text{HCl})}$$

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl})M(\text{HCl}) = \frac{x(\text{HCl})}{1 - x(\text{HCl})} \frac{m(\text{benzene})M(\text{HCl})}{M(\text{benzene})}$$

$$m(\text{HCl}) = \frac{0.03831}{1 - 0.03831} \frac{100 \times 36.46}{78.114} = 1.859 \text{ g}$$

4.8 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 与 100 g 水在 40 ° C 时处于平衡，平衡总压为 105.4 kPa。平衡气体经干燥后的组成分数  $\phi(\text{H}_2) = 40\%$ 。假设可以认为溶液的水蒸气压等于纯水的蒸气压，即 40 ° C 时的 7.33 kPa。已知 40 ° C 时 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 在水中的 Henry 系数分别为 7.61 GPa 及 10.5 GPa, 求 40 ° C 时水中溶解 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 在的质量。

解：假设 (1) H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 在水中的溶解符合 Henry 定律；(2) 气相可看作理想气体。在此假设下

$$\begin{aligned}
p(\text{H}_2) &= k_x(\text{H}_2)x(\text{H}_2), \quad p(\text{N}_2) = k_x(\text{N}_2)x(\text{N}_2) \\
\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{N}_2)} &= \frac{\varphi(\text{H}_2)}{\varphi(\text{N}_2)} = \frac{2}{3}, \quad p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) \\
\therefore p(\text{N}_2) &= \frac{3[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5}, \quad p(\text{H}_2) = \frac{2[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5} \\
x(\text{H}_2) &= \frac{p(\text{H}_2)}{k_x(\text{H}_2)} = \frac{2[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5k_x(\text{H}_2)}, \quad x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{k_x(\text{N}_2)} = \frac{3[p - p(\text{H}_2\text{O})]}{5k_x(\text{N}_2)} \\
x(\text{H}_2) &= \frac{2 \times [105.4 - 7.33]}{5 \times 7.61 \times 10^3} = 5.1548 \times 10^{-6} \\
x(\text{N}_2) &= \frac{3 \times [105.4 - 7.33]}{5 \times 10.5 \times 10^6} = 5.604 \times 10^{-6} \\
x(\text{H}_2) &= \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} \\
\therefore n(\text{H}_2) &\approx x(\text{H}_2)n(\text{H}_2\text{O}) \\
m(\text{H}_2) &\approx x(\text{H}_2)n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2) \\
&= 5.1548 \times 10^{-6} \times \frac{100}{18.015} \times 2.0159 = 57.68 \mu\text{g} \\
m(\text{N}_2) &\approx x(\text{N}_2)n(\text{H}_2\text{O})M(\text{N}_2) \\
&= 5.604 \times 10^{-6} \times \frac{100}{18.015} \times 28.0134 = 871.4 \mu\text{g}
\end{aligned}$$

4.9 试用 Gibbs-Duhem 方程证明在稀溶液中若溶质服从 Henry 定律，则溶剂必服从 Raoult 定律。

证明：设溶质和溶剂分别用 B, A 表示。根据 Gibbs-Duhem 方程

$$x_B d\mu_B = -x_A d\mu_A \quad (\text{const. T and const. } p).$$

溶质 B 的化学势表达式为

$$\mu_B = \mu_B^\bullet + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_B^\bullet}$$

若溶质服从 Henry 定律，则

$$p_B = k_{x,B} x_B, \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{k_{x,B} x_B}{p_B^\circ}$$

$$d\mu_B = \frac{RT}{x_B} dx_B \quad (\text{const. } T \text{ and const. } p)$$

$$\therefore d\mu_A = -\frac{x_B}{x_A} \frac{RT}{x_B} dx_B = \frac{RT}{x_A} dx_A = RT d \ln x_A$$

$$\therefore \mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

$$\therefore a_A = \frac{p_A}{p_A^\circ} = x_A \Rightarrow p_A = x_A p_A^\circ$$

即溶剂 A 服从 Raoult 定律。

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

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

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

解: 1. 由于形成理想液态混合物, 每个组分均符合 Raoult 定律; 2. 凝结出第

一滴微小液滴时气相组成不变。因此在温度 t

$$y_A p = x_A p_A^\circ; y_B p = x_B p_B^\circ$$

$$\therefore x_A = x_B \frac{y_A p_B^\circ}{y_B p_A^\circ} = x_B \frac{0.4 \times 120}{0.6 \times 40} = 2x_B$$

$$\therefore x_A = 0.667; x_B = 0.333$$

$$\therefore p = \frac{x_A p_A^\circ}{y_A} = \frac{2 \times 40}{3 \times 0.4} = 66.7 \text{ kPa}$$

混合物在 100 kPa, 温度  $t$  下开始沸腾, 要求

$$p = x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

$$\therefore x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{100 - 120}{40 - 120} = 0.25, x_B = 0.75$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p} = \frac{0.25 \times 40}{100} = 0.1, y_B = 0.9$$

4.11 25 ° C 下, 由各为 0.5 mol 的 A 和 B 混合形成理想液态混合物, 试求混合过程的  $\Delta V, \Delta H, \Delta S$  及  $\Delta G$ 。

解: (略)

4.12 苯与甲苯的混合液可视为理想液态混合物。今有一混合物组成为  $y(\text{苯}) = 0.3$ ,  $y(\text{甲苯}) = 0.7$ 。求 25 ° C, 100 kPa 下 1 mol 该混合物的标准熵、标准生成焓与标准生成 Gibbs 函数。所需 25 ° C 的热力学数据如表所示。

物质	$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
C6H6(l)	48.66	123.0	172.8
C6H5CH3(l)	12	114.15	219.58

解: 根据生成焓的定义, 混合物的  $\Delta_f H_m^\circ$  为

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(\text{混合物}) &= y(\text{苯})\Delta_f H_m^\circ(\text{苯}) + y(\text{甲苯})\Delta_f H_m^\circ(\text{甲苯}) + \Delta_{\text{mix}} H \\ &= 0.3 \times 48.66 + 0.7 \times 12 + 0 = 23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\circ(\text{混合物}) &= y(\text{苯})\Delta_f G_m^\circ(\text{苯}) + y(\text{甲苯})\Delta_f G_m^\circ(\text{甲苯}) + \Delta_{\text{mix}} G \\ \Delta_{\text{mix}} G &= RT \left[ y(\text{苯}) \ln y(\text{苯}) + y(\text{甲苯}) \ln y(\text{甲苯}) \right] \\ &= 8.314 \times 298.15 \times [0.3 \ln 0.3 + 0.7 \ln 0.7] \\ &= -1.5142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\circ(\text{混合物}) &= -0.3 \times 123.0 - 0.7 \times 114.15 - 1.5142 \\ &= -118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
S_m^\circ(\text{混合物}) &= y(\text{苯})S_m^\circ(\text{苯}) + y(\text{甲苯})S_m^\circ(\text{甲苯}) + \Delta_{\text{mix}}S \\
\Delta_{\text{mix}}S &= [(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}G)/T] = 5.0787 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
S_m^\circ(\text{混合物}) &= 0.3 \times 172.8 + 0.7 \times 219.58 + 5.0787 \\
&= 210.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

4.13 液体 B 与液体 C 可形成理想液态混合物。在常压及 25 ° C 下，向总量 n = 10 mol，组成 x<sub>C</sub> = 0.4 的 B, C 液态混合物中加入 14 mol 的纯液体 C，形成新的混合物。求过程的 ΔG, ΔS。

解：理想液态混合物中组分 B 的化学势为

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

因此，

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

新混合物的组成为

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

所以：

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

4.14 液体 B 和液体 C 可形成理想液态混合物。在 25 ° C 下，向无

限大量组成  $x_C = 0.4$  的混合物中加入 5 mol 的纯液体 C。

(1) 求过程的  $\Delta G, \Delta S$ 。

(2) 求原混合物中组分 B 和组分 C 的  $\Delta G_B, \Delta G_C$ 。

解：(1) 由于是向无限大量的溶液中加入有限量的纯 B，可以认为溶液的组

成不变，因此

$$\begin{aligned}\Delta G &= n\{\mu_C^\ominus + RT \ln x_C\} - n\mu_C^\ominus = nRT \ln x_C \\ &= 5 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln 0.4 = -11.36 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -nR \ln x_C = 38.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 设原混合液中 B 和 C 的物质两分别为  $n_B, n_C$ ，加入 5 mol 纯 C 后组

成为

$$\begin{aligned}\Delta G(B) &= n_B \{\mu_B^\ominus + RT \ln x_2(B)\} - n_B \{\mu_B^\ominus + RT \ln x_1(B)\} \\ &= n_B RT \{\ln x_2(B) - \ln x_1(B)\} \\ &\approx \frac{n_B RT}{x_1(B)} \{x_2(B) - x_1(B)\} = n_B RT \left\{ \frac{x_2(B)}{x_1(B)} - 1 \right\} \\ &= n_B RT \left\{ \frac{n_B + n_C}{n_B + n_C + 5} - 1 \right\} = -n_B RT \left\{ \frac{5}{n_B + n_C + 5} \right\} \\ &\approx -5RT \left\{ \frac{n_B}{n_B + n_C} \right\} = -5 \times 0.6 \times 8.314 \times 298.15 = -7.44 \text{ kJ}\end{aligned}$$

对组分 C 同样推导，得到

$$\begin{aligned}
\Delta G(C) &= n_c \{ \mu_c^\circ + RT \ln x_2(C) \} - n_c \{ \mu_c^\circ + RT \ln x_1(C) \} \\
&= n_c RT \{ \ln x_2(C) - \ln x_1(C) \} \\
&\approx \frac{n_c RT}{x_1(C)} \{ x_2(C) - x_1(C) \} = \frac{n_c RT}{x_1(C)} \left\{ \frac{n_c + 5}{n_B + n_c + 5} - \frac{n_c}{n_B + n_c} \right\} \\
&= (n_B + n_c) RT \left\{ \frac{5 n_B}{(n_B + n_c)(n_B + n_c + 5)} \right\} = n_B RT \left\{ \frac{5}{n_B + n_c + 5} \right\} \\
&\approx 5 RT \left\{ \frac{n_B}{n_B + n_c} \right\} = 5 \times 0.6 \times 8.314 \times 298.15 = 7.44 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

$$\ln x \approx \ln x_0 + \frac{1}{x_0} (x - x_0)$$

注：

4.15 在 25 ° C 向 1 kg 溶剂 A(H<sub>2</sub>O) 和 0.4 mol 溶质 B 形成的稀溶液中又加入 1 kg 的纯溶剂，若溶液可视为理想稀溶液，求过程的 D G。

解：理想稀溶液溶质和溶剂的化学势表达式分别为

$$\begin{aligned}
\mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln x_A, \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln (b_B / b^\circ) \\
\therefore \Delta G &= n_{A,2} \mu_{A,2} + n_{B,2} \mu_{B,2} - n_{A,1} \mu_{A,1} - n_{B,1} \mu_{B,1} \\
&= \left\{ n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1} + n_{B,2} \ln (b_{B,2} / b^\circ) - n_{B,1} \ln (b_{B,1} / b^\circ) \right\} RT \\
b_{B,1} &= 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad b_{B,2} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\
n_1(A) &= \frac{1000}{18.015} = 55.51 \text{ mol}, \quad n_2(A) = 111.02 \text{ mol} \\
x_A(1) &= \frac{55.01}{55.01 + 0.4} = 0.9928, \quad x_A(2) = \frac{111.02}{111.02 + 0.4} = 0.9964
\end{aligned}$$

将以上数据代入 D G 计算式，得

$$\begin{aligned} \Delta G &= \left\{ n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1} + n_{B,2} \ln \left( b_{B,2} / b^\circ \right) - n_{B,1} \ln \left( b_{B,1} / b^\circ \right) \right\} RT \\ &= \left\{ 111.02 \times \ln 0.9964 - 55.51 \times \ln 0.9928 + 0.4 \times \ln \frac{0.2}{0.4} \right\} \times 8.314 \times 298.15 \\ &= -685.5 \text{ J} \end{aligned}$$

4.16 (1) 25 ° C 时将 0.568 g 碘溶于 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> 中，所形成的溶液与 500 cm<sup>3</sup> 水一起摇动，平衡后测得水层中含有 0.233 mmol 的碘。计算碘在两溶剂中的分配系数  $K$ ， $K = c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{相}) / c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{相})$ 。设碘在两种溶剂中均以 I<sub>2</sub> 分子形式存在。(2) 若 25 ° C I<sub>2</sub> 在水中的浓度是 1.33 mmol × dm<sup>-3</sup>，求碘在 CCl<sub>4</sub> 中的浓度。

解：(1) I<sub>2</sub> 的分子量为  $M(\text{I}_2) = 253.81$ ，因此

$$\begin{aligned} c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{相}) &= n(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{相}) / V \approx 0.233 \times 10^{-3} / 0.5 \\ &= 0.466 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{相}) &= n(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{相}) / V \approx \left\{ \frac{0.568}{253.81} - 0.233 \times 10^{-3} \right\} / 0.05 \\ &= 4.01 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K &= c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{相}) / c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{相}) \\ &= 0.466 \times 10^{-3} / 4.01 \times 10^{-2} = 0.0116 \end{aligned}$$

(2)

$$c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{相}) = c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{相}) / K = \frac{1.33}{0.0116} = 114.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

4.17 25 ° C 时 0.1 mol NH<sub>3</sub> 溶于 1 dm<sup>3</sup> 三氯甲烷中，此溶液 NH<sub>3</sub> 的蒸气分压为 4.433 kPa，同温度时 0.1 mol NH<sub>3</sub> 溶于 1 dm<sup>3</sup> 水中，NH<sub>3</sub> 的蒸气分压为 0.887 kPa。求 NH<sub>3</sub> 在水与三氯甲烷中的分配系数

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

解：NH<sub>3</sub> 在水与三氯甲烷中分配达到平衡时

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

而溶质的化学势

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

因此,

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

当溶液中的 NH3 和气相中的 NH3 达平衡时

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

由于

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

因此,

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

4.18 20 ° C 某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.4。今有该有机酸 5 g 溶于 100 cm<sup>3</sup> 水中形成的溶液。

(1) 若用 40 cm<sup>3</sup> 乙醚一次萃取 (所用乙醚已事先被水饱和, 因此萃取时不会有水溶于乙醚), 求水中还剩下多少有机酸?

(2) 将 40 cm<sup>3</sup> 乙醚分为两份, 每次用 20 cm<sup>3</sup> 乙醚萃取, 连续萃取两次, 问水中还剩下多少有机酸?

解: 设有机酸的分子量为 M; 分配平衡时, 水中的有机酸还剩 m 克

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

根据 Nernst 分配定律

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

用同样体积的乙醚萃取 n 次, 则有

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

(1) 用 40 cm<sup>3</sup> 乙醚萃取一次

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

(2) 每次用 20 cm<sup>3</sup> 乙醚萃取, 连续萃取两次

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

4.19 25 g 的 CCl<sub>4</sub> 中溶有 0.5455 g 某溶质, 与此溶液成平衡的 CCl<sub>4</sub> 的蒸气分压为 11.1888 kPa, 而在同一温度时纯 CCl<sub>4</sub> 的饱和蒸气压为 11.4008 kPa。

(1) 求此溶质的相对分子量。

(2) 根据元素分析结果, 溶质中含 C 为 94.34%, 含氢为 5.66% (质量分数), 确定溶质的化学式。

解: (1) 设该溶液为理想稀溶液, 则溶剂服从 Raoult 定律

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B + m_A/M_A}$$

$$\frac{m_B}{M_B} = \frac{m_A}{M_A} \left( \frac{1}{x_A} - 1 \right) = \frac{m_A}{M_A} \left( \frac{p_A^*}{p_A} - 1 \right)$$

$$\therefore M_B = \frac{m_B}{m_A} \frac{p_A}{p_A^* - p_A} M_A = \frac{0.5455}{25} \times \frac{11.1888}{11.4008 - 11.1888} \times 153.822$$

$$= 177.142$$

(3) 设该物质的化学式为  $C_nH_m$ , 则

$$\frac{12.011n}{12.011n + 1.0079m} = 0.9434; \quad 12.011n + 1.0079m = 177.142$$

解得,

$$n = \frac{0.9434 \times 177.142}{12.011} = 14; \quad m = \frac{0.0566 \times 177.142}{1.0079} = 10;$$

化学式为  $C_{14}H_{10}$ 。

4.20 10 g 葡萄糖 ( $C_6H_{12}O_6$ ) 溶于 400 g 乙醇中, 溶液的沸点较纯乙醇的上升  $0.1428^\circ C$ 。另外有 2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中, 此溶液的沸点则上升  $0.1250^\circ C$ 。求此有机物质的相对分子质量。

解: 10 g 葡萄糖 ( $C_6H_{12}O_6$ ) 溶于 400 g 乙醇中

$$\Delta T_b = K_b b_b \Rightarrow K_b = \frac{\Delta T_b}{b_b} = \frac{0.1428 \times 180.16 \times 0.4}{10} = 1.0291 K \cdot mol^{-1} \cdot kg$$

2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中

$$b_b = \frac{m_b}{0.1M_b} = \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

$$\therefore M_b = \frac{K_b m_b}{0.1 \Delta T} = \frac{1.0291 \times 2}{0.1 \times 0.1250} = 164.65$$

4.21 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯 ( $C_6H_5C_6H_5$ ), 所形成溶液的沸点为  $82.4^\circ C$ 。已知纯苯的沸点为  $80.1^\circ C$ 。

求：（1）苯的沸点升高系数；（2）苯的摩尔蒸发焓。

解：

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

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

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

$$= 31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

解：为  $101.325 \text{ kPa}$  的空气所饱和了的水中溶解的  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的物质两分别为

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

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

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

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

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

解：容易导出质量分数和质量摩尔浓度间的关系



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

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

因此,

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

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

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

解: 首先计算蔗糖的质量摩尔浓度

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

由 4.6 知, 质量摩尔浓度和摩尔分数有以下关系

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

假设溶剂服从 Raoult 定律, 则此溶液在 25 °C 时的蒸气压

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

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

0.4000 kPa, 确定该溶质的相对分子质量。

解: 溶剂的渗透压表示为

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

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

4.26 在 20 ° C 下将 68.4 g 蔗糖 (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) 溶于 1 kg 的水中。  
求

- (1) 此溶液的蒸气压。
- (2) 此溶液的渗透压。

已知 20 ° C 下此溶液的密度为 1.024 g · cm<sup>-3</sup>。纯水的饱和蒸气压 p\* = 2.339 kPa。

解：溶液的蒸气压、渗透压分别为

$$p = x_A p_A^* = \frac{1000/18.015}{1000/18.015 + 68.4/342.3} \times 2.339 = 2.331 \text{ kPa}$$

$$\Pi = c_B RT = \frac{68.4/342.3}{(1000 + 68.4)/1.024} \times 10^6 \times 8.314 \times 293.15 = 466.31 \text{ kPa}$$

4.27 人的血液 (可视为水溶液) 在 101.325 kPa 下于 -0.56 ° C 凝固。

已知水的 K<sub>f</sub> = 1.86 K · mol<sup>-1</sup> · kg。求：

- (1) 血液在 37 ° C 时的渗透压；
- (2) 在同温度下，1 dm<sup>3</sup> 蔗糖 (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) 水溶液中需含有多少克蔗糖才能与血液有相同的渗透压。

解：根据已知条件

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

稀水溶液条件下 c<sub>B</sub> ≈ b<sub>B</sub>，因此

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

稀水溶液时，渗透压与溶质的性质无关，

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

4.28 在某一温度下，将碘溶解于  $\text{CCl}_4$  中。当碘的摩尔分数  $x(\text{I}_2)$  在 0.01~0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数之间的两组数据如下：

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

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

解：溶液中碘的化学势表达式为

$$\mu_B(\text{溶液}) = \mu_B^\circ(\text{溶液}) + RT \ln a_B$$

气相中碘的化学势表达式为（假设理想气体行为）

$$\mu_B(\text{气相}) = \mu_B^\circ(\text{气相}) + RT \ln (p_B/p^\circ)$$

平衡时

$$\mu_B(\text{溶液}) = \mu_B(\text{气相})$$

因此，

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

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

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

$$a_{B,1} = x_{B,1}$$

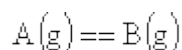
$$\therefore a_{B,2} = \frac{a_{B,1} p_{B,2}}{p_{B,1}} = \frac{x_{B,1} p_{B,2}}{p_{B,1}} = \frac{0.03 \times 16.72}{1.638} = 0.306$$

$$a = x\gamma, \quad \gamma = \frac{a}{x} = \frac{0.306}{0.5} = 0.612$$



## 第五章 化学平衡

5.1 在某恒定的温度和压力下，取  $n_0 = 1 \text{ mol}$  的  $A(g)$  进行如下化学反应



若  $\mu_B^\circ = \mu_A^\circ$ ，试证明，当反应进度  $\xi = 0.5 \text{ mol}$  时，系统的 Gibbs 函数  $G$  值为

最小，这时 A, B 间达化学平衡。

解：假设系统为理想气体，则反应系统的 Gibbs 函数为

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \mu_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} + n_B \mu_B^\circ + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

因为  $\mu_B^\circ = \mu_A^\circ$ ， $n_B = n_0 - n_A$ ，因此

$$G = (n_A + n_B) \mu_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} + (n_0 - n_A) RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_0} p, \quad p_B = \frac{n_0 - n_A}{n_0} p$$

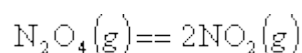
$$\therefore G = n_0 \mu_A^\circ + n_A RT \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\circ} + (n_0 - n_A) RT \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p}$$

恒温、恒压下  $G$  只是  $n_A$  的函数，其极值求解如下

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n_A} &= RT \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\circ} + RT - RT \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p} - RT \\ &= RT \left[ \ln \frac{n_A p}{n_0 p^\circ} - \ln \frac{(n_0 - n_A) p}{n_0 p} \right] = 0 \end{aligned}$$

解得  $n_A = n_0/2$ ， $\xi = \Delta n_A / \nu_B = \{(n_0/2) - n_0\} / -1 = 0.5 n_0 = 0.5 \text{ mol}$

## 5.2 已知四氧化二氮的分解反应



在 298.15 K 时,  $D_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试判断在此温度及下列条件下, 反应进行的方向。

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

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

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

解: 由  $J_p$  进行判断

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

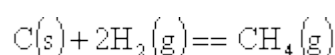
$$J_p = \frac{\{p(\text{NO}_2)/p\}^2}{\{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p\}}$$

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

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

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

## 5.3 1000 K 时, 反应



的  $D_r G_m^\ominus = 19.397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现有与碳反应的气体混合物, 其组成为体积分数

$\phi(\text{CH}_4) = 0.10$ ,  $\phi(\text{H}_2) = 0.80$ ,  $\phi(\text{N}_2) = 0.10$ 。试问:

(1)  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p = 100 \text{ kPa}$  时,  $D_r G_m$  等于多少, 甲烷能否形成?

(2) 在  $1000 \text{ K}$  下, 压力需增加到若干, 上述合成甲烷的反应才可能进行。

解: 设反应体系中气相为理想气体, 则

$$\begin{aligned} D_r G &= D_r G_m^\ominus + RT \ln \left[ p \frac{p(\text{CH}_4)_p}{p^2(\text{H}_2)_p} \right] \\ &= D_r G_m^\ominus + RT \ln \left[ \frac{p}{p} \frac{j(\text{CH}_4)_p}{j^2(\text{H}_2)_p} \right] \\ &= 19.397 \times 10^3 + 8.314 \times 1000 \ln \left[ \frac{100 \cdot 0.1}{p \cdot 0.8^2} \right] \\ &= 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(p/\text{kPa}) \end{aligned}$$

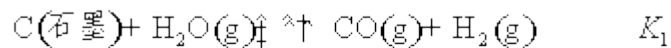
因此,

(1)  $\Delta_r G = 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(100) = 3.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ , 不能生成

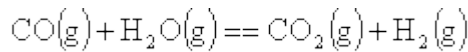
(2)  $D_r G = 42.251 \times 10^3 - 8314 \ln(p/\text{kPa}) = 0$

$$p = \exp \left[ \frac{42.251 \times 10^3}{8314} \right] \text{kPa} = 161.1 \text{ kPa}$$

5.4 已知同一温度, 两反应方程及其标准平衡常数如下:



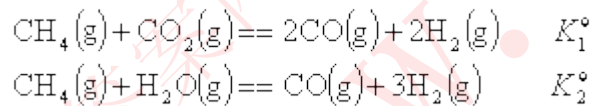
求下列反应的  $K$ 。



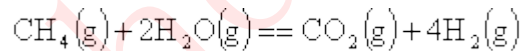
解：所给反应 = (2) - (1)，因此

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

5.5 已知同一温度，两反应方程及其标准平衡常数如下：



求下列反应的  $K^\circ$ 。



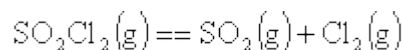
解：所给反应 = 2 x (2) - (1)，因此

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

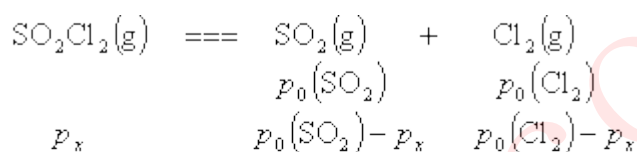
**注：平衡组成的计算关键是物料衡算。**



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



解：反应各组分物料衡算如下

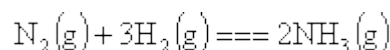


$$\begin{aligned} p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - p_x &= 86.096 \\ p_x &= p_0(\text{SO}_2) + p_0(\text{Cl}_2) - 86.096 \\ &= 47.836 + 44.786 - 86.096 = 6.526 \text{ kPa} \end{aligned}$$

因此，

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

5.7 使一定量摩尔比为 1:3 的氮、氢混合气体在 1174 K，3 MPa 下通过铁催化剂以合成氨。设反应达到平衡。出来的气体混合物缓缓地通入 20 cm<sup>3</sup> 盐酸吸收氨。用气量计测得剩余气体的体积相当于 273.15 K，101.325 kPa 的干燥气体（不含水蒸气）2.02 dm<sup>3</sup>。原盐酸溶液 20 cm<sup>3</sup> 需用浓度为 52.3 mmol·dm<sup>-3</sup> 的氢氧化钾溶液 18.72 cm<sup>3</sup> 滴定至终点。气体通过后只需用同样浓度的氢氧化钾溶液 15.17 cm<sup>3</sup>。求 1174 K 时，下列反应的  $K^\ominus$ 。



解：平衡时各组分物质的量容易求出



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

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

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

(2) 设混合物的物质量为  $n$ , 五氯化磷的解离度为  $\alpha$ , 则平衡时

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

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

因此,

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

整理得到,

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

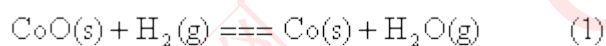
将各数据代入, 则

$$1.3079a^2 + 6.5396a - 1.8475 = 0$$

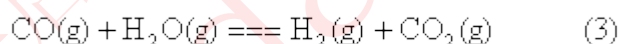
$$a = 0.268 = 26.8\%$$

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

解: 两还原反应的化学计量式分别为



一氧化碳与水蒸气的反应



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

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

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

设一氧化碳和水蒸气的物质的量分别为  $n$ , 平衡转化率为  $\alpha$ , 则

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

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

因此,

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

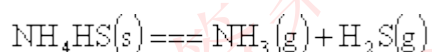
$$\alpha = \frac{1.1445}{1+1.1445} = 0.534 = 53.4\%$$

5.10 在真空的容器中放入固态的  $\text{NH}_4\text{HS}$ ，于  $25^\circ\text{C}$  下分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，平衡时容器内的压力为  $66.66\text{ kPa}$ 。

(1) 当放入  $\text{NH}_4\text{HS}$  时容器内已有  $39.99\text{ kPa}$  的  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，求平衡时容器中的压力。

(2) 容器内原有  $6.666\text{ kPa}$  的  $\text{NH}_3(\text{g})$ ，问需加多大压力的  $\text{H}_2\text{S}$ ，才能形成  $\text{NH}_4\text{HS}$

解：反应的化学计量式如下



由题给条件， $25^\circ\text{C}$  下

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

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

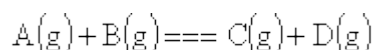
$$\{p(\text{H}_2\text{S})\}^2 + 39.99p(\text{H}_2\text{S}) - 1111 = 0$$

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

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

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

5.11 现有理想气体反应



开始时, A 与 B 均为 1 mol, 25 °C 下, 反应达到平衡时, A 与 B 的物质的量各为 (1/3) mol。

(1) 求此反应的  $K^\circ$ 。

(2) 开始时, A 为 1mol, B 为 2mol。

(3) 开始时, A 为 1mol, B 为 1mol, C 为 0.5 mol。

(4) 开始时, C 为 1mol, D 为 1mol。

分别求反应达平衡时 C 的物质的量。

解: (1)

$$K^\circ = \frac{p_C p_D}{p_A p_B} = \left\{ \frac{p}{p^\circ \sum n} \right\}^{\sum \nu_B} \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(2/3)(2/3)}{(1/3)(1/3)} = 4$$

(2)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{n_C^2}{(1-n_C)(2-n_C)} = 4$$

$$3n_C^2 - 12n_C + 8 = 0 \Rightarrow n_C = 0.845 \text{ mol}$$

(3)

$$K^\circ = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(0.5+n_D)n_D}{(1-n_D)(1-n_D)} = 4$$

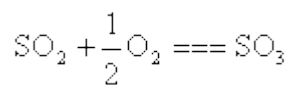
$$3n_D^2 - 8.5n_D + 4 = 0 \Rightarrow n_D = 0.596 \text{ mol}, n_C = 1.096 \text{ mol}$$

(4)

$$K^\ominus = \frac{n_C n_D}{n_A n_B} = \frac{(1 - n_A)(2 - n_A)}{n_A^2} = 4$$

$$3n_A^2 + 3n_A - 2 = 0 \Rightarrow n_A = 0.457 \text{ mol}, n_C = 0.543 \text{ mol}$$

5.12 将 1 mol 的  $\text{SO}_2$  与 1 mol  $\text{O}_2$  的混合气体，在 101.325 kPa 及 903 K 下通过盛有铂丝的玻璃管，控制气流速度，使反应达到平衡，把产生的气体急剧冷却，并用 KOH 吸收  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_3$ 。最后量得余下的氧气在 101.325 kPa，273.15 K 下体积为 13.78 dm<sup>3</sup>，试计算下列反应在 903 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K^\ominus$ 。



解：平衡时反应掉的  $\text{O}_2$  为

$$n(\text{O}_2) = 1 - \frac{pV}{RT} = 1 - \frac{101.325 \times 13.78}{8.314 \times 273.15} = 0.3852 \text{ mol}$$

因此，平衡时各组分的物质的量为

$$n_e(\text{SO}_2) = 1 - 2n(\text{O}_2) = 1 - 2 \times 0.3852 = 0.2297 \text{ mol}$$

$$n_e(\text{SO}_3) = 2n(\text{O}_2) = 2 \times 0.3852 = 0.7704 \text{ mol}$$

$$n_e(\text{O}_2) = 1 - n(\text{O}_2) = 1 - 0.3852 = 0.6148 \text{ mol}$$

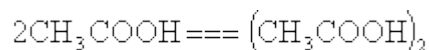
$$K^\ominus = \left\{ \frac{p}{p^\ominus} \right\}^{\sum \nu_B} \frac{n_e(\text{SO}_3)}{n_e(\text{SO}_2) \sqrt{n_e(\text{O}_2)}}$$

$$= \left\{ \frac{101.325}{100 \times 1.6149} \right\}^{-1/2} \frac{0.7704}{0.2297 \times \sqrt{0.6148}} = 5.40$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 903 \times \ln 5.40 = -12.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.13 383.3 K，60.483 kPa 时，从测定醋酸蒸气的密度所得到的平均摩尔质量是醋酸单体分子摩尔质量的 1.520 倍。假定气体分子中只含有单分子及双分子。

求下列反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。



解：醋酸单体分子摩尔质量为  $M_1 = 60.0526 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设单分子及双分子的

物质的量分别为  $n_1, n_2$ ，则

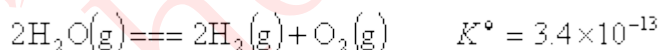
$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = M_1 \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{\bar{M} - M_1}{2M_1 - \bar{M}} = 1.0833$$

$$K^\circ = \left\{ \frac{p}{p^\circ (n_1 + n_2)} \right\}^{-1} \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{p^\circ}{p} \frac{n_2 (n_1 + n_2)}{n_1^2}$$

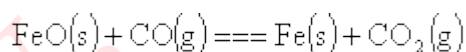
$$= \frac{100}{60.483} \frac{1.0833 \times (1 + 1.0833)}{1} = 3.7314$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 383.3 \times \ln 3.7314 = -4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

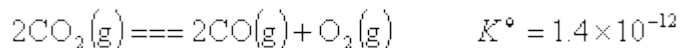
5.14 (1) 在  $1120^\circ\text{C}$  下用  $\text{H}_2$  还原  $\text{FeO}(\text{s})$ ，平衡时混合气体中  $\text{H}_2$  的摩尔分数为 0.54。求  $\text{FeO}(\text{s})$  的分解压。已知同温度下



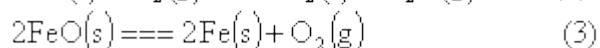
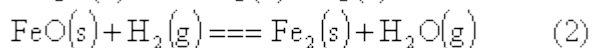
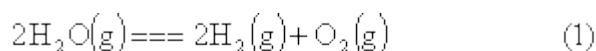
(2) 在炼铁炉中，氧化铁按如下反应还原：



求  $1120^\circ\text{C}$  下，还原  $1 \text{ mol FeO}$  需要  $\text{CO}$  若干摩尔？已知同温度下



解：(1) 各反应计量式如下





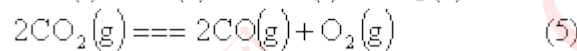
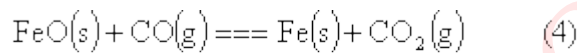
显然, (3) = (1) + (2)

$$K_3^\circ = \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} = K_1^\circ \{K_2^\circ\}^2$$

$$K_2^\circ = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{0.46p}{0.54p} = 0.8519$$

$$\begin{aligned} \therefore p(\text{O}_2) &= K_1^\circ \{K_2^\circ\}^2 p^\circ = 3.4 \times 10^{-13} \times 0.8519^2 \times 100 \\ &= 2.468 \times 10^{-11} \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 氧化铁还原反应



显然, (4) = {(3) - (5)} / 2

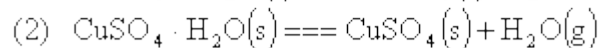
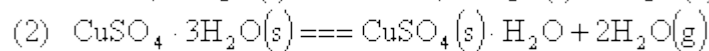
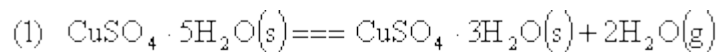
$$K_4^\circ = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} \Rightarrow n(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{K^\circ} = \frac{1}{K^\circ}$$

$$K_4^\circ = \sqrt{\frac{K_3^\circ}{K_5^\circ}} = \sqrt{\frac{K_1^\circ}{K_5^\circ}} K_2^\circ = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-13}}{1.4 \times 10^{-12}}} \times 0.8519 = 0.4198$$

$$n(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{K^\circ} = \frac{1}{K^\circ} = \frac{1}{0.4198} = 2.38 \text{ mol}$$

因此所需 CO(g) 的物质的量为 1 + 2.38 = 3.38 mol。

5.15 求下列反应在 298.15 K 下平衡的蒸气压。



已知 298.15 K 下各物质的标准摩尔生成 Gibbs 函数  $\Delta_f G_m^\circ$  如下。

物质	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{CuSO}_4(s)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
----	--	--	---	--------------------	-------------------------

$\frac{\Delta_r G_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-1879.6	-1399.8	-917.0	-661.8	-228.6
--	---------	---------	--------	--------	--------

解:

$$K_1^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}^2}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_1^\circ}$$

$$K_1^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 228.6 + 1399.8 - 1879.6}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 1.0976 \times 10^{-4}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_1^\circ} = 100 \times \sqrt{1.0976 \times 10^{-4}} = 1.05 \text{ kPa}$$

$$K_2^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}^2}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_2^\circ}$$

$$K_2^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \times 228.6 + 917.0 - 1399.8}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 3.1938 \times 10^{-5}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ \sqrt{K_2^\circ} = 100 \times \sqrt{3.1938 \times 10^{-5}} = 0.57 \text{ kPa}$$

$$K_3^\circ = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})\}}{\{p^\circ\}^2} \Rightarrow p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_3^\circ$$

$$K_3^\circ = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{228.6 + 661.8 - 917.0}{8.314 \times 298.15} \times 10^3\right\}$$

$$= 2.1859 \times 10^{-5}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_3^\circ = 100 \times 2.1859 \times 10^{-5} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

## 第六章 相平衡

6.1 指出下列平衡系统中的组分数  $C$ ，相数  $P$  及自由度  $F$ 。

- (1)  $I_2(s)$  与其蒸气成平衡；
- (2)  $CaCO_3(s)$  与其分解产物  $CaO(s)$  和  $CO_2(g)$  成平衡；
- (3)  $NH_4HS(s)$  放入一抽空的容器中，并与其分解产物  $NH_3(g)$  和  $H_2S(g)$  成平衡；
- (4) 取任意量的  $NH_3(g)$  和  $H_2S(g)$  与  $NH_4HS(s)$  成平衡。
- (5)  $I_2$  作为溶质在两不互溶液体  $H_2O$  和  $CCl_4$  中达到分配平衡（凝聚系统）。

解： (1)  $C = 1, P = 2, F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$

$$(2) C = 3 - 1 = 2, P = 3, F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

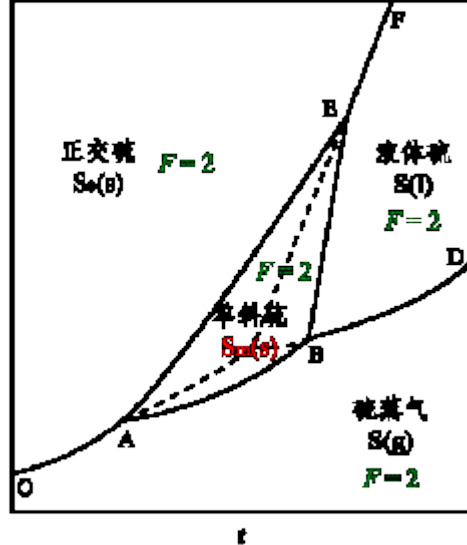
$$(3) C = 3 - 1 - 1 = 1, P = 2, F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

$$(4) C = 3 - 1 = 2, P = 2, F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2.$$

$$(5) C = 3, P = 2, F = C - P + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$$

6.2 已知液体甲苯 (A) 和液体苯 (B) 在  $90^\circ C$  时的饱和蒸气压分别为  $P_A^* = 54.22 kPa$  和  $P_B^* = 136.12 kPa$ 。两者可形成理想液态混合物。今有系统组成为  $x_{B,0} = 0.3$  的甲苯-苯混合物  $5 \text{ mol}$ ，在  $90^\circ C$  下成气-液两相平衡，若气相组成为  $y_B = 0.4556$  求：

- (1) 平衡时液相组成  $x_B$  及系统的压力  $p$ 。
- (2) 平衡时气、液两相的物质的量  $n(g), n(l)$



解：(1) 对于理想液态混合物，每个组分服从 Raoult 定律，因此

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{x_A p_A^* + x_B p_B^*} = \frac{x_B p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B}$$

$$x_B = \frac{y_B p_A^*}{p_B^* - (p_B^* - p_A^*) x_B} = \frac{0.4556 \cdot 54.22}{136.12 - (136.12 - 54.22) \cdot 0.4556} = 0.2500$$

$$p = x_A p_A^* + x_B p_B^* = 0.75 \cdot 54.22 + 0.25 \cdot 136.12 = 74.70 \text{ kPa}$$

(2) 系统代表点  $x_{B,0} = 0.3$ ，根据杠杆原理

$$n(g)(y_B - x_{B,0}) = n(l)(x_{B,0} - x_B) = \{5 - n(g)\}(x_{B,0} - x_B)$$

$$n(g) = \frac{5(x_{B,0} - x_B)}{\{x_{B,0} - x_B\} + \{y_B - x_{B,0}\}} = \frac{5(0.3 - 0.25)}{\{0.3 - 0.25\} + \{0.4556 - 0.3\}}$$

$$= 1.216 \text{ mol}$$

$$n(l) = 5 - n(g) = 5 - 1.216 = 3.784 \text{ mol}$$

6.3 单组分系统的相图示意如右图。

试用相律分析途中各点、线、面的相平衡关系及自由度。

解：单相区已标于图上。

二相线 ( $F = 1$ ):

OA: S(正交)  $f$  S(g)

AB: S(单斜)  $f$  S(g)

BD: S(l)  $f$  S(g)

AE: S(正交)  $f$  S(单斜)