

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质

习 题 解 答

1. 两只容积相等的烧瓶装氮气, 烧瓶之间有细管相通。若两只烧瓶都浸在 100°C 的沸水中, 瓶内气体的压力为 0.06MPa 。若一只烧瓶浸在 0°C 的冰水混合物中, 另一只仍然浸在沸水中, 试求瓶内气体的压力。

解:

$$\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 \\ \frac{p_1 \cdot 2V}{RT_1} &= \frac{p_2 V}{RT_1} + \frac{p_2 V}{RT_2} \\ \frac{2p_1}{T_1} &= p_2 \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = p_2 \frac{T_2 + T_1}{T_1 T_2} \\ \therefore p_2 &= \frac{T_2}{T_2 + T_1} \cdot 2p_1 \\ &= \left[\frac{0 + 273.15}{(0 + 273.15) + (100 + 273.15)} \times 2 \times 0.06 \right] \text{MPa} \\ &= 0.0507 \text{MPa} \end{aligned}$$

2. 测定大气压力的气压计, 其简单构造为: 一根一端封闭的玻璃管插入水银槽内, 玻璃管中未被水银充满的空间是真空, 水银槽通大气, 则水银柱的压力即等于大气压力。有一气压计, 因为空气漏入玻璃管内, 所以不能正确读出大气压力: 在实际压力为 102.00kPa 时, 读出的压力为 100.66kPa , 此时气压计玻璃管中未被水银充满的部分的长度为 25mm 。如果气压计读数为 99.32kPa , 则未被水银充满部分的长度为 35mm , 试求此时实际压力是多少。设两次测定时温度相同, 且玻璃管截面积相同。

解: 对玻璃管中的空气, $p_2 V_2 = p_1 V_1$

$$p_2 = \frac{V_1}{V_2} p_1 = \frac{25}{35} \times (102.00 - 100.66) \text{kPa} = 0.96 \text{kPa}$$

\therefore 大气压力 $= (99.32 + 0.96)\text{kPa} = 100.28\text{kPa}$

3. 让 20°C 、 20 dm^3 的空气在 101325 Pa 下缓慢通过盛有 30°C 溴苯液体的饱和器, 经测定从饱和器中带出 0.950 g 溴苯, 试计算 30°C 时溴苯的饱和蒸气压。设空气通过溴苯之后即被溴苯蒸气所饱和; 又设饱和器前后的压力差可以略去不计。(溴苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的摩尔质量为 $157.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$\begin{aligned}\text{解: } n_1 &= \frac{pV}{RT} = \left[\frac{101325 \times (20 \times 10^{-3})}{8.3145 \times (20 + 273.15)} \right] \text{ mol} = 0.832 \text{ mol} \\ n_2 &= \frac{m}{M} = \frac{0.950}{157.0} \text{ mol} = 0.00605 \text{ mol} \\ p_2 = py_2 &= p \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 101325 \text{ Pa} \times \frac{0.00605}{0.832 + 0.00605} = 732 \text{ Pa}\end{aligned}$$

4. 试用范德华方程计算 1000 g CH_4 在 0°C 、 40.5 MPa 时的体积(可用 p 对 V 作图求解)。

解: 由表 1-6 查得 CH_4 的 $a = 0.228\text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 0.0428 \times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设 CH_4 的摩尔体积 $V_m = 0.0640 \times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned}p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \\ &= \left[\frac{8.3145 \times 273.15}{(0.0640 - 0.0428) \times 10^{-3}} - \frac{0.228}{(0.0640 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} \\ &= 51.5 \times 10^6 \text{ Pa} = 51.5 \text{ MPa}\end{aligned}$$

再假设一系列的 V_m 数值, 同样求出相应的一系列压力 p , 结果如下:

$V_m \times 10^3 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0640	0.0660	0.0680	0.0700	0.0720
p / MPa	51.5	45.6	40.8	37.0	33.8

以 p 对 V_m 作图, 求得 $p = 40.5\text{ MPa}$ 时 CH_4 的摩尔体积 $V_m = 0.0681 \times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 得

$$\begin{aligned}V &= nV_m = \frac{m}{M} V_m \\ &= \left(\frac{1000}{16.04} \times 0.0681 \times 10^{-3} \right) \text{ m}^3 = 4.25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 4.25 \text{ dm}^3\end{aligned}$$

5. 计算 1000 g CO_2 在 100°C 、 5.07 MPa 下的体积: (1) 用理想气体状态方程; (2) 用压缩因子图。

解: (1) $V = \frac{nRT}{p}$

$$= \left[\frac{(1000/44.01) \times 8.3145 \times (100 + 273.15)}{5.07 \times 10^6} \right] \text{m}^3$$

$$= 13.9 \times 10^{-3} \text{m}^3 = 13.9 \text{dm}^3$$

(2) 查得 $T_c = 304.2 \text{K}$, $p_c = 7.39 \text{MPa}$, 则

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{100 + 273.15}{304.2} = 1.23, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{5.07}{7.39} = 0.69$$

由压缩因子图得 $Z = 0.88$

$$\therefore V = \frac{ZnRT}{p} = 0.88 \times 13.9 \text{ dm}^3 = 12.2 \text{ dm}^3$$

6. 1mol N_2 在 0°C 时体积为 70.3cm^3 , 计算其压力, 并与实验值 40.5MPa 比较: (1) 用理想气体状态方程; (2) 用范德华方程; (3) 用压缩因子图。

解: (1) $p = \frac{RT}{V_m}$

$$= \left(\frac{8.3145 \times 273.15}{70.3 \times 10^{-6}} \right) \text{Pa} = 32.3 \times 10^6 \text{Pa} = 32.3 \text{MPa}$$

(2) 由表 1-6 查得, $a = 0.141 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$,

$b = 0.0391 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

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

$$= \left[\frac{8.3145 \times 273.15}{(70.3 - 39.1) \times 10^{-6}} - \frac{0.141}{(70.3 \times 10^{-6})^2} \right] \text{Pa} = 44.3 \times 10^6 \text{Pa}$$

$$= 44.3 \text{MPa}$$

(3) 查得 $T_c = 126.2 \text{K}$, $p_c = 3.39 \text{MPa}$, 则

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{273.15}{126.2} = 2.16$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_r p_c V_m}{RT}$$

$$= \frac{p_r \times (3.39 \times 10^6) \times (70.3 \times 10^{-6})}{8.3145 \times 273.15} = 0.105 p_r$$

在压缩因子图上经点($p_r = 1, Z = 0.105$)作与横坐标夹角为 45° 的直线, 该直线与 $T_r = 2.16$ 的曲线交于一点, 该点之 $p_r = 12$ 。

$$\therefore p = p_r p_c = 12 \times 3.39 \text{ MPa} = 41 \text{ MPa}$$

7. 1mol、100℃的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 101325 Pa 的外压下蒸发。已知 100℃及 101325Pa 时 1g 水的体积为 1.044cm^3 , 1 g 水蒸气的体积为 1673cm^3 。(1) 试求此过程的功; (2) 假定略去液态水的体积, 试求结果的百分误差; (3) 假定把水蒸气当作理想气体, 试求结果的百分误差; (4) 根据(2)、(3)的假定, 证明恒温下若外压等于液体的饱和蒸气压, 则物质的量为 n 的液体变为饱和蒸气过程的功为 $-nRT$ 。

$$\begin{aligned} \text{解: (1) } W &= -p_{\text{外}} \Delta V \\ &= [-101325 \times (1673 - 1.044) \times 10^{-6} \times 18.02] \text{ J} = -3053 \text{ J} \end{aligned}$$

$$(2) W = (-101325 \times 1673 \times 10^{-6} \times 18.02) \text{ J}$$

$$\text{误差} = -\frac{1673 - (1673 - 1.044)}{1673 - 1.044} = -\frac{1}{1672} = -0.06\%$$

(3) 1 g 水蒸气的体积

$$V = \frac{nRT}{p} = \left[\frac{1}{18.02} \times 8.3145 \times (100 + 273.15) \right] \text{ m}^3$$

$$= 1.699 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1699 \text{ cm}^3$$

$$W = [-101325 \times (1699 - 1.044) \times 10^{-6} \times 18.02] \text{ J}$$

$$\text{误差} = -\frac{(1699 - 1.044) - (1673 - 1.044)}{1673 - 1.044} = -\frac{26}{1672} = -1.6\%$$

$$(4) W = -p_{\text{外}}[V(\text{g}) - V(\text{l})] \approx -p_{\text{外}}V(\text{g}) = -pV(\text{g}) \approx -nRT$$

8. 在 0℃和 101325 Pa 下, 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 熔化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 求此过程中的功。已知在此条件下冰与水的密度分别为 $0.9175 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 与 $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。将计算结果与上题的(1)比较, 有何结论?

$$\begin{aligned} \text{解: } W &= -p_{\text{外}}[V(\text{l}) - V(\text{s})] \\ &= -\left[101325 \times \left(\frac{1}{1.000} - \frac{1}{0.9175} \right) \times 10^{-6} \times 18.02 \right] \text{ J} = 0.164 \text{ J} \end{aligned}$$

固体熔化成液体, 其体积变化远小于液体蒸发为气体的, 故功的绝对值也小得多, 常可略去。冰熔化成水, 体积缩小, 故系统得功。

9. 使 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 101325 Pa 下以一定流速通过内有通电的电阻丝的绝热管。达稳定状态后的三次实验数据见下表。求 $\text{H}_2(\text{g})$ 在各温度范围的

平均摩尔定压热容。

进气温度/ $^{\circ}\text{C}$	每秒流过的气体量/g	每秒通电的能量/J	出气温度升高/ $^{\circ}\text{C}$
15.5	0.001413	0.12312	6.110
-78	0.001937	0.09215	3.612
-183	0.001259	0.04357	3.122

解：在 15.5—21.6 $^{\circ}\text{C}$ 范围内

$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,m} &= \frac{\Delta H}{n\Delta T} \\ &= \left[\frac{0.12312}{(0.001413/2.016) \times 6.110} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.75 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在 -78— -74.4 $^{\circ}\text{C}$ 范围内

$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,m} &= \left[\frac{0.09215}{(0.001937/2.016) \times 3.612} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 26.55 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在 -183— -179.9 $^{\circ}\text{C}$ 范围内

$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,m} &= \left[\frac{0.04357}{(0.001259/2.016) \times 3.122} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 22.35 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

10. 利用附录中不同温度下的标准摩尔定压热容数据，建立在 300~500 K 温度范围内 C_3H_8 的 $C_{p,m}^{\ominus} - T$ 关系的经验方程式，并计算把 2mol C_3H_8 在 p^{\ominus} 下由 300 K 加热到 500 K 所需的热量。

解：由附录查得

T/K	300	400	500
$C_{p,m}^{\ominus}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.89	94.31	113.05

$$\begin{aligned}c &= \left[\frac{73.89}{(-100) \times (-200)} + \frac{94.31}{(-100) \times 100} + \frac{113.05}{200 \times 100} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -84 \times 10^{-6} \text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \\ b &= \left[\frac{73.89 - 94.31}{300 - 400} - (-84 \times 10^{-6}) \times (300 + 400) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

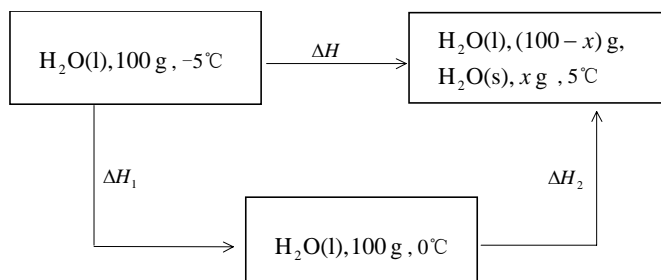
$$\begin{aligned}
&= 0.263 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \\
a &= [73.89 - 0.263 \times 300 - (-84 \times 10^{-6}) \times (300)^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 2.55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
\therefore C_{p,m}^\circ &= \left[2.55 + 0.263 \frac{T}{\text{K}} - 84 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
Q &= n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^\circ dT = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \\
&= 2 \times \left[2.25 \times (500 - 300) + \frac{0.263}{2} \times (500^2 - 300^2) \right. \\
&\quad \left. - \frac{84 \times 10^{-6}}{3} \times (500^3 - 300^3) \right] \text{ J} \\
&= 37.6 \times 10^3 \text{ J} = 37.6 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

11. 将 101325 Pa 下的 100 g 气态氨在正常沸点 (-33.4°C) 凝结为液体, 计算 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知氨在正常沸点时的蒸发焓为 $1368 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 气态氨可作为理想气体, 液体的体积可忽略不计。

$$\begin{aligned}
\text{解: } \Delta H &= Q_p = [100 \times (-1368)] \text{ J} = -136.8 \times 10^3 \text{ J} = -136.8 \text{ kJ} \\
W &= -p_{\text{外}}[V(\text{l}) - V(\text{g})] \approx pV(\text{g}) \approx nRT \\
&= \left[\frac{100}{17.03} \times 8.3145 \times (-33.4 + 273.15) \right] \text{ J} \\
&= 11.70 \times 10^3 \text{ J} = 11.70 \text{ kJ} \\
\Delta U &= Q + W = (-136.8 + 11.70) \text{ kJ} = -125.1 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

12. 在 101325 Pa 下, 把极小的一块冰投到 100 g -5°C 的过冷水中, 结果有一定数量的水凝结为冰, 而温度变为 0°C 。由于过程进行得很快, 所以可看作是绝热的。已知冰的熔化焓为 $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 之间水的比热容为 $4.230 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(1) 试确定系统的初、终状态, 并求过程的 ΔH 。(2) 求析出的冰的数量。

解: (1)



恒压且绝热, 故 $\Delta H = Q_p = 0$ 。

$$(2) \Delta H_1 = m \int_{T_1}^{T_2} c dT = mc(T_2 - T_1) = 100 \times 4.230 \times [0 - (-5)] \text{ J} = 2115 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = x(-333.5) \text{ J}$$

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

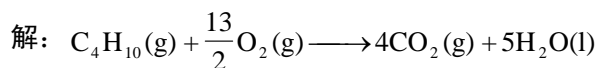
即

$$2115 - 333.5x = 0$$

$$x = \frac{2115}{333.5} = 6.34$$

故析出 6.34 g 冰。

13. 试用附录所载正丁烷 $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焐数据及 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焐数据计算正丁烷的标准摩尔生成焐。若正丁烷燃烧焐的实验误差为 0.2%, 问在计算生成焐时引入多大误差。



$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$= 4\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2) + 5\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

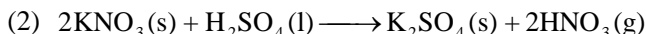
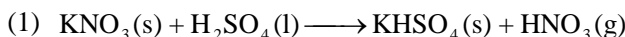
$$\therefore \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2) + 5\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$= [4 \times (-393.509) + 5 \times (-285.830) - (-2878.3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -124.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{误差} = \pm \frac{2878.3 \times (0.2\%)}{124.9} = \pm 4.6\%$$

14. 在用硝石制硝酸时, 下列反应同时发生:



制得的硝酸中 80% 是由反应(1)产生的, 20% 是由反应(2)产生的。问在 25°C 制取 1 kg HNO_3 时将放出(或吸收)多少热量。各物质的标准摩尔生

成焓可查附录。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Delta_r H_m^\circ(1) &= [-1160.6 - 135.06 - (-494.63 - 813.989)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 13.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r H_m^\circ(2) &= [-1437.79 - 2 \times 135.06 - (-2 \times 494.63 \\
 &\quad - 813.989)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 95.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta H &\approx n_1 \Delta_r H_m^\circ(1) + n_2 \Delta_r H_m^\circ(2) \\
 &= \left(\frac{1 \times 10^3 \times 80\%}{63.0} \times 13.0 + \frac{1 \times 10^3 \times 20\%}{2 \times 63.0} \times 95.34 \right) \text{ kJ} \\
 &= (165 + 151.3) \text{ kJ} = 316 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

15. 25℃时丙烯腈 $\text{CH}_2\text{CHCN}(\text{l})$ 、 C (石墨) 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-1759.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在相同温度下, 丙烯腈的摩尔蒸发焓为 $32.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 25℃时反应 $\text{HCN}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。HCN(g)、 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓可查附录。

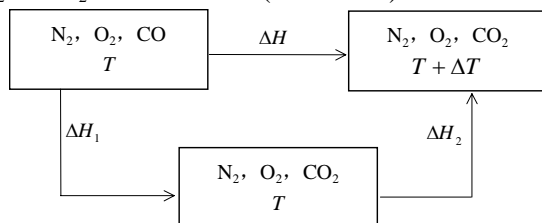
解:

$$\begin{aligned}
 3\text{C}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) &\longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}(\text{l}) \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}(\text{g}) \\
 \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_2\text{CHCN}, \text{g}) &\approx \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_2\text{CHCN}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m \\
 &= \left[3 \times (-393.5) + \frac{3}{2} \times (-285.8) - (-1759.5) + 32.84 \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 183.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \text{HCN}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) &\rightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}(\text{g}) \\
 \Delta H \approx \Delta_r H_m^\circ &= [183.1 - (135.1 + 226.73)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -178.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

16. 为了测定空气中微量的 CO , 使空气先通过干燥剂, 然后通过装有某种催化剂的管子 (这种催化剂可使 CO 在室温下几乎完全与 O_2 作用而变为 CO_2), 用放在管子两端的热电偶测定进入与离开管子的气体的温度差。经片刻后, 此温度差即达稳定, 为 3.2°C 。试求空气中 CO 的摩尔分数。设空气中 O_2 的摩尔分数为 0.21, 其余均为 N_2 , 空气的比热容为 $1.007 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。25℃时 CO 的标准摩尔燃烧焓为 $-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。过程可认为是绝热的。

解: 设原有 N_2 、 O_2 、 CO 分别为 0.79、0.21、 $x \text{ mol}$, 温度为 T ;

最终 N_2 、 O_2 、 CO_2 分别为 0.79 、 $(0.21-x/2)$ 、 x mol，温度为 $T + \Delta T$ 。



$$\Delta H_1 = [(-283.0 \times 10^3)x] \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = \left\{ 1.007 \times \left[0.79 \times 28.0 + \left(0.21 - \frac{x}{2} \right) \times 32.0 \right] \times 3.2 \right\} \text{ J}$$

$$\approx [1.007 \times (0.79 \times 28.0 + 0.21 \times 32.0) \times 3.2] \text{ J} = 93 \text{ J}$$

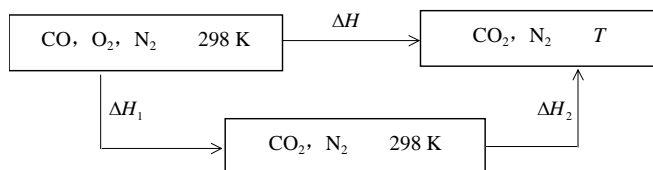
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = 0$$

$$\therefore x = \frac{93}{283.0 \times 10^3} = 0.33 \times 10^{-3}$$

即空气中的 CO 的摩尔分数为 0.33×10^{-3} 。

17. 试估计 CO 在空气中完全燃烧时火焰的最高温度。设 CO 和空气的初始温度均为 25°C ；空气中 O_2 与 N_2 的物质的量之比为 $1:4$ ； CO 的标准摩尔燃烧焓为 $-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， CO_2 的 $C_{p,m}^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 26.65 + 42.3 \times 10^{-3} (T/\text{K})$ ， N_2 的 $C_{p,m}^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 28.28 + 7.61 \times 10^{-3} (T/\text{K})$ 。

解：设原有 CO 、 O_2 、 N_2 分别为 1 、 $1/2$ 、 2 mol，温度为 298 K ；最终 CO_2 、 N_2 分别为 1 、 2 mol，温度为 T 。



$$\Delta H_1 = -283.0 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = \int_{298 \text{ K}}^T \left\{ [(1 \times 26.65 + 2 \times 28.28) + (1 \times 42.3 + 2 \times 7.61) \times 10^{-3} (T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \right\} dT$$

$$= \left\{ 83.21 \times \left[\left(\frac{T}{\text{K}} \right) - 298 \right] + \frac{57.5 \times 10^{-3}}{2} \times \left[\left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 - 298^2 \right] \right\} \text{ J}$$

$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = 0$ ，得

$$-283.0 \times 10^3 + 83.21 \times \left[\left(\frac{T}{K} \right) - 298 \right] + \frac{57.5 \times 10^{-3}}{2} \times \left[\left(\frac{T}{K} \right)^2 - 298^2 \right] = 0$$

$$\left(\frac{T}{K} \right)^2 + 2894 \times \left(\frac{T}{K} \right) - 10.79 \times 10^6 = 0$$

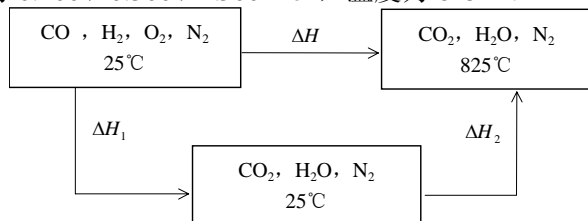
$$\therefore T = 2142 \text{ K}$$

18. (1) 某混合气体由 CO 、 H_2 、 N_2 组成, 各组分的摩尔分数分别为 0.200, 0.300, 0.500。现加入理论需要量的空气, 使之在恒压下完全燃烧。已知空气中 O_2 与 N_2 的物质的量之比为 1:4, 混合气体及空气的温度均为 25°C , 燃烧产物的温度为 825°C , 压力为 101325 Pa 。求 25°C 压力为 101325 Pa 的 1 m^3 混合气体燃烧时放热多少。已知 $25 \sim 825^\circ\text{C}$ 范围内 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 N_2 的平均摩尔定压热容分别为 $45.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $38.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $30.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。各物质的标准摩尔生成焓可查附录。(2) 如果其他条件不变, 但燃烧产物的温度为 50°C , 问此时有多少水以液态存在。已知 50°C 时水的饱和蒸气压为 12.27 kPa 。

解: (1) 以 1 mol 混合气体作为物料衡算的基准, 按反应



加入理论需要量的空气后 CO 、 H_2 、 O_2 、 N_2 的物质的量分别为 0.200、0.300、0.250、1.500 mol, 温度为 25°C ; 最终 CO_2 、 H_2O 、 N_2 的物质的量分别为 0.200、0.300、1.500 mol, 温度为 825°C 。



$$\Delta H_1 = \{0.200 \times [-393.509 - (-110.525)] + 0.300 \times (-241.818)\} \text{ kJ}$$

$$= -129.142 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = [(0.200 \times 45.23 + 0.300 \times 38.24 + 1.500 \times 30.04) \times (825 - 25)] \text{ J}$$

$$= 52.46 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-129.14 + 52.46) \text{ kJ} = -76.68 \text{ kJ}$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \left[\frac{101325 \times 1}{8.3145 \times (25 + 273.15)} \right] \text{ mol} = 40.88 \text{ mol}$$

∴ 放热 $40.88 \times 76.68 \text{ kJ} = 3135 \text{ kJ}$

(2) 以 1 mol 混合气体计算时,

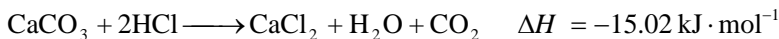
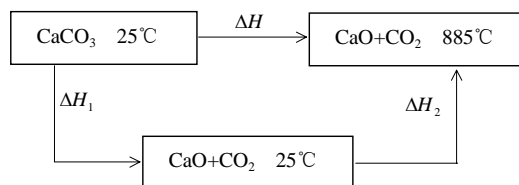
$$\begin{aligned} \text{气态水 } n(\text{g}) &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{N}_2}} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2}) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2}) \\ &= \left[\frac{12.27}{101.325 - 12.27} \times (0.200 + 1.500) \right] \text{ mol} = 0.234 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{液态水 } n(\text{l}) = n_{\text{H}_2\text{O}} - n(\text{g}) = (0.300 - 0.234) \text{ mol} = 0.066 \text{ mol}$$

∴ 此时共有液态水 $(40.88 \times 0.066) \text{ mol} = 2.70 \text{ mol}$

19. 25°C 、 101325Pa 压力下把 1 mol CaO 溶于 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中, 放热 193.30 kJ ; 如用 1 mol CaCO_3 , 则放热 15.02 kJ 。试问要把 $1000 \text{ g } 25^\circ\text{C}$ 的 CaCO_3 变为 885°C 的 CaO 和 CO_2 需吸热多少 (885°C 为 101325Pa 下 CaCO_3 的分解温度)。已知 $25 \sim 885^\circ\text{C}$ 范围内 CaCO_3 、 CO_2 、 CaO 的平均比热容分别为 $1.121 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.013 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.895 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解:



两式相减, 得



$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= [(0.895 \times 56.08 + 1.013 \times 44.01) \times (885 - 25)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 81.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

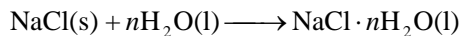
$$\therefore \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (178.28 + 81.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 259.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对 $1000 \text{ g } \text{CaCO}_3$, 需吸热 $\left(\frac{1000}{100.09} \times 259.8 \right) \text{ kJ} = 2596 \text{ kJ}$

20. 如使 1 mol NaCl 溶于适量的水中, 使之成为 12.00% 的 NaCl 溶液, 在 20°C 时吸热 3241J , 在 25°C 时吸热 2932J 。已知 22.5°C 时水及

NaCl 的比热容分别为 4.181 及 $0.870 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 求该溶液的比热容。

解: 溶液中 H_2O 的质量为 $\left(\frac{100-12.00}{12.00} \times 58.44\right) \text{ g} = 428.6 \text{ g}$, 溶液的质量为 $(58.44 + 428.6) \text{ g} = 487.0 \text{ g}$



按克希霍夫方程,

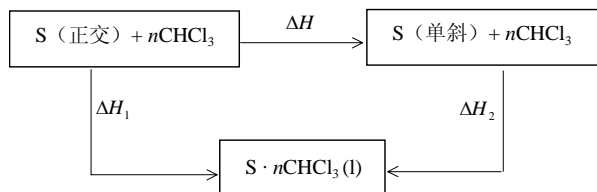
$$\begin{aligned} & \Delta H(298 \text{ K}) - \Delta H(293 \text{ K}) \\ &= \left\{ \left[487.0 \times \left(\frac{c}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}} \right) - 58.44 \times 0.870 - 428.6 \times 4.181 \right] \times (298 - 293) \right\} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{即 } 2932 - 3241 = \left[487.0 \times \left(\frac{c}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}} \right) - 1844 \right] \times 5$$

$$\therefore c = \left[\left(1844 - 309 \times \frac{1}{5} \right) \times \frac{1}{487.0} \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} = 3.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

21. 18°C 时, 1 mol S (正交) 溶于大量三氯甲烷中, 其溶解热为 2678 J ; 1 mol S (单斜) 溶于大量三氯甲烷中, 其溶解热为 2343 J 。试计算 18°C 时 1 mol 正交硫变成单斜硫的晶型转变焓。

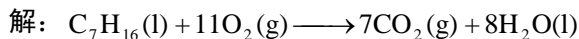
解:



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

$$\therefore \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (2678 - 2343) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 335 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

22. 正庚烷 $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l})$ 在 25°C 时的恒容燃烧焓为 $-4807.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求恒压下的燃烧焓 (燃烧产物为气态 CO_2 和液态 H_2O)。



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta_r U_m + \sum_{\text{B(g)}} \nu_B RT \\ &= [-4807.12 + (7 - 11) \times 8.3145 \times (25 + 273.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -4817.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$