

1.理想气体等温可逆膨胀, 体积从  $V_1$  膨胀到  $10V_1$ , 对外做功 41.85kJ, 体系的起始压力为 202.65kPa, 试求:

(1) 求  $V_1$ 。

(2) 若气体的量为 2mol, 那么体系的温度为多少?

$$(1) \quad W = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$41.85 \times 10^3 = 202.65 \times 10^3 \times V_1 \times \ln \frac{10V_1}{V_1}$$

$$V_1 = 8.97 \times 10^{-2} (\text{m}^3)$$

$$(2) \quad T = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{202.65 \times 10^3 \times 8.97 \times 10^{-2}}{2 \times 8.314} = 1093 (\text{K})$$

2.计算 1mol 理想气体在下列 4 个过程所做的体积功。已知始态体积为 50L, 终态体积为 100L; 始态和终态温度为 373K。试求:

(1) 等温可逆膨胀。

(2) 向真空膨胀。

(3) 向外压恒定为气体终态的压力下膨胀。

(4) 先在外压恒定为体积等于 75L 时气体的平衡压力下膨胀, 当膨胀到 75L (此时温度仍为 100°C) 以后, 再在外压等于 100L 时的气体的平衡压力下膨胀。

$$(1) \quad W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \times 8.314 \times 373 \times \ln \frac{100}{50} = 2150 (\text{J})$$

$$(2) \quad W = \int p_{\text{外}} dV = 0 (\text{J})$$

$$(3) \quad p_2 = \frac{nRT}{V_2} = \frac{1 \times 8.314 \times 373}{100 \times 10^{-3}} = 31011 (\text{Pa})$$

$$W = p_2 \Delta V = 31011 \times (100 - 50) \times 10^{-3} = 1550 (\text{J})$$

$$p_2' = \frac{nRT}{V_2'} = \frac{1 \times 8.314 \times 373}{75 \times 10^{-3}} = 41348 (\text{Pa})$$

$$(4) \quad W_1 = p_2' \Delta V = 41348 \times (75 - 50) \times 10^{-3} = 1030 (\text{J})$$

$$W_2 = p_2 \Delta V = 31011 \times (100 - 75) \times 10^{-3} = 780 (\text{J})$$

$$W = W_1 + W_2 = 1030 + 780 = 1810 (\text{J})$$

3. 根据第 212 页所给数据, 计算反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(1) 在 298.15K 时的标准摩尔熵变,

(2) 在 400K 时的标准摩尔熵变.

[已知恒压热容  $C_{p,m}$  (单位  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 分别为,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  81.88,  $\text{CaO}(\text{s})$  42.80,  $\text{CO}_2(\text{g})$  37.13]

解

$$(1) \quad \Delta_r S_m^\theta = \Delta_r S_m^\theta(\text{CO}_2) + \Delta_r S_m^\theta(\text{CaO}) - \Delta_r S_m^\theta(\text{CaCO}_3)$$

$$= 213.64 + 39.7 - 91.4 = 160.44 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$(2) \quad \Delta_r S_m^\theta(400\text{K}) = \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) + \int \Delta_r C_{p,m} / T dT$$

$$= 160.44 + \int_{298.15}^{400} (42.80 + 37.13 - 81.88) / T dT$$

$$= 160.44 + (-1.95) \ln 400 / 298.15$$

$$= 159.87 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

4. 有 273K、压力为  $5 \times 101 \text{ 325 kPa}$  的  $\text{N}_2$  2L, 在外压 101 325kPa 下等温膨胀, 直到  $\text{N}_2$  的压力也等于 101 325kPa 时为止。求反应的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $Q$  (假定气体为理想气体)。

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

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{5 \times 101325 \times 2}{101325} = 10 (\text{L})$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$Q = W = p_{\text{外}} \Delta V = 101325 \times (10 - 2) \times 10^{-3} = 810.5 (\text{J})$$

5. 已知 400K 时反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔焓变为

$$\Delta_r H_m^\theta = 178.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

结合第 3 题的结果, 计算该反应在 400K 时的标准自由能增量  $\Delta_r G^\theta$

$$\text{解: } \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 178.4 \times 10^3 - 400 \times 159.87 = -114.452 \text{ kJ/mol}$$

6. 今有 2mol 理想气体, 其  $C_v = 20.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 由 323K, 100L 加热膨胀到 423K, 150L, 求体系的  $\Delta S$ 。

Two reversible processes

a. Isobar

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 20.79 \times 2 \times \ln \frac{423}{323} = 11.2 (\text{J/K})$$

b. Isotherm

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

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times 8.314 \times \ln \frac{150}{100} = 6.7 (\text{J/K})$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 11.2 + 6.7 = 17.9 (\text{J/K})$$

7.  $\text{PCl}_5$  的分解作用为



在 523K、101 325kPa 下反应到达平衡后, 测得平衡混合物的密度是  $2.695 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,

试计算:

(1)  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的离解度。

(2) 该反应的  $K_p^\theta$ 。

(3) 该反应的  $\Delta_r G_m^\theta$ 。



$$1 - \alpha \qquad \qquad \alpha \qquad \qquad \alpha$$

$$n_{\text{总}} = 1 + \alpha$$

$$\text{由 } PM = \rho RT \Rightarrow M = \rho RT / P$$

$$M = [71\alpha + 137.5\alpha + 208.5(1 - \alpha)] / (1 + \alpha) = 2.695 \times 10^3 \times 8.314 \times 523 / 101325$$

$$\Rightarrow \alpha = 0.8$$

$$(2) \quad K_p^\theta = (0.8/1.8)^2 / (0.2/1.8) = 1.778$$

$$(3) \quad \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta = -8.314 \times 523 \times \ln 1.778 = -2.502 \text{ kJ/mol}$$

8. 根据第 212 页所给数据,计算反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(1) 在 298.15K 的标准自由能增量 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

(2) 如果反应体系中  $\text{CO}_2$  气体的压力为 101.325 Pa, 计算在 298.15K 反应的自由能增量 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

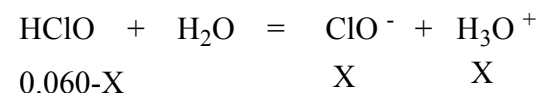
解

$$(1) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ = [(-604.2) + (-394.38)] - (-1128.6) = 130.02 \text{ kJ/mol}$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = -8.314 \times 298.15 \times \ln 101.325 = -11.448 \text{ kJ/mol}$$

9. 计算  $0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  次氯酸 ( $\text{HClO}$ ) 溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的浓度和次氯酸的解离度。

解:



$$\text{已知: } K_a(\text{HClO}) = 2.9 \times 10^{-8}$$

$$\therefore K_a = X^2 / (0.06 - X) = 2.9 \times 10^{-8} \Rightarrow X = 4.2 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = 4.2 \times 10^{-5} / 0.060 = 7.0 \times 10^{-4}$$

$$[\text{ClO}^-] = 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

10. 已知氨水溶液的浓度为  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求:

(1) 该溶液中  $\text{OH}^-$  浓度以及 pH。

(2) 在上述 100mL 溶液中加入 1.07g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体 (忽略体积变化), 求所得溶液的  $\text{OH}^-$  浓度以及 pH。

(3) 比较前两步结果, 说明了什么问题?

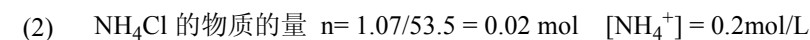
解:



$$0.3 - X \quad \quad \quad X \quad \quad X$$

$$X^2 / (0.3 - X) = 1.8 \times 10^{-5} \Rightarrow X = 2.32 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 11.36$$



$$0.3 - X \quad \quad \quad 0.2 + X \quad \quad X$$

$$\therefore (0.2 + X) \cdot X / (0.3 - X) = 1.8 \times 10^{-5} \Rightarrow X = 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 10.54$$

(3) 在此加入了  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 从而使得平衡中的生成物  $\text{NH}_4^+$  的浓度增加了, 因此使平衡向右的方向减弱了, 从而使得 pH 值减小了, 这就是同离子效应。

11. 根据  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的深度积, 计算 (在  $25^\circ\text{C}$  时):

(1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水中的溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

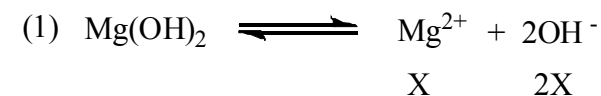
(2)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在饱和溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度。

(3)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度。

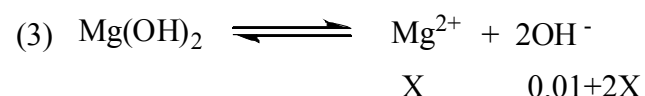
(4)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

解: 设溶解度为 X

已知氢氧化镁的  $K_{sp} = 5.61 \times 10^{-12}$   $25^\circ\text{C}$

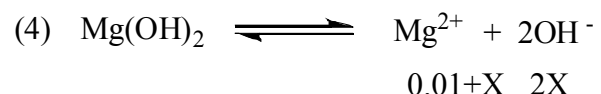


$$K_{sp} = X^2 \cdot (2X)^2 = 5.61 \times 10^{-12} \Rightarrow X = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = X \cdot (0.01 + 2X)^2 = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = X = 5.61 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad [\text{OH}^-] = 0.01 \text{ mol/L}$$



$$(0.01 + X) \cdot (2X)^2 = 5.61 \times 10^{-12} \Rightarrow X = 1.18 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

12. 通过计算说明下列情况有无沉淀产生?

(1) 等体积混合  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 。

(2) 混合 20mL  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$  溶液和 30mL  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。

(3) 在 100mL  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  溶液中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.535g。

解:

$$\text{已知 } K_{sp}(\text{PbI}_2) = 8.49 \times 10^{-9} \quad K_{sp}(\text{BaCO}_3) = 2.9 \times 10^{-9} \quad K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$(1). K_q = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (0.01/2) \cdot 0.005^2 = 1.25 \times 10^{-7}$$

$$\therefore K_q > K_{sp} \quad \text{因此有沉淀生成。}$$

$$(2). K_q = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 0.0125 \cdot 0.30 = 3.75 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.05 \cdot 20 / 50 = 0.0125 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.5 \cdot 30 / 50 = 0.30 \text{ mol/L}$$

$$\therefore K_q > K_{sp} \quad \text{因此会有沉淀生成的。}$$

$$(3). K_q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-4} \gg K_{sp}$$

$$\text{因此会有沉淀生成的。}$$

13. 将  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液与  $\text{NaI}$  溶液混合, 设混合液中  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 试求:

(1) 当混合溶液中  $\text{I}^-$  浓度多大时开始有沉淀产生。

(2) 当混合溶液中  $I^-$  浓度为  $6.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 残留于溶液中的  $Pb^{2+}$  的浓度是多少?  
解:

已知  $K_{sp}(PbI_2) = 8.49 \times 10^{-9}$

(1) 要使有沉淀则必须使  $K_q = [Pb^{2+}][I^-]^2 \geq K_{sp}$

$$\therefore [Pb^{2+}][I^-]^2 = 0.20 \times [I^-]^2 = 8.49 \times 10^{-9} \Rightarrow [I^-] = (8.49 \times 10^{-9} / 0.20)^{1/2} = 2.06 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

(2).  $[Pb^{2+}][I^-]^2 = 8.49 \times 10^{-9} \Rightarrow [Pb^{2+}] = 8.49 \times 10^{-9} / (6.0 \times 10^{-2})^2 = 2.36 \times 10^{-6} \text{mol/L}$

14. 在  $0.50 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镁盐溶液中, 加入等体积  $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨水, 问能否产生  $Mg(OH)_2$  沉淀? 需要在每升氨水中加入多少克  $NH_4Cl$  才能恰好不产生  $Mg(OH)_2$  沉淀?

解:

(1)  $NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$   $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$   $K_{sp}(Mg(OH)_2) = 5.61 \times 10^{-12}$

$$0.05 - X \qquad \qquad X \qquad \qquad X$$

$$X^2 / (0.05 - X) = 1.77 \times 10^{-5} \Rightarrow X = 9.4 \times 10^{-4}$$

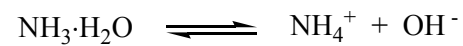
$$K_q = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 0.25 \times (9.4 \times 10^{-4})^2 = 2.21 \times 10^{-7} > K_{sp}(Mg(OH)_2)$$

所以此时会生成沉淀的。

(2). 恰好不生成氢氧化镁沉淀则临界点为  $K_q = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = K_{sp}(Mg(OH)_2)$

$$\therefore [OH^-] = (K_{sp} / 0.250)^{1/2} = 4.74 \times 10^{-6} \text{mol/L}$$

设加入氯化铵  $X \text{mol}$ .



$$0.05 - 4.74 \times 10^{-6} \quad X + 4.74 \times 10^{-6} \quad 4.74 \times 10^{-6}$$

$$(X + 4.74 \times 10^{-6}) \times (4.74 \times 10^{-6}) / (0.05 - 4.74 \times 10^{-6}) = 1.77 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow X = 0.187 \text{mol}$$

$$m = 2 \times 0.187 \times 53.5 = 20.0 \text{g}$$