

第二次测验评讲

1. 在温度T时，有两个由A和B组成的理想液态混合物。第一个含1.00 mol A和3.00 mol的B，在该温度下，气液平衡时的总蒸气压为101 325 Pa，第二个含2.00 mol A和2.00 mol B，相应的平衡总蒸气压大于101 325 Pa，当加6.00 mol组分C进入溶液2后，总压降到101 325 Pa。已知纯C在该温度下的饱和蒸气压为81 060 Pa，试计算纯A和纯B在该温度下的饱和蒸气压。

[答] $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B + p_C^* x_C$

$$(1) \quad 101325 = \frac{1}{4} p_A^* + \frac{3}{4} p_B^*$$

$$(2) \quad 101325 = \frac{1}{5} p_A^* + \frac{1}{5} p_B^* + \frac{3}{5} \times 81060$$

联立(1), (2)式解得

$$p_A^* = 192517.5 \text{ Pa}$$

$$p_B^* = 70927.5 \text{ Pa}$$

2. 在298 K下，将2 g某化合物溶于1 kg水中，其渗透压与在298 K下将0.8 g葡萄糖(C₆H₁₂O₆)和1.2 g蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)溶于1 kg水中的渗透压相同。已知水的K_f=1.86 K·kg·mol⁻¹，298 K时水的饱和蒸气压为3167.7 Pa，试求：

- (1) 此化合物的分子量；
- (2) 此化合物溶液的凝固点；
- (3) 此化合物溶液的蒸气压降低值。

[答] (1) $\pi = n_1 RT / V = n_2 RT / V$

因为V, T相等，所以n₁=n₂, n₁是某化合物的物质的量，n₂是葡萄糖和蔗糖的加和

$$\begin{aligned} n_1 = n_2 &= 0.8 \times 10^{-3} \text{ kg} / 0.180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.2 \times 10^{-3} \text{ kg} / 0.342 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 7.953 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

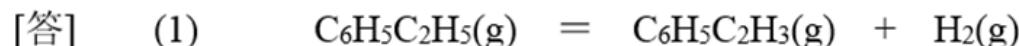
$$M = W/n = 0.2515 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad x_2 = \frac{\frac{2}{251.5}}{\frac{2}{251.5} + \frac{1000}{18}} = \frac{0.00795}{0.00795 + 55.55556} = \frac{0.00795}{55.563506} = 0.000143$$

$$(2) \Delta T_f = K_f m = 0.0148 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} (3) \Delta p &= p_{\text{水}}^* - p_{\text{水}} = p_{\text{水}}^* (1 - x_2) = p_{\text{水}}^* x_2 \\ &= 0.4535 \text{ Pa} \end{aligned}$$

3. 800 K, p^\ominus 时, $C_6H_5C_2H_5(g) = C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$ 的 $K_p^\ominus = 0.05$, 试计算:

- (1) 平衡时乙苯的解离度 α_1 ;
- (2) 若在原料中添加水蒸气, 使乙苯和水气之比为 1:9 (摩尔比), 总压仍为 p^\ominus , 求乙苯的解离度 α_2 。



平衡时: $1 \text{ mol} \times (1-\alpha)$ $\alpha \text{ mol}$ $\alpha \text{ mol}$

$$\sum_B n_B = (1+\alpha) \text{ mol}$$

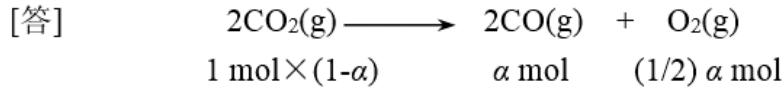
$$K_p^\ominus = \alpha^2 p / [(1-\alpha^2)p^\ominus] = 0.05$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\ominus}$$

(2) $\sum_B n_B = (10+\alpha') \text{ mol}$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{10+\alpha} \times \frac{p}{p^\ominus}\right)\left(\frac{\alpha}{10+\alpha} \times \frac{p}{p^\ominus}\right)}{\frac{1-\alpha}{10+\alpha} \times \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{(10+\alpha)(1-\alpha)} = 0.05 \quad [p = p^\ominus]$$

$$\alpha = 0.508$$



4. CO_2 在高温时按下式分解 $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$, 在 p^\ominus , 1000 K时解离度为 2.0×10^{-7} , 1400 K 时为 1.27×10^{-4} , 设在该温度范围内 $\Delta_r C_p = 0$, 则在 1000 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 各为多少?

$$\sum_B n_B = (1 + \alpha/2) \text{ mol}$$

$$\text{所以 } p(\text{CO}) = x(\text{CO})p^\ominus = 2.0 \times 10^{-7} p^\ominus$$

$$p(\text{O}_2) = 1.0 \times 10^{-7} p^\ominus \quad p(\text{CO}_2) \approx p^\ominus$$

$$K_p^\ominus(1000 \text{ K}) = 4.0 \times 10^{-21}$$

$$K_p^\ominus(1400 \text{ K}) = 1.0 \times 10^{-12}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}$$

$$\ln \frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

根据等压方程求得: $\Delta_r H_m^\ominus = 563 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1000 \text{ K}) = -RT \ln K_p^\ominus(1000 \text{ K}) = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1000 \text{ K}) = [\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) - \Delta_r G_m^\ominus(1000 \text{ K})]/1000 \text{ K}$$

$$= 173 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$