

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

$$(1) \quad 101\,325 = \frac{1}{4} p_A^* + \frac{3}{4} p_B^*$$

$$(2) \quad 101\,325 = \frac{1}{5} p_A^* + \frac{1}{5} p_B^* + \frac{3}{5} \times 81\,060$$

联立 (1), (2) 式解得

$$p_A^* = 192\,517.5 \text{ Pa}$$

$$p_B^* = 70\,927.5 \text{ Pa}$$

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( $C_6H_{12}O_6$ )和1.2 g蔗糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )溶于1 kg水中的渗透压相同。已知水的 $K_f=1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 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)  $\pi = m_1RT/V = m_2RT/V$

因为V, T相等, 所以 $n_1=n_2$ ,  $n_1$ 是某化合物的物质的量,  $n_2$ 是葡萄糖和蔗糖的加和

$$m_1 = m_2 = 0.8 \times 10^{-3} \text{ kg} / 0.180 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} + 1.2 \times 10^{-3} \text{ kg} / 0.342 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 7.953 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = W/n = 0.2515 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$x_2 = \frac{\frac{2}{251.5}}{\frac{2}{251.5} + \frac{1000}{18}} = \frac{0.00795}{0.00795 + 55.55556} = \frac{0.00795}{55.563506} = 0.000143$$

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

$$(3) \Delta p = p_{\text{水}}^* - p_{\text{水}} = p_{\text{水}}^* - p_{\text{水}}^* (1 - x_2) = p_{\text{水}}^* x_2$$

$$= 0.4535 \text{ Pa}$$

3. 800 K,  $p^\ominus$  时,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $K_p^\ominus = 0.05$ , 试计算:

(1) 平衡时乙苯的解离度  $\alpha_1$ ;

(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  $\alpha_2$ 。

[答] (1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

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

$$\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} = (1+\alpha) \text{ mol}$$

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

$$\alpha = 0.218$$

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

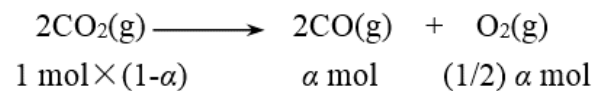
$$(2) \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} = (10+\alpha') \text{ mol}$$

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

$$\alpha = 0.508$$

4.  $\text{CO}_2$ 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  $2.0 \times 10^{-7}$ , 1400 K 时为  $1.27 \times 10^{-4}$ , 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?

[答]



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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(1000 \text{ K}) &= [\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) - \Delta_r G_m^\ominus(1000 \text{ K})]/1000 \text{ K} \\ &= 173 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$