

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

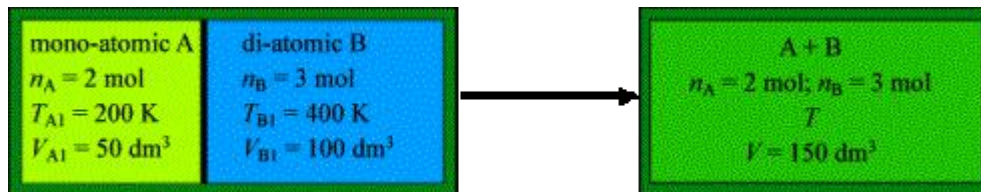
$$T = \frac{200T_1 + 100T_2}{200 + 100} = 57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

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

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

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 dm³ 的单原子理想气体 A，另一侧为 3 mol 的 400 K，100 dm³ 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 ΔS 。

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

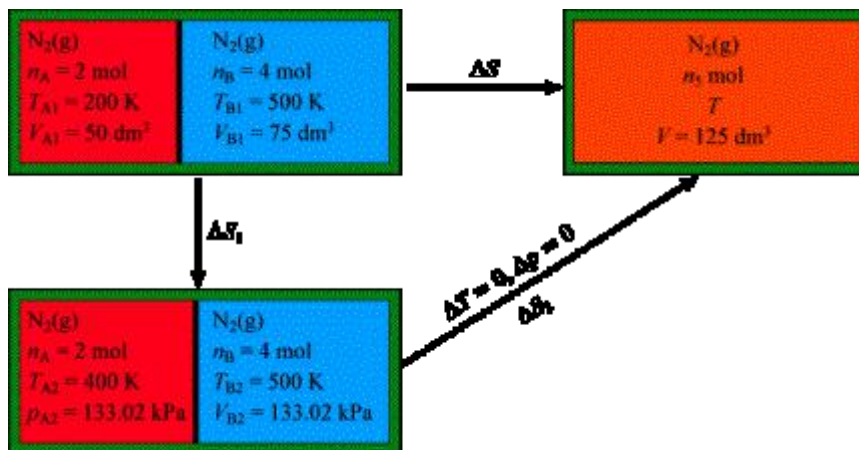
注：对理想气体，一种组分的存在不影响另外组分。即

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 dm^3 ，内有 200 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 2 mol ；另一侧容积为 75 dm^3 ，内有 500 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 4 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 ΔS 。

解：过程图示如下



同上题，末态温度 T 确定如下

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

经过第一步变化，两部分的体积和为

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

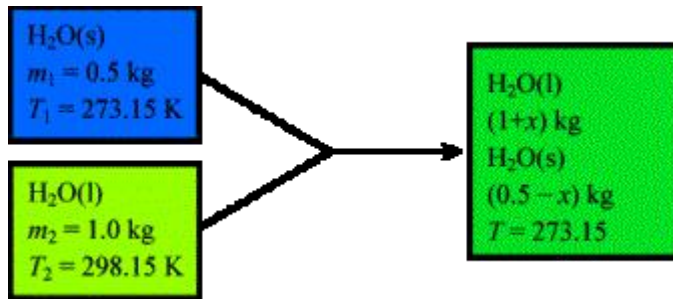
即，除了隔板外，状态 2 与末态相同，因此

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

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 kg ， $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水，现向容器中加入 0.5 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 ΔS 。

解：过程图示如下



将过程看作恒压绝热过程。由于 1 kg, 25 °C 的水降温至 0 °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

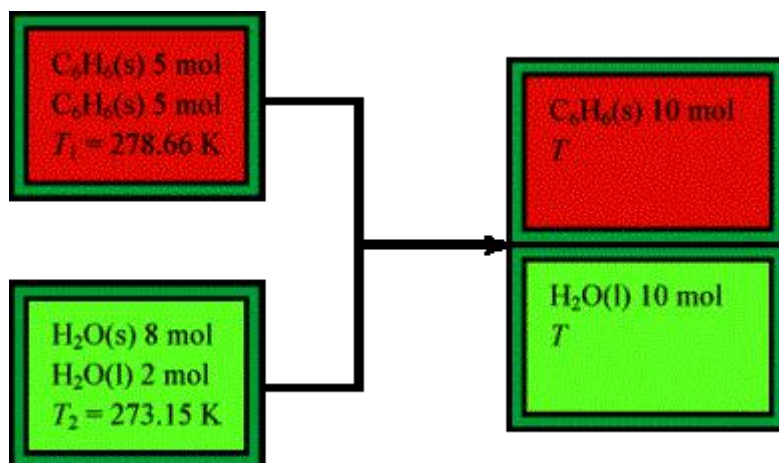
$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{m \Delta_{\text{fus}} h}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_p}{T_1} + m_2 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{104.6 \times 10^3}{273.15} + 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{273.15}{298.15} \\ &= 16.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

3.27 已知常压下冰的熔点为 0 °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 5.51 °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 °C 的 8 mol $\text{H}_2\text{O}(s)$ 与 2 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 成平衡，另一容器中为 5.51 °C 的 5 mol $\text{C}_6\text{H}_6(l)$ 与 5 mol $\text{C}_6\text{H}_6(s)$ 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 ΔS 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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 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 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 ΔS 。

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

$$\begin{aligned}\Delta H &= n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 0.1 \times 25.104 = 2.5104 \text{ kJ} \\ \Delta S &= \frac{n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{0.25104 \times 10^3}{308.66} - 0.1 \times 8.314 \ln \frac{25.66}{101.325} \\ &= 9.275 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

忽略液态乙醚的体积

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

3.30. 容积为 20 dm^3 的密闭容器中共有 $2 \text{ mol H}_2\text{O}$ 成气液平衡。已知 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水的饱和蒸气压分别为 $p_1 = 47.343 \text{ kPa}$ 及 $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ ， $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 44.016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；水和水蒸气在 $25 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的平衡态恒容加热到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。求过程的 $Q, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

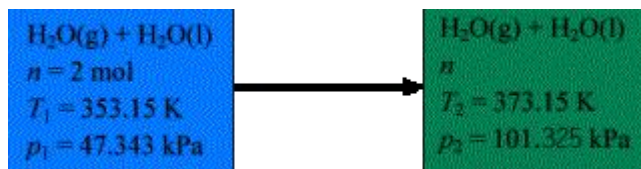
解：先估算 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，系统中是否存在液态水。设终态只存在水蒸气，其物

质量为 n ，则

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

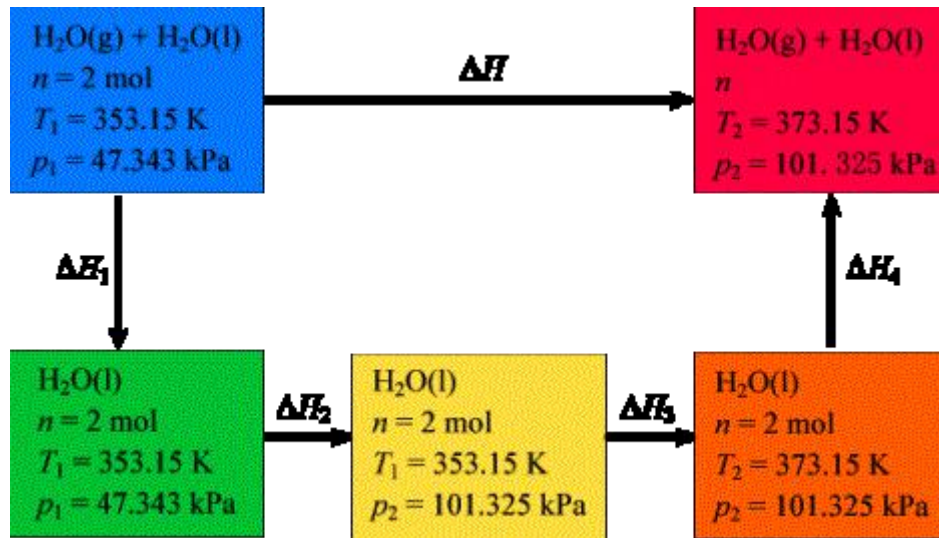
显然，只有一部分水蒸发，末态仍为气液平衡。

因此有以下过程：



设立如下途径

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



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

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(T) &= \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{p,m} dT \\ &= 44.016 \times 10^3 - 41.99 \times (T - 298.15)\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(353.15 \text{ K}) = 41.707 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(373.15 \text{ K}) = 40.867 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3. 31. $O_2(g)$ 的摩尔定压热容与温度的函数关系为

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

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

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

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 $\Delta_r S_{m,0}^\circ$ 如何确定。

解：对于标准摩尔反应熵，有

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

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

对凝聚相恒温过程 $\Delta G \approx 0$ ，因此

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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。今将小玻璃瓶打破，液态水蒸发至平衡态。求过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 及 ΔG 。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在置于 100 °C 恒温槽中的容积为 100 dm³ 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 ΔG 。

解：凝结蒸气的物质量为

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

热力学各量计算如下

$$\begin{aligned} \Delta H &= -n \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = -0.602 \times 40.668 = -24.481 \text{ kJ} \\ \Delta S &= \frac{\Delta H}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{24.481 \times 10^3}{373.15} - \frac{100 \times 120}{373.15} \ln \frac{101.325}{120} \\ &= -60.166 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q_V &= \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - V \Delta(p) \\ &= -24.481 \times 10^3 - 100 \times 10^{-3} (101.325 - 120) \times 10^3 \\ &= -22.614 \text{ kJ} \\ \Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = -24.481 \times 10^3 + 373.15 \times 60.166 \\ &= -2.030 \text{ kJ} \\ \Delta A &= \Delta U - \Delta(TS) = -22.614 \times 10^3 + 373.15 \times 60.166 \\ &= -0.163 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3.36 已知在 101.325 kPa 下，水的沸点为 100 °C，其比蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} h = 2257.4 \text{ kJ}$

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

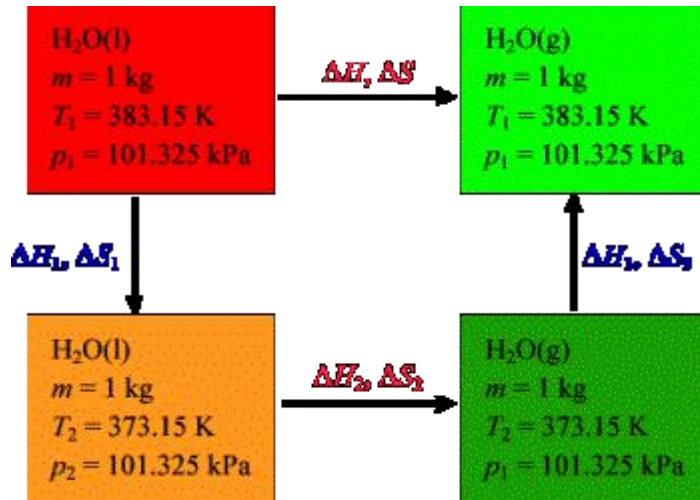
$\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4.224 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, g) = 2.033 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有 101.325

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 ΔS 及 ΔG 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

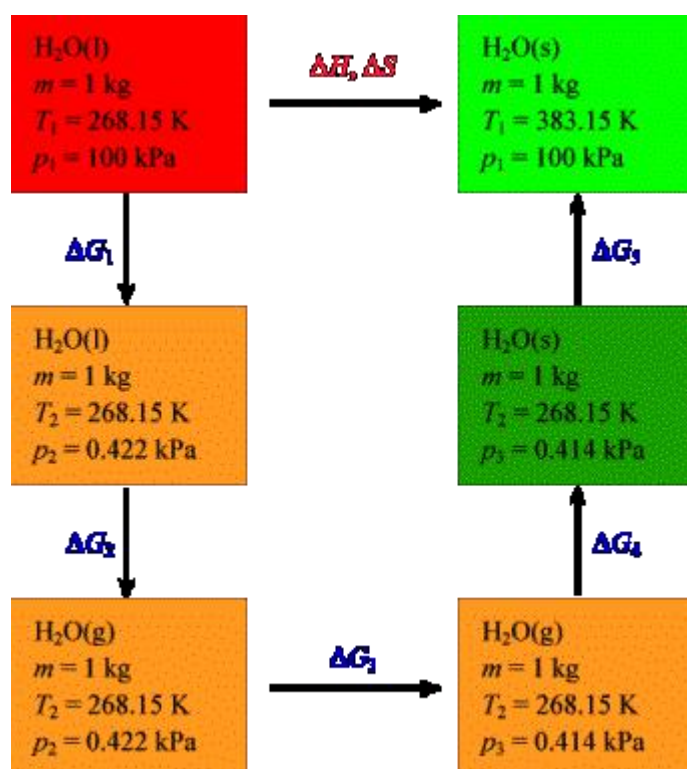
解：设计可逆途径如下



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

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 $\Delta_f^s h = -322.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，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 ΔS 及 ΔG 。

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，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$m^l(T, p^s) = m^g(p^s) + RT \ln(p^s/p)$$

$$m^l(T, p^l) = m^g(p^l) + RT \ln(p^l/p)$$

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

对于凝聚相，通常压力下，可认为化学势不随压力改变，即

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

因此，

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

3.37. 已知在 -5°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°C ，水和冰的相平衡压力为 59.8 MPa 。今有 -5°C 的 1 kg 水在 100 kPa 下凝固成同样温度下的冰，求过程的 ΔG 。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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

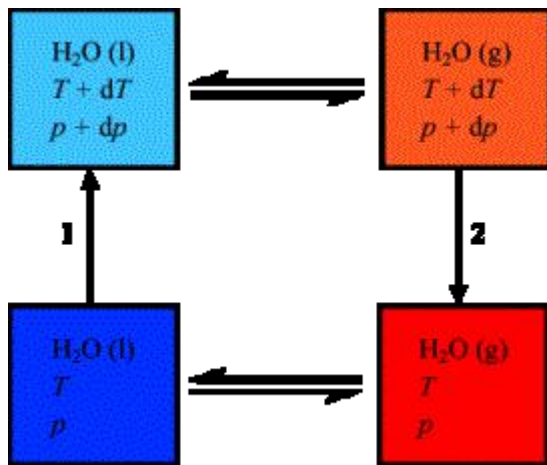
3.38. 若在某温度范围内，一液体及其蒸气的摩尔定压热容均可表示成

$C_{p,m} = a + bT + cT^2$ 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 $\Delta a = a(g) - a(l)$, $\Delta b = b(g) - b(l)$, $\Delta c = c(g) - c(l)$, ΔH_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，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$d[\Delta_{\text{vap}}H_m(T)] = \Delta C_{p,m} dT + \{V_m(g)[1 - \alpha(g)T] - V_m(l)[1 - \alpha(l)T]\} dp$$

$$= \Delta C_{p,m} dT$$

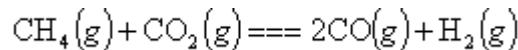
$$\Delta_{\text{vap}}H_m(T) = \Delta H_0 + (\Delta a)T + \frac{(\Delta b)}{2}T^2 + \frac{(\Delta c)}{3}T^3$$

对于克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(T)}{RT^2} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R}T$$

$$\therefore \ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(T)}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I$$

3.40 化学反应如下：



- (1) 利用附录中各物质的 $S_m^\circ, \Delta_f H_m^\circ$ 数据，求上述反应在 25 °C 时的 $\Delta_r S_m^\circ, \Delta_r H_m^\circ$ ；
- (2) 利用附录中各物质的 $\Delta_f H_m^\circ$ 数据，计算上述反应在 25 °C 时的 $\Delta_r G_m^\circ$ ；
- (3) 25 °C，若始态 $\text{CH}_4(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的分压均为 150 kPa，末态 $\text{CO}(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的分压均为 50 kPa，求反应的 $\Delta_r S_m, \Delta_r G_m$ 。

解：(1)

$$\Delta_r S_m^\circ = \sum_B \nu_B S_m^\circ(B) = 2 \times 197.674 + 2 \times 130.684 - 213.74 - 186.264$$

$$= 256.712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\circ(B) = -2 \times 110.525 + 393.509 + 74.81$$

$$= 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = 157.269 \times 10^3 - 298.15 \times 256.712$$

$$= 170.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

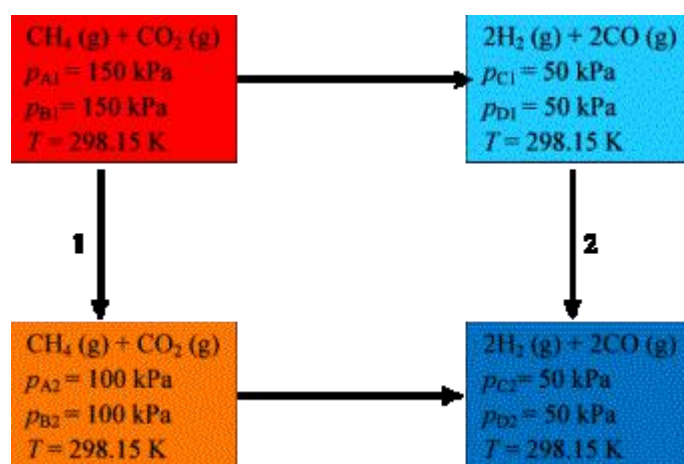
完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(2)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\circ(B) = -2 \times 137.168 + 394.359 + 50.72 \\ &= 170.743 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 设立以下途径



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

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

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

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

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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3.41 已知化学反应 $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$ 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

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

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 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\circ}(T)$ 与温度 T 的函数关系式。说明积分常数 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m},0}^{\circ}(T)$ 如何确定。

解：根据方程热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$

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

4.42 汞 Hg 在 100 kPa 下的熔点为 -38.87°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；

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(2) 若要汞的熔点为 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，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

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\text{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\text{m}}} \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\text{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\text{m}}}(p - p_0)$$
$$\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\text{m}} = 200.59 \times \left(\frac{1}{13.690} - \frac{1}{14.193} \right) \times 10^{-6} = 5.1928 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$
$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{5.1928 \times 10^{-7}}{200.59 \times 9.75} \times (10^7 - 100 \times 10^3) = 2.6286 \times 10^{-3}$$
$$T = (273.15 - 38.87) \times \exp(2.3896 \times 10^{-4}) = 234.897 \text{ K} = -38.25^{\circ}\text{C}$$
$$p = 100 \times 10^3 + \frac{200.59 \times 9.75}{5.1928 \times 10^{-7}} \ln \frac{238.15}{234.28} = 61.81 \text{ MPa}$$

3.43 已知水在 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的饱和蒸气压为 41.891 kPa 。水在 101.325 kPa 下的正常沸点为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。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 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

解：(1) 将两个点带入方程得

$$\lg(41.891 \times 10^3) = -\frac{A}{350.15} + B; \lg(101.325 \times 10^3) = -\frac{A}{373.15} + B$$
$$A = 2179.133; B = 10.84555$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(2) 根据 Clausius-Clapeyron 方程

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

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

(3)

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

3.44 水 (H_2O) 和氯仿 (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

$$\text{H}_2\text{O} \quad \ln(101.325 \times 10^3) = -\frac{40.668 \times 10^3}{373.18R} + C_1, C_1 = 17.727$$

$$\text{CHCl}_3 \quad \ln(101.325 \times 10^3) = -\frac{29.5 \times 10^3}{334.65R} + C_2, C_2 = 15.221$$

设它们具有相同蒸气压时的温度为 T , 则

$$\begin{aligned} T &= \frac{(40.668 \times 10^3 - 29.5 \times 10^3) / R (C_1 - C_2)}{1} \\ &= \frac{(40.668 \times 10^3 - 29.5 \times 10^3) / R (17.727 - 15.221)}{1} \\ &= 536.02 \text{ K} = 262.87 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

3.45 略。

3.46 求证：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

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，

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

3.47 求证：

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

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

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：

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

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

证明：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

证明：

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{C_{v,m}}{T} dT + \frac{R}{V_m - b} d(V_m - b) &= 0, \text{即} \\ C_{v,m} d\ln T + R d\ln(V_m - b) &= 0 \end{aligned}$$

积分该式

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

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：

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

对理想气体

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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 ρ 。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 °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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{nx_B M_B}{nx_A M_A + nx_B M_B} = \frac{x_B M_B}{M_A + x_B (M_B - M_A)}$$

$$x_B = \frac{w_B M_A}{M_B - w_B (M_B - M_A)} = \frac{0.095 \times 18.0152}{180.1572 - 0.095 \times (180.1572 - 18.0152)}$$

$$= 0.0104$$

$$c_B = \frac{\rho x_B}{[M_A + x_B (M_B - M_A)]} = \frac{1.0365 \times 10^3 \times 0.0104}{18.0152 + 0.0104 \times (180.1572 - 18.0152)}$$

$$= 0.547 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$b_B = \frac{x_B}{(1 - x_B) M_A} = \frac{0.0104}{(1 - 0.0104) \times 18.0152 \times 10^{-3}} = 0.583 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4.3 在 25 °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, 溶液的总体积 $V/\text{cm}^3 = 1002.935 +$

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

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \left(\frac{\partial V}{\partial b_B} \right)_{T, p, n_A} \left(\frac{\partial b_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A}$$

$$\left(\frac{\partial b_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = 1 \text{ kg}^{-1}$$

$$V_B / \text{cm}^3 = 1 \text{ mol}^{-1} \times [51.832 + 0.2788 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}]$$

$$V_B = [51.832 + 0.2788 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A} = \frac{V - 1 \text{ kg} \cdot b_B V_B}{1000/18.0152}$$

$$= \frac{18.0152}{1000} [1002.935 - 0.1394 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}^2]$$

$$V_A = [18.0681 - 1.0025 \{b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\}^2] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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

4.4 60 °C 时甲醇的饱和蒸气压是 84.4 kPa，乙醇的饱和蒸气压是 47.0 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 °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

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

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。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：根据 Raoult 定律

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

4.6 在 18 °C，气体压力 101.352 kPa 下，1 dm³的水中能溶解 O₂ 0.045 g，能溶解 N₂ 0.02 g。现将 1 dm³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 O₂ 和 N₂，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： $\varphi(\text{O}_2) = 21\%$ ， $\varphi(\text{N}_2) = 79\%$

解：显然问题的关键是求出 O₂ 和 N₂ 的 Henry 常数。

18 °C，气体压力 101.352 kPa 下，O₂ 和 N₂ 的质量摩尔浓度分别为

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

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

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 dm³被 202.65 kPa 空气所饱和了的水溶液中 O₂ 和 N₂ 的质量摩尔浓度分

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

别为

$$\begin{aligned}
 b_2(\text{O}_2) &= \frac{y(\text{O}_2)p_2}{k_{x,\beta}} = b_1(\text{O}_2) \frac{y(\text{O}_2)p_2}{p_1} = 1.406 \times 10^{-3} \frac{0.21 \times 202.65}{101.325} \\
 &= 5.9052 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\
 b_2(\text{N}_2) &= \frac{y(\text{O}_2)p_2}{k_{x,\beta}} = b_1(\text{N}_2) \frac{y(\text{N}_2)p_2}{p_1} = 7.139 \times 10^{-4} \frac{0.79 \times 202.65}{101.325} \\
 &= 1.128 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\
 V &= \frac{nRT}{p} = \frac{(0.5905 + 1.128) \times 10^{-3} \times 8.314 \times 291.15}{101.325 \times 10^3} \\
 &= 41.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 41.1 \text{ cm}^3 \\
 \frac{y(\text{O}_2)}{y(\text{N}_2)} &= \frac{b_2(\text{O}_2)}{b_2(\text{N}_2)} = \frac{5.9052 \times 10^{-4}}{1.128 \times 10^{-3}} = 0.5236 \\
 y(\text{N}_2) &= 0.656, y(\text{O}_2) = 0.343
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 x(\text{HCl}) &= \frac{p(\text{HCl})}{k_{x,x}(\text{HCl})} = p(\text{HCl}) \frac{x_1(\text{HCl})}{p_1(\text{HCl})} = \frac{(101.325 - 10)}{101.325} \times 0.0425 = 0.03831 \\
 \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{HCl}) + n(\text{benzene})} &= x(\text{HCl}) \Rightarrow n(\text{HCl}) = \frac{n(\text{benzene})x(\text{HCl})}{1 - x(\text{HCl})} \\
 m(\text{HCl}) &= n(\text{HCl})M(\text{HCl}) = \frac{x(\text{HCl})}{1 - x(\text{HCl})} \frac{m(\text{benzene})M(\text{HCl})}{M(\text{benzene})} \\
 m(\text{HCl}) &= \frac{0.03831}{1 - 0.03831} \frac{100 \times 36.46}{78.114} = 1.859 \text{ g}
 \end{aligned}$$

4.8 H₂, N₂ 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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

气压，即 40 °C 时的 7.33 kPa。已知 40 °C 时 H₂, N₂ 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 H₂, N₂ 在的质量。

解：假设 (1) H₂, N₂ 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

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

const. p) 。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

溶质 B 的化学势表达式为

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

若溶质服从 Henry 定律，则

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

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

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

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

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

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 $p_A^* = 40 \text{ kPa}$ ，纯 B 的饱和蒸气压 $p_B^* = 120 \text{ kPa}$ 。

(1) 在温度 t 下，于气缸中将组成为 $y^{(A)} = 0.4$ 的 A, B 混合气体恒温暖慢压缩，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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}
 y_A p &= x_A p_A^* ; y_B p = x_B p_B^* \\
 \therefore x_A &= x_B \frac{y_A p_B^*}{y_B p_A^*} = x_B \frac{0.4 \times 120}{0.6 \times 40} = 2x_B \\
 \therefore x_A &= 0.667 ; x_B = 0.333 \\
 \therefore p &= \frac{x_A p_A^*}{y_A} = \frac{2 \times 40}{3 \times 0.4} = 66.7 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

混合物在 100 kPa，温度 t 下开始沸腾，要求

$$\begin{aligned}
 p &= x_A p_A^* + x_B p_B^* \\
 \therefore x_A &= \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{100 - 120}{40 - 120} = 0.25, x_B = 0.75 \\
 y_A &= \frac{x_A p_A^*}{p} = \frac{0.25 \times 40}{100} = 0.1, y_B = 0.9
 \end{aligned}$$

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 ΔG 。

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	$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6(1)$	48.66	123.0	172.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$	12	114.15	219.58

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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^\circ(\text{混合物}) &= y(\text{苯})\Delta_f G_m^\circ(\text{苯}) + y(\text{甲苯})\Delta_f G_m^\circ(\text{甲苯}) + \Delta_{\text{mix}} G \\ \Delta_{\text{mix}} G &= RT \left[y(\text{苯}) \ln y(\text{苯}) + y(\text{甲苯}) \ln y(\text{甲苯}) \right] \\ &= 8.314 \times 298.15 \times [0.3 \ln 0.3 + 0.7 \ln 0.7] \\ &= -1.5142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_f G_m^\circ(\text{混合物}) &= -0.3 \times 123.0 - 0.7 \times 114.15 - 1.5142 \\ &= -118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

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

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 $x_C = 0.4$ 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，

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

新混合物的组成为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

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 ΔG , ΔS 。
- (2) 求原混合物中组分 B 和组分 C 的 ΔG_b , ΔG_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

$$\begin{aligned}\Delta G &= n \left\{ \mu_c^\circ + RT \ln x_c \right\} - n \mu_c^\circ = nRT \ln x_c \\ &= 5 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln 0.4 = -11.36 \text{ kJ} \\ \Delta S &= - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -nR \ln x_c = 38.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

- (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

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

成为

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

对组分 C 同样推导，得到

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

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

4.15 在 25 °C 向 1 kg 溶剂 A (H₂O) 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 ΔG 。

解：理想稀溶液溶质和溶剂的化学势表达式分别为

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln x_A, \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln (b_B/b^\circ) \\ \therefore \Delta G &= n_{A,2}\mu_{A,2} + n_{B,2}\mu_{B,2} - n_{A,1}\mu_{A,1} - n_{B,1}\mu_{B,1} \\ &= \left\{ n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1} + n_{B,2} \ln (b_{B,2}/b^\circ) - n_{B,1} \ln (b_{B,1}/b^\circ) \right\} RT\end{aligned}$$

$$b_{B,1} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}; b_{B,2} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$n_1(A) = \frac{1000}{18.015} = 55.51 \text{ mol}, \quad n_2(A) = 111.02 \text{ mol}$$

$$x_A(1) = \frac{55.01}{55.01+0.4} = 0.9928, \quad x_A(2) = \frac{111.02}{111.02+0.4} = 0.9964$$

将以上数据代入 ΔG 计算式，得

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

4.16 (1) 25 °C 时将 0.568 g 碘溶于 50 cm³ CCl₄ 中，所形成的溶液与 500 cm³ 水一起摇动，平衡后测得水层中含有 0.233 mmol 的碘。计算点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 I₂ 分子形式存在。(2) 若 25 °C I₂ 在水中的浓度是 1.33 mmol·dm⁻³，求碘在 CCl₄ 中的浓度。

解：(1) I₂ 的分子量为 $M(\text{I}_2) = 253.81$ ，因此

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

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

(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 NH₃ 溶于 1 dm³ 三氯甲烷中，此溶液 NH₃ 的蒸气分压为 4.433 kPa，同温度时 0.1 mol NH₃ 溶于 1 dm³ 水中，NH₃ 的蒸气分压为 0.887 kPa。求

NH₃ 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：NH₃ 在水与三氯甲烷中分配达到平衡时

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

而溶质的化学势

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

因此，

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

当溶液中的 NH₃ 和气相中的 NH₃ 达平衡时

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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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 cm³ 水中形成的溶液。

(1) 若用 40 cm³ 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 cm³ 乙醚分为两份，每次用 20 cm³ 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