

3. 12.2 g 苯甲酸(C_6H_5COOH)溶于 100 g 乙醇后, 使乙醇沸点升高 1.20 K。若将 12.2 g 苯甲酸溶于苯中后, 则使苯的沸点升高 1.30 K。计算苯甲酸在两种溶剂中的摩尔质量 (已知 $K_b^{乙醇} = 1.22 K \cdot mol^{-1} \cdot kg$, $K_b^{苯} = 2.57 K \cdot mol^{-1} \cdot kg$), 计算结果说明什么问题?

解:

$$M_B = K_b \frac{W_B}{\Delta T_b W_A}$$

在乙醇中:

$$M_B = K_b \frac{W_B}{\Delta T_b W_A} = 1.22 \times \frac{12.2}{1.20 \times 100} kg \cdot mol^{-1} = 0.124 kg \cdot mol^{-1}$$

在苯中:

$$M_B' = K_b' \frac{W_B}{\Delta T_b' W_A} = 2.57 \times \frac{12.2}{1.30 \times 100} kg \cdot mol^{-1} = 0.241 kg \cdot mol^{-1}$$

从相对原子质量出发计算苯甲酸的摩尔质量是 $122 g \cdot mol^{-1}$, 从计算结果可以看出, 苯甲酸在乙醇中以单分子形式存在, 在苯中则以二聚体形式存在。

4. 求 4.40% 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)的水溶液, 在 300 K 时的渗透压。若该溶液与水用半透膜隔开, 试问在溶液一方需要多高的水柱才能平衡 (溶液的密度为 $1.015 g \cdot cm^{-3}$)。

解:

$$\Pi = \frac{W_B RT}{VM_B} = \frac{\rho_{葡萄糖溶液} W_B RT}{WM_B} = \frac{1.015 \times 10^3 \times 4.40\% \times 8.314 \times 300}{180 \times 10^{-3}} Pa = 619 kPa$$

$$h = \frac{\Pi}{\rho_{水} g} = \frac{619 \times 10^3}{1.00 \times 10^3 \times 9.81} = 63.1 m$$

7. 三氯甲烷(A)和丙酮(B)的混合物, 若液相的组成为 $x_B = 0.713$, 则在 301.30 K 时的总蒸气压为 29.38 kPa; 蒸气中的丙酮的摩尔分数 $x_B^g = 0.818$; 在该温度时, 纯三氯甲烷的蒸气压为 29.59 kPa。试计算: (1) 混合物中三氯甲烷的活度; (2) 三氯甲烷的活度系数。

解:

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{px_A}{p_A^*} = \frac{p(1 - x_B^g)}{p_A^*} = \frac{29.38 \times (1 - 0.818)}{29.59} = 0.181$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{a_A}{1 - x_B} = \frac{0.181}{1 - 0.713} = 0.631$$

10. 从血浆产生胃液, 要求 H^+ 从 pH = 7 的血液中迁移到 pH = 1 的环境中, 求在 310 K 为反抗浓度梯度, 迁移 1 mol H^+ 所需的最小功是多少?

解: $\Delta G = -W = n\Delta\mu = nRT \ln \frac{m_2}{m_1} \approx nRT \ln \frac{c_2}{c_1} = 1 \times 8.314 \times 310 \times \ln \frac{1 \times 10^{-1}}{1 \times 10^{-7}} = 35.6 kJ$

注意: ΔG 和 $\Delta\mu$ 所代表的物理意义不同, 量纲不同, 书上相关公式书写不够严谨!

11. 计算下列各溶液的离子强度：(1) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl；(2) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 ；
(3) $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 LaCl_3 。

解：溶液较稀时，各组分的质量摩尔浓度和体积摩尔浓度数值近似相等，
根据离子强度 I 的定义式：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

$$(1) I = 1/2 \times (0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) I = 1/2 \times (0.025 \times 2^2 + 0.025 \times 2^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(3) I = 1/2 \times (0.075 \times 1^2 + 0.025 \times 3^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

13. (1) 已知 HCl 的平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.768$ ，计算 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 水溶液的 $a(\text{HCl})$ 和 a_{\pm} ；(2) 已知 H_2SO_4 的平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.210$ ，计算 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液的 $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 a_{\pm} 。

解：(1) $m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = (0.2 \times 0.2)^{\frac{1}{2}} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.768 \times 0.2 = 0.154$$

$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu} = 0.154^2 = 0.0236$$

(2) $m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = (0.4^2 \times 0.2)^{\frac{1}{3}} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.317 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.210 \times 0.317 = 0.0667$$

$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu} = 0.0667^3 = 0.000296$$

14. 一组聚异丁烯在苯中的浓度及 298 K 时的渗透压数据如下：

浓度 $c/(\text{g} \cdot 100 \text{ cm}^{-3})$	0.50	1.00	1.50	2.00
渗透压 $\Pi/\text{cm 液柱}$	1.03	2.10	3.22	4.39

已知以上溶液密度为 $880 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，求聚异丁烯的摩尔质量。

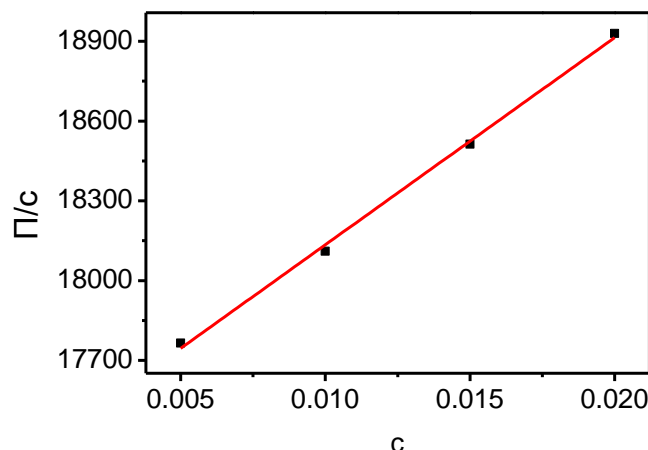
解：根据大分子溶液的渗透压公式计算

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + A_2 c$$

根据题中数据，有：

$c (\text{g} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Pi (\text{cm 液柱})$	$\Pi (\text{Pa})$	$\Pi/c (\text{Pa} \cdot \text{cm} \cdot \text{g}^{-1})$
0.005	1.03	88.8272	17765.44
0.01	2.1	181.104	18110.4
0.015	3.22	277.6928	18512.85333
0.02	4.39	378.5936	18929.68

根据以上计算结果，作 Π/c - c 图：



即： $\Pi/c = 77903c + 17356$, $R^2 = 0.9973$

令 $c \rightarrow 0$, 则 $\Pi/c = 17356$, 即 $RT/M = 17356$ (单位: $\text{Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{g}^{-1}$)

带入 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$

求得： $M = 1.43 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 143 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

15. 在 298 K 时，半透膜一边是浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的大分子电解质 RCl，但 R^+ 不能透过半透膜，另一边是浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液。计算膜两边平衡后各种离子的浓度和溶液的渗透压。

解：根据 Donnan 平衡：

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} = \frac{0.5^2}{0.1 + 2 \times 0.5} = 0.227 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

左 (RCl 侧)： $c(\text{Cl}^-) = 0.1 + 0.227 = 0.327 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}^+) = 0.227 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

右 (NaCl 侧)： $c(\text{Cl}^-) = 0.5 - 0.227 = 0.273 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Na}^+) = 0.273 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$\Pi = 2c_1 \left(\frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2} \right) RT = 270 \text{ kPa}$$

17. 指出下列平衡体系的组分数、自由度各是多少。

(1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{g})$ 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$;

(2) 若在上述体系中额外再加入少量的 $\text{NH}_3(\text{g})$;

(3) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 平衡;

(4) $\text{C}(\text{s})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ 在 1273 K 时达平衡。

解：(1) 组分数 $K = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$, 自由度 $f = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$;

(2) 组分数 $K = S - R = 3 - 1 = 2$, 自由度 $f = K - \Phi + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$;

(3) 组分数 $K = S - R = 3 - 1 = 2$, 自由度 $f = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$;

(4) 组分数 $K = S - R - R' = 4 - 2 - 0 = 2$, 自由度 $f^* = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ 。

注意：(4) 中包含两个独立化学反应，没有浓度限制条件 (给定温度是平衡条件)。

19. p^θ 下水的沸点是 373 K, 在该温度时水的蒸发热是 $40.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求: (1) 348 K 时水的蒸气压; (2) 设在某高山上, 大气压力为 79.95 kPa, 计算此时水的沸点是多少?
解:

(1) 根据 Clapeyron 方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1 \times 10^5}{p_1} = \frac{40.67 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{348} - \frac{1}{373} \right)$$

解得: $p_1 = 38.98 \text{ kPa}$

(2)

$$\ln \frac{1 \times 10^5}{79.95 \times 10^3} = \frac{40.67 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373} \right)$$

解得: $T_1 = 366.7 \text{ K}$

21. 滑冰鞋下面的冰刀与冰接触处的长度为 7.62 cm, 宽度为 0.00245 cm。(1) 若滑冰人体重为 60 kg, 试问单脚着冰时施加于冰上的压力为若干? (2) 在该压力下, 冰的熔点是多少? 已知冰的摩尔熔化热 $\Delta H_m = 6009.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 熔点 $T_f = 273.16 \text{ K}$, 冰的密度为 $0.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 水的密度为 $1.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

解: (1)

$$p = \frac{F}{S} = \frac{60 \times 9.8}{0.00245 \times 10^{-2} \times 7.62 \times 10^{-2}} \text{ Pa} = 3.15 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2)

$$\Delta V_m = \left(\frac{0.018}{1000} - \frac{0.018}{920} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1.565 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据 Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \rightarrow dp = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} d \ln T$$

两边积分得

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

带入 $T_1 = 273.16 \text{ K}$, $p_1 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_2 = 3.15 \times 10^5 \text{ Pa}$, $\Delta V_m = -1.565 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,
解得: $T_2 = 251.7 \text{ K}$