

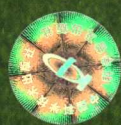


全国高校素质教育教材研究编审委员会审定

环境化学 计算题解

HUANJIING HUAXUE JISUAN TIJIE

杨季冬 主 编



科学普及出版社

全国高校素质教育教材研究编审委员会审定

环境化学计算题解

杨季冬 主 编

科学普及出版社
· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

环境化学计算题解/杨季冬 主编, —北京: 科学普及出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-110-06666-9

I. 环…

II. 杨…

III. 环境化学—高等学校—解题

IV. X13-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 124563 号

自 2006 年 4 月起本社图书封面均贴有防伪标志, 未贴防伪标志的为盗版图书。

环境化学计算题解

杨季冬 主 编

责任编辑: 周晓慧 许 慧 高立波

责任印制: 王 沛

封面设计: 张骥年

出版发行: 科学普及出版社

社 址: 北京市海淀区中关村南大街 16 号 邮编: 100081

电 话: 010-62103210 传真: 010-62183872

排 版: 科士洁文印中心

印 刷: 沧县第二印刷厂

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 17

字 数: 400 千字

版 次: 2007 年 8 月第 1 版

印 次: 2007 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-110-06666-9/X · 24

定 价: 30.80 元

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 请将本书寄回编委会由我们负责为您调换

地址: 北京市海淀区交大东路 62 号西楼 208 室 100044

内 容 简 介

《环境化学计算题解》是“环境化学”课程的教学参考书，选编相关计算题按教材顺序编排，分为环境污染物、四大平衡计算基础、大气环境污染化学、水体环境污染化学、土壤环境污染化学、污染物在生物体内的效应、环境污染物的处置、典型环境问题的计算共八章，每章又分为学习提要、思考题解答、习题详解和练习与答案等四节。结合章节学习内容，联系难题分析，加上补充练习巩固。适于环境科学类专业和化学专业的相关课程教师的教学参考及学生的学习指导，也适合报考环境科学等相关专业的研究生作为复习环境化学知识的参考用书。

本书也可供从事环境科学研究工作的研究员、教师、研究生和有关人员参考。

《环境化学计算题解》

参编人员名单

主 编 杨季冬

副主编 吴兴发

编 委 胡武洪 徐建华 封享华 刘 艳
方卢秋 张福兰 丁世敏 张淑琼

序 言

环境化学是研究有害化学物质在环境中存在、特性、行为和效应及其控制的化学原理和方法的科学，它是环境科学的基础和核心。众所周知，环境问题已经成为令人关注的热点问题之首，环境科学知识已经成为现代社会公民必备的科学素养，所以，无论是学习、研究化学，或从事与化学有关职业的人都应当具备一定的环境化学知识。

“环境化学”课程是环境科学专业学生的主干基础课，也是化学化工专业的选修课程。它是继无机化学、有机化学、分析化学、物理化学之后开设的综合应用课程。除了需要应用“四大基础化学”的原理、方法和手段之外，还要补充一定的数学、物理、生物、农业、物候和医学等相关学科知识，特别是数理分析和计算，是需要深厚的功底的。加上这门课程诞生时间较短，远不如“四大基础化学”课那样成熟和系统，讲授起来决不轻松。讲得好会使学生感到实用有趣，启发他们解决实际问题的思维；讲得不好会使学生云里雾里、不知所措。杨季冬教授作为国家级优秀教师、长江师范学院教学名师，在讲授这门课程中，不但学识渊博，而且授课有道，深受学生的欢迎。

在长期讲授“环境化学”课的基础上，杨季冬教授和吴兴发副教授深感数理计算在该课程中的重要性。他们总结了自身的教学积累，并反复研究、比较了国内外“环境化学”教材，编成了这本《环境化学计算题解》。

《环境化学计算题解》是“环境化学”课程的重要参考书。书中选编的相关计算题是按教材的顺序来编排的。全书分为8章，每一章又分为：学习提要、思考题解答、习题详解和练习与答案等，所以非常适合环境科学专业和化学专业的相关教师的教学参考，也是这些专业的学生的理想的学习指导书，并适合报考环境科学专业的研究生作为环境化学的参考书。

《环境化学计算题解》也是杨季冬教授和吴兴发副教授自承担重庆市教委课题“环境化学计算体系研究”任务后，经过两年多的时间的重要研究成果之一，这一研究成果对环境化学教学是很有启发意义的，对高等院校环境科学专业的师生也是极为有益的贡献。

作为同行和诤友，我向他们深表祝贺！在该书的编著中，长江师范学院化学及环境科学系的同仁们也付出了辛勤的劳动，也代为表示谢忱。本书的出版还得到了重庆市教委科技处和“全国高校素质教育教材研究编审委员会学术专著与高校教材出版基金”的支持、资助，也一并致以深深的谢意。

在本书即将出版之际，受杨季冬教授和吴兴发副教授之邀，写了如上的话语，是为序。

张庆云

2007年3月于涪陵江东寓所

前 言

环境化学是环境科学中的基础和核心。对于环境科学专业作为主干基础课,尤其需要结合应用解决实际问题;对于化学化工专业则是继完成专业基础课后的综合运用课程。环境化学是一门综合性很强的学科,包含着丰富的理论知识和实用技能,近年来是发展较快和研究最热的应用化学学科之一。教师和学生在这门课的教与学的过程中有一定的难度,但确能提高分析解决实际问题的能力,尤其是通过计算来加深理解和巩固学习内容,也是环境化学课程的特征。我们在接受了重庆市教委下达的科研课题“环境化学计算体系研究”之后,结合我们多年讲授“环境化学”课程的实践,编写了这本教学参考书,以突出环境化学计算,以供环境科学专业和化学化工专业的师生在教学中参考。

本书以戴树桂先生的《环境化学》为主要教材,采纳国内众多的环境化学教材版本之所长,参考了何遂源先生所编的《环境化学》教材和《环境化学计算》教参,在此特别致谢。编写顺序以化学四大平衡基础理论和污染物质的理化参数计算为基础,具体的板块确定为:一、环境污染物;二、四大平衡计算基础;三、大气环境污染化学;四、水环境污染化学;五、土壤环境污染化学;六、污染物质在生物体内的效应;七、污染物的处置;八、典型环境问题的计算共八章,其中涉及相当多的数、理、化、生的理论和计算题,藉以习题计算和思考来巩固加深理论知识的理解。尤以增加第二章强调基础知识的应用;第七章涉及实际问题的处置;第八章意在启发对环境问题的思考。在具体编排体系上,每章由四个部分构成:(1)学习提要;(2)思考题解答;(3)习题详解;(4)练习与答案。愿以此强化训练拓展学生的思维,逐步养成解决实际问题的能力。

为编写本书,涪陵师范学院化学系的同志们做了大量的工作,并在环境化学教学中不断运用修正,最后由杨季冬同志编审成稿。吴兴发、胡武洪、丁世敏、方卢秋、张福兰、张淑琼、徐建华、封享华、刘艳等教师及张书然、杨琼、周尚、胡友碧等同学为此做了许多工作,西南师范大学的刘绍璞、刘忠芳、周光明、彭敬东、李念兵、罗红群等老师为本书的编写提供了有益的帮助,重庆市教委科技处给予我们莫大的资助,借此谨表谢意。

编 者

2006年12月

目 录

第一章 环境污染物	1
1.1 学习提要	1
1.2 思考题解答	2
1.3 习题详解	3
1.4 练习与答案	16
第二章 四大平衡计算基础	19
2.1 学习提要	19
2.2 思考题解答	24
2.3 习题详解	25
2.4 练习与答案	45
第三章 大气环境污染化学	50
3.1 学习提要	50
3.2 思考题解答	52
3.3 习题详解	58
3.4 练习与答案	68
第四章 水环境污染化学	74
4.1 学习提要	74
4.2 思考题解答	87
4.3 习题详解	90
4.4 练习与答案	107
第五章 土壤环境污染化学	112
5.1 学习提要	112
5.2 思考题解答	115
5.3 习题详解	118
5.4 练习与答案	123
第六章 污染物质在生物体内的效应	125
6.1 学习提要	125
6.2 思考题解答	146

6.3 习题详解	150
6.4 练习与答案	159
第七章 污染物的处置	162
7.1 学习提要	162
7.2 思考题解答	174
7.3 习题详解	175
7.4 练习与答案	182
第八章 典型环境问题的计算	185
8.1 学习提要	185
8.2 思考题解答	212
8.3 习题详解	217
8.4 练习与答案	230
附 录	232
参考文献	261

第一章 环境污染物

1.1 学习提要

1.1.1 环境污染物定义和分类

环境污染物 (environmental pollutant): 能改变环境的正常组成和性质, 使环境发生不利于人类生存的变化的外来物质。

环境污染物分类: ①按环境要素分为, 大气污染物、水体污染物和土壤污染物等; ②按污染物形态分为, 气体污染物、液体污染物和固体污染物等; ③按其来源分为, 工业污染物、农业污染物、交通污染物和生活污染物等; ④按其性质分为, 化学污染物、物理污染物和生物污染物等。我们所关注的化学污染物又可分为无机污染物和有机污染物。

1.1.2 无机污染物

无机污染物 (inorganic pollutant) 包括, Pb、Cd、Cr、Hg、Mn、As 等重金属 (或类金属) 和卤素、臭氧、N、S、P 等非金属元素, 无机酸、碱、盐等化合物以及放射性核素 (如 ^3H 、 ^{32}P 、 ^{90}Sr 、 ^{131}I 、 ^{144}Ce 、 ^{232}Th 、 ^{238}U 等)。

1.1.3 有机污染物

有机污染物 (organic pollutant) 包括, 碳氢化合物 (烃类)、金属有机化合物、含氧有机化合物、有机氮化合物、有机卤化物、有机硫化合物、有机磷化合物等。

1.1.4 污染物的理化参数

污染物的理化参数 (property parameter) 大体分为三类: 物理参数 (熔点、沸点、密度、黏度、粒径形态、挥发性、升华性、蒸气压、扩散系数、表面张力、吸附性、凝聚性、渗透性、波谱特性等), 化学参数 (水溶性、脂溶性、腐蚀性、可燃性、热稳定性、酸碱性、氧化还原性、化合价态、离解常数、焐变、焓变、自由能等), 生化参数 (生化耗氧性、环境破坏性、生物浓缩因子、滞留时间、半衰期、致癌、致畸和致突变性、生物毒性等)。

1.1.5 污染物的环境效应

1. 环境物理效应 (physical effect of environment): 在环境因素影响下, 由物理作用所导致环境系统的结构和功能发生的变化。

2. 环境化学效应 (chemical effect of environment): 在环境因素影响下, 由物质之间发生化学反应所导致环境系统的结构和功能发生的变化。

3. 环境生物效应 (biologic effect of environment): 在环境因素影响下, 由生态系统变异所导致环境系统的结构和功能发生的变化。

1.1.6 污染物的迁移和转化

1. 污染物的迁移 (transference of chemical pollutant): 污染物在环境中所发生的空间位移过程 (包括聚集、扩散和消失过程)。

2. 污染物的转化 (translation of chemical pollutant): 污染物在环境中发生物质价态和形态的改变过程 (通过物理、化学和生物的作用)。

1.2 思考题解答

1. 什么是地球环境? 什么是环境要素?

答: 以地球生命系统为中心, 所有周围的客观事物的总和即为地球环境。地球环境包括大气圈的一部分, 岩石圈的一部分, 整个水圈和生物圈等所有涉及生命的地方, 整个地球环境即为生命的舞台。环境要素是组成环境的结构单元, 包括水、大气、岩石、土壤、生物和太阳能等要素。当污染物质侵袭环境使其改变结构、组成和性能, 不利于人类的生存和发展时就产生了环境问题, 最主要的环境变化要素是水、大气和土壤。

2. 由自然因素和人为因素引发的环境问题各有哪些特点?

答: 自然运动所引发的自然灾害如火山、地震、海啸、泥石流等是原生环境问题; 人为活动所引发的环境污染、资源枯竭、生态破坏、人口剧增等是次生环境问题。原生环境问题多为突发性, 时间短暂, 而次生环境多为渐进性, 时间持久。且人为活动会引发和推进自然变化, 如某些洪涝和瘟疫是可以找到最初的人为动因的。

3. 环境污染物有哪些类别? 主要的化学污染有哪些?

答: 从污染所在的环境要素可分为大气污染物、水体污染物、土壤污染物等; 按形态可分为气体污染物、液体污染物和固体污染物; 按其性质可分为化学污染物、物理污染物和生物污染物。

化学污染物一般有: ①元素类; ②无机物; ③烃类; ④金属有机物; ⑤含氧有机物; ⑥有机氮; ⑦有机卤化物; ⑧有机硫; ⑨有机磷。

4. 举例简述污染物在环境各圈的迁移转化过程。

答: 以汞为例, 在底泥中汞能以单质、低汞和高汞共存, 同时在细菌作用下达到平衡; 与此同时, 在有烃存在的条件下, 经细菌作用便生成甲基汞或二甲基汞; 有机汞生成则增大了汞的溶解性, 有机汞进入水体后, 可随水体运动迁移, 也可通过食物链在生物种间传递; 二甲基汞可升华进入大气, 随之可分解成金属汞和烃类。总之, 污染物在环境各圈层中有条件地进行着迁移和转化。

5. 环境化学研究什么? 其主要的研究方法有哪些?

答: 环境化学是环境科学的核心和基础学科。它是研究化学污染物质的环境行为, 即起因、变化、归宿和对环境的作用, 其主要研究内容有分析监测、污染机理和污染防治等。在环境化学研究中, 主要以化学方法为主, 但由于环境污染物质和事件的多元变化、形态各异、含量痕迹、系统开发, 非平衡态和作用复杂等情形, 所以研究方法常采用: ①实时现场监控的研究; ②多种理化、生物和计算机等现代化手段联用的研究; ③数理模型加模拟实验的研究。

1.3 习题详解

1. 将下列生物中常见元素的质量组成百分数换算成原子组成百分数。

O, 53%; C, 39%; H, 6.6%; N, 0.5%; Ca, 0.4%; K, 0.2%; Si, 0.1%; P, 0.1%; Mg, 0.1%; S, 0.07%。

解: 以各元素的质量组成百分数数值除以各元素的相对原子质量, 得到:

O, 3.3127; C, 3.2470; H, 6.5483; N, 0.0357; Ca, 0.0100; K, 0.0051; Si, 0.0036; P, 0.0032; Mg, 0.0041; S, 0.0022。

其相对原子质量数值的总和: 13.1719

∴ 各元素的原子组成百分数为:

O, 25.15%; C, 24.65%; H, 49.71%; N, 0.27%; Ca, 0.08%; K, 0.04%; Si, 0.03%; P, 0.02%; Mg, 0.03%; S, 0.02%。

2. CCl_2F_2 的正常沸点 $T_b = 243.4\text{K}$, 摩尔蒸发热 $\Delta H_v = 19.97\text{kJ/mol}$, 求其在大气臭氧层 (假定其温度为 233.0K) 内的蒸气压。已知随温度变化的关系式为 $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$, 并假定 ΔH_v 值不随温度变化。

解: 由 Clausius - Clapeyron 方程 $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$ 积分得到:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入已知条件: $T_1 = 243.4\text{K}$, $P_1 = 1.013 \times 10^5\text{Pa}$, $T_2 = 233.0\text{K}$, 求 P_2 。

$$\lg \frac{P_2}{1.013 \times 10^5} = \frac{19970}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{233.0 - 243.4}{243.4 \times 233.0} \right)$$

$$\lg P_2 = \lg 1.013 \times 10^5 = 5.0056 - 0.1913 = 4.8143$$

$$P_2 = 65.2 \text{ (kPa)}$$

3. CH_3SH 在 $t_1 = -34.8^\circ\text{C}$ 时的蒸气压 $P_1 = 13.33\text{kPa}$, $t_2 = -7.9^\circ\text{C}$ 时的 $P_2 = 53.32\text{kPa}$ 。求它的正常沸点 T_b 值。

解: 由 Clausius - Clapeyron 方程的积分式:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入已知条件: $T_1 = 273 + t_1 = 273 - 34.8 = 238.2\text{K}$, $P_1 = 13.33 \text{ (kPa)}$

$T_2 = 273 + t_2 = 273 - 7.9 = 265.1\text{K}$, $P_2 = 53.32 \text{ (kPa)}$

$$\Delta H_v = 2.303R \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \lg \frac{P_2}{P_1} = 2.303 \times 8.314 \times \frac{238.2 \times 265.1}{265.1 - 238.2} \times \lg \frac{53.32}{13.33}$$

$$= 27057 \text{ (J/mol)} = 27.06 \text{ (kJ/mol)}$$

然后再代入标准大气压: $P = 101.3 \text{ kPa}$, 求 T_b 。

$$\lg \frac{P}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\lg \frac{101.3}{13.33} = \frac{27057}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{238.2} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\therefore T_b = 279.7 \text{ K}, t_b = 6.7^\circ \text{C}$$

4. 已知蒸气压的经验计算公式为 $P = 133.3 \times 10^{(A-B/T)}$ (Pa), 式中 A 、 B 是由化合物本身性质决定的常数, 查文献得到氯仿的 $A = 7.70$, $B = 1633$ (K), 求温度为 25°C 时氯仿的饱和蒸气压。

解: 当 $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$ 时, 代入经验公式计算:

$$P = 133.3 \times 10^{(A-B/T)} = 133.3 \times 10^{(7.70 - 1633/298)} = 133.3 \times 10^{-2.22} \\ = 22122.3 \text{ (Pa)} \approx 22 \text{ (kPa)}$$

5. ClF_3 的蒸气压数据如下, 求其蒸发热 ΔH_v 。

t ($^\circ \text{C}$)	P (Pa)	t ($^\circ \text{C}$)	P (Pa)
-46.97	3873.7	-33.14	9905.5
-41.51	5706.6	-30.751	1521.1
-35.59	8476.5	-27.171	4351.1

解: 将式 Clausius - Clapeyron 方程改写为

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_v}{R}$$

以 $\ln P$ 对 $1/T$ 标绘或作线性回归, 则所得直线斜率为 $-\frac{\Delta H_v}{R}$ 。先将题给蒸气压数据

转换为 $\frac{1}{T} - \ln P$ 数据关系:

$1/T$ ($\times 10^{-3}/\text{K}$)	$\ln P$ (-)	$1/T$ ($\times 10^{-3}/\text{K}$)	$\ln P$ (-)
4.421	8.262	4.166	9.201
4.317	8.649	4.125	9.352
4.209	9.045	4.065	9.572

使用计算器将以上数据作线性回归, 得直线斜率

$$-\frac{\Delta H_v}{R} = -3.682 \times 10^3$$

$$\text{则} \quad \Delta H_v = [(3.682 \times 10^3) \times 8.314] \times 10^{-3} \\ = 30.61 \text{ (kJ/mol)}$$

6. 氧硫化碳 (OCS) 的蒸气压表达式为

$$\lg P = \frac{-1318.260}{T} + 12.27789 - (1.4778 \times 10^{-2}) T + (1.8838 \times 10^{-5}) T^2$$

求该化合物在 200.0K 时的蒸气压和蒸发热。

解：将 $T=200.0\text{K}$ 代入蒸气压表达式得

$$\begin{aligned}\lg P &= \frac{-1318.260}{200.0} + 12.27789 - (1.4778 \times 10^{-2}) \times 200.0 + (1.8838 \times 10^{-5}) \times (200.0)^2 \\ &= 3.485\end{aligned}$$

$$P = 3055 \text{ (Pa)}$$

将蒸气压表达式对温度求导，可得

$$\frac{d \lg P}{dT} = \frac{1318.260}{T^2} - (1.4778 \times 10^{-2}) + 2 \times (1.8838 \times 10^{-5}) T$$

将 $T=200.0$ 代入得

$$\frac{d \lg P}{dT} = 0.0257 \text{ K}^{-1}$$

将 Clausius - Clapeyron 方程改写为

$$\Delta H_v = 2.303RT^2 \frac{d \lg P}{dT}$$

代入已知数据得

$$\begin{aligned}\Delta H_v &= [2.303 \times 8.314 \times (200.0)^2 \times 0.0257] \times 10^{-3} \\ &= 19.68 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

7. CHClF_2 的蒸发热 $\Delta H_v = R(4271 - 7.96T)$ ，且在 $T_1 = 300\text{K}$ 时蒸气压 $P_1 = 10.86 \times (1.013 \times 10^5) \text{ Pa}$ ，导出其蒸气压的计算公式。

解：将题给 ΔH_v 表达式代入 Clausius - Clapeyron equation，可得

$$d \lg P = \left(\frac{4271}{T^2} - \frac{7.96}{T} \right) dT$$

对两边积分

$$\begin{aligned}\int_{P_1}^P d \ln P &= \int_{T_1}^T \left(\frac{4271}{T^2} - \frac{7.96}{T} \right) dT \\ \ln P &= 4271 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) - 7.96 \ln \frac{T}{300} + \ln(10.81 \times 1.013 \times 10^5) \\ &= 73.55 - \frac{4271}{T} - 7.96 \ln T\end{aligned}$$

此即为 CHClF_2 的蒸气压计算公式。

8. 估算标准气压和 20°C 条件下 SO_2 在大气中的扩散系数。

解：按 Gilliland 方程解题。对于 SO_2 ， $M_A = 64$ ， $\tilde{V}_A = 40.4$ ；对于空气 $M_B = 28.9$ ，

$\tilde{V}_B = 29.9$ ，将这些数值和已知的温度、压力值代入公式：

$$\begin{aligned}D_{AB} &= 0.01477 \frac{T^{3/2}}{(\tilde{V}_A^{1/3} + \tilde{V}_B^{1/3})^2 P} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \\ &= 0.01477 \frac{293^{3/2}}{[(40.4)^{1/3} + (29.9)^{1/3}]^2 \times 1} \times \left(\frac{1}{64} + \frac{1}{28.9} \right)^{1/2}\end{aligned}$$

$$=0.119 \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

9. 估算 SO_2 于 20°C 水中的扩散系数。

解：按 Wilke 方程解题。已知水分子量 $M_B = 18$ ，水在 20°C 时的黏度 $\mu_B = 0.01 \text{ g/(cm} \cdot \text{s)}$ ， SO_2 的摩尔体积为 $40.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ， $T = 293$ ，将这些数值代入公式：

$$D'_{AB} = 1.19 \times 10^{-9} \times \frac{M_B^{1/2} T}{\mu_B \tilde{V}_A^{0.6}} = 1.19 \times 10^{-9} \times \frac{18^{1/2} \times 293}{0.01 \times 40.4^{0.6}} = 1.61 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

与上例结果比较可知， SO_2 在大气中的扩散系数是在水中的扩散系数的 7391 倍。

10. 根据 9 题中所得 SO_2 的水中扩散系数值，推算 CO_2 在 20°C 水中的扩散系数。

解：由 Wilke 方程可推得

$$D'_{\text{CO}_2} = D'_{\text{SO}_2} \times \left[\frac{\tilde{V}_{\text{SO}_2}}{\tilde{V}_{\text{CO}_2}} \right]^{0.6}$$

将 $\tilde{V}_{\text{SO}_2} = 40.4$ ， $\tilde{V}_{\text{CO}_2} = 34.0$ 和 9 题所得结果代入此式得

$$D'_{\text{CO}_2} = 1.61 \times 10^{-5} \left(\frac{40.4}{34.0} \right)^{0.6} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

11. 已知 KCl 在 25°C 水中的扩散系数 $D_{25} = 1.994 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ ，求其在 4°C 水中的扩散系数。

解：由 Wilke 方程可推得

$$D_4 = D_{25} \times \frac{\mu_{25}}{\mu_4} \times \frac{T_4}{T_{25}}$$

代入已知数值可得

$$D_4 = 1.994 \times 10^{-5} \times \frac{0.008904}{0.01567} \times \frac{277}{298} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

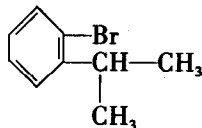
12. 已知气体黏度计算公式 $\mu = \frac{T^{1.5}}{mT + b} \times 10^{-6} \text{ (g/cm} \cdot \text{s)}$ ，其中 T 为绝对温度， m 和 b 为常数。又已知 CO_2 的 m 和 b 值分别为 0.065 和 14.7，求 CO_2 在 0°C 时的黏度。

解：将 $m = 0.065$ ， $b = 14.7$ ， $T = 273\text{K}$ 代入公式计算：

$$\mu_{\text{CO}_2} = \frac{T^{1.5}}{mT + b} \times 10^{-6} = \frac{273^{1.5}}{0.065 \times 273 + 14.7} \times 10^{-6} = 1.39 \times 10^{-4} \text{ (g/cm} \cdot \text{s)}$$

13. 估算邻溴异丙基苯 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$) 在 25°C 水中的溶解度值。

解：化合物的结构式为



按经验公式 $-\lg S = X + \sum Y_i m_i + \sum Z_i n_i \text{ [g/g (H}_2\text{O)]}$ 计算，

式中 X ， Y ， Z ，值可从 Table1 中查得。

(1) 基本类型是芳烃，从 Table1 中查得 $X = 0.50$

(2) 由分子中原子给出的贡献为：

$$9C = 9 \times 0.25 = 2.25, 11H = 11 \times 0.125 = 1.375$$

芳烃上的 $Br = 0.795$, 则 $\sum Y_i m_i = 4.42$

(3) 由分子结构给出的贡献为:

烷基链分枝 = -0.10 , 即 $\sum Z_i n_i = -0.10$

(4) 将以上数据代入经验公式计算:

$$-\lg S = 0.50 + 4.42 + (-0.10) = 4.82$$

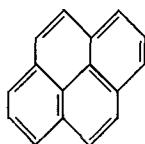
$$S = 1.51 \times 10^{-5} \text{ [g/g (H}_2\text{O)] 或 } 15.1 \text{ (mg/L)}$$

Table1 水中溶解度经验计算公式中的参数

化合物类型	X 值	原子种类及位置	Y 值	结构单元	Z 值
芳烃	0.50	C	0.25	$-\text{C}=\text{C}-$	-0.35
卤代不饱和脂肪烃	0.50	H	0.125	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-$	-0.55
含氟卤代饱和脂肪烃	0.50	F 芳烃碳, 不饱和碳	0.19	$-\text{C}=\text{C}-$	-1.05
		F 饱和碳	0.28		
非氟卤代饱和脂肪烃	0.90	Cl 芳烃碳, 不饱和碳	0.675	$-\text{CHX}$	-0.30
		Cl 饱和碳	0.375	$-\text{CH}_2\text{X}$	
含氟无氢多卤代饱和脂肪烃	1.25	Br 芳烃碳, 不饱和碳	0.795	$-\text{CHX}-$	-0.10
		Br 饱和碳	0.495		
非氟无氢多卤代饱和脂肪烃	0.90	I 芳烃碳, 不饱和碳	1.125	$-\text{CC}_3$	-0.10
		I 饱和碳	0.825	$-\text{CC}_2\text{R}$	
脂肪烃	1.50				
脂环烃	-0.35				

14. 估算芘 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) 在 25°C 水中的溶解度。已知其 $T_m = 150^\circ\text{C}$ 。

解: 化合物的结构式为



按经验公式 $-\lg S = X + \sum Y_i m_i + \sum Z_i n_i + 0.0095 (T_m - 25) \text{ [g/g (H}_2\text{O)]}$ 计算,

(1) 分子属芳烃, 从 Table1 中查得 $X = 0.50$

(2) 由分子中原子给出的贡献为:

$$16C = 16 \times 0.25 = 4.00, 10H = 10 \times 0.125 = 1.25, \text{ 则 } \sum Y_i m_i = 5.25$$

(3) 分子中无特别结构单元, 则 $\sum Z_i n_i = 0$

(4) 将以上数据代入经验公式计算:

$$-\lg S = X + \sum Y_i m_i + \sum Z_i n_i + 0.0095 (T_m - 25)$$

$$-\lg S = 0.50 + 5.25 + 0 + 0.0095 (150 - 25) = 6.94$$

$$\therefore S = 1.15 \times 10^{-7} \text{ [g/g (H}_2\text{O)] 或 } 0.115 \text{ (mg/L)}$$

15. 根据热力学数据估算 NH_3 在 25°C 时的亨利常数。已知热力学数据:

化合态	$\Delta_r H_m^\ominus$ (kJ/mol)	$S_m^\ominus$ (J/molK)
NH_3 (g)	-46.11	192.3
NH_3 (aq)	-80.76	109.9

解：对于溶解过程： $\text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(aq)}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (-80.76) - (-46.11) = -34.65 \text{ (kJ/mol)}$$

* 以热力学方法求得亨利常数是无限纲的标准亨利常数 ($K_H^\ominus$)；量纲中包含帕斯卡 (Pa) 单位的称实验亨利常数 (K_H)。

$$\Delta_r S_m^\ominus = 109.0 - 192.3 = -82.4 \text{ [kJ/(mol} \cdot \text{K)]}$$

$$T\Delta_r S_m^\ominus = 298 \times (-82.4) \times 10^{-3} = -24.6 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= (-34.65) - (-24.6) \\ &= -10.05 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{由此可得} \quad \ln K_H^\ominus &= \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \\ &= \frac{-10.05 \times 10^3}{8.314 \times 298} \\ &= 4.056 \end{aligned}$$

$$K_H^\ominus = 57.7$$

在此， $K_H^\ominus$ 是无限纲的标准亨利常数。将其转为实验亨利常数 K_H 为：

$$\begin{aligned} K_H &= K_H^\ominus / 1.013 \times 10^5 \\ &= 57.7 / 1.013 \times 10^5 \\ &= 5.70 \times 10^{-4} \text{ [mol/(L} \cdot \text{Pa)]} \end{aligned}$$

16. 用热力学方法计算甲酸在 25℃ 时的亨利常数。已知有关反应的热力学数据为：



解：将题中给出的三反应式相加得



由此可计算标准亨利常数

$$\begin{aligned} K_H^\ominus &= \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left[\frac{-(-20.28 \times 10^3)}{8.314 \times 298}\right] \\ K_H^\ominus &= 3.6 \times 10^3 \end{aligned}$$

转为实验亨利常数

$$\begin{aligned} K_H &= \frac{K_H^\ominus}{1.013 \times 10^5} \\ &= 3.6 \times 10^{-2} \text{ [mol/(L} \cdot \text{Pa)]} \end{aligned}$$

17. 按下列 30℃ 时的平衡数据，求算 SO_2 在该温度下的亨利常数。