

### 第3章 多组分系统的热力学, 逸度和活度

#### 习题解答

1. 25°C, 101325 Pa 时 NaCl (B)溶于 1 kg H<sub>2</sub>O(A)中所成溶液的V与  $n_B$  的关系为:  $V = [1001.38 + 16.6253(n_B / \text{mol}) + 1.7738(n_B / \text{mol})^{3/2} + 0.1194(n_B / \text{mol})^2] \text{cm}^3$ 。(1) 求 H<sub>2</sub>O 和 NaCl 的偏摩尔体积与  $n_B$  的关系; (2) 求  $n_B = 0.5 \text{mol}$  时 H<sub>2</sub>O 和 NaCl 的偏摩尔体积; (3) 求无限稀释时 H<sub>2</sub>O 和 NaCl 的偏摩尔体积。

$$\begin{aligned}
 \text{解: (1) } V_B &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \\
 &= \left[ 16.6253 + 1.7738 \times \frac{3}{2} \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 0.1194 \times 2 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= \left[ 16.6253 + 2.6607 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 0.2388 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 V_A &= \frac{1}{n_A} (V - n_B V_B) = \frac{1}{(1000/18.0152) \text{mol}} \times \\
 &\left\{ \left[ 1001.38 + 16.6253 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) + 1.7738 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} + 0.1194 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 \right] \text{cm}^3 \right. \\
 &\quad \left. - n_B \left[ 16.6253 + 2.6607 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 0.2388 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \right\} \\
 &= \left\{ \frac{18.0152}{1000} \left[ 1001.38 - 0.8869 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} - 0.1194 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 \right] \right\} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= \left[ 18.0401 - 0.01598 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} - 0.00215 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \text{(2) } V_B &= (16.6253 + 2.6607 \times 0.5^{1/2} + 0.2388 \times 0.5) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 18.6261 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 V_A &= (18.0401 - 0.01598 \times 0.5^{3/2} - 0.00215 \times 0.5^2) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 18.0339 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$(3) V_B = 16.6253 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_A = 18.0401 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 25℃时  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{B})$  溶于 1 kg  $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$  中,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的  $V_B$  与  $n_B$  的关系为:  $V_B = [32.280 + 18.216(n_B / \text{mol})^{1/2} + 0.0222(n_B / \text{mol})] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求  $\text{H}_2\text{O}$  的  $V_A$  与  $n_B$  的关系。已知纯  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔体积为  $18.068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:  $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$

$$\begin{aligned} dV_A &= -\frac{n_B}{n_A} dV_B \\ &= -\frac{n_B}{\frac{1000}{18.0152} \text{ mol}} \left\{ \left[ 18.216 \times \frac{1}{2} \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{-1/2} + 0.0222 \right] \frac{dn_B}{\text{mol}} \right\} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -\frac{18.0152}{1000} \left\{ \left[ 9.108 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 0.0222 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right] \frac{dn_B}{\text{mol}} \right\} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ V_A &= -\frac{18.0152}{1000} \left[ 9.108 \times \frac{2}{3} \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} + 0.0222 \times \frac{1}{2} \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 + C \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \left[ -0.1094 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} - 0.00020 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 + C \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$n_B \rightarrow 0$  时,  $V_A = C$ , 此时  $V_A = V_A^* = 18.068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\therefore V_A = \left[ 18.068 - 0.1094 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} - 0.00020 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 15℃时, 把  $10000 \text{ dm}^3$  的  $w_B = 0.96$  的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{B})$  水溶液稀释成  $w_B = 0.56$  的水溶液。已知 15℃时  $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$  的密度是  $0.9991 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $w_B = 0.96$  时,  $V_A = 14.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V_B = 58.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $w_B = 0.56$  时,  $V_A = 17.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V_B = 56.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 应加水多少? (2) 稀释后总体积是多少?

解: (1) 稀释前

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{96 / 46.07}{4 / 18.02} = 9.386$$

$$n_B = 9.386 n_A$$

$$n_A V_A + n_B V_B = V$$

$$\text{即 } n_A \times 14.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + (9.386 n_A) \times 58.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 10000 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

$$\therefore n_A = \left( \frac{10000 \times 10^3}{14.61 + 9.386 \times 58.01} \right) \text{mol} = 17.89 \times 10^3 \text{mol}$$

$$n_B = 9.386 \times (17.89 \times 10^3 \text{mol}) = 167.9 \times 10^3 \text{mol}$$

$$\text{稀释后} \quad \frac{n_B}{n_A} = \frac{56/46.07}{44/18.02} = 0.4978$$

$$n_A = \frac{n_B}{0.4978} = \frac{167.9 \times 10^3 \text{mol}}{0.4978} = 337.4 \times 10^3 \text{mol}$$

需加水

$$\left[ (337.4 - 17.89) \times 10^3 \times 18.02 \times \frac{1}{0.9991} \right] \text{cm}^3 = 5.763 \text{m}^3$$

$$(2) V = n_A V_A + n_B V_B = (337.4 \times 10^3 \times 17.11 + 167.9 \times 10^3 \times 56.58) \text{cm}^3 \\ = 15.27 \text{m}^3$$

4. 确定下列各系统的组分数、相数及自由度: (1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  与水的溶液; (2)  $\text{CHCl}_3$  溶于水中、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液达到相平衡; (3)  $\text{CHCl}_3$  溶于水、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液及其蒸气达到相平衡; (4)  $\text{CHCl}_3$  溶于水中、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液及其蒸气和冰达到相平衡; (5) 气态的  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  溶于水中且达到相平衡; (6) 气态的  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  溶于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的水溶液中且达到相平衡; (7) 气态的  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  溶于  $\text{CHCl}_3$  与水组成的部分互溶溶液中且达到相平衡; (8) 固态的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  放在抽空的容器中部分分解得气态的  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$ , 且达到平衡; (9) 固态的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  与任意量的气态  $\text{NH}_3$  及  $\text{HCl}$  达到平衡。

解: (1)  $K = 2$ ,  $\pi = 1$ ,  $f = 3$ 。

(2)  $K = 2$ ,  $\pi = 2$ ,  $f = 2$ 。

(3)  $K = 2$ ,  $\pi = 3$ ,  $f = 1$ 。

(4)  $K = 2$ ,  $\pi = 4$ ,  $f = 0$ 。

(5)  $K = 3$ ,  $\pi = 2$ ,  $f = 3$ 。

(6)  $K = 4$ ,  $\pi = 2$ ,  $f = 4$ 。

(7)  $K = 4$ ,  $\pi = 3$ ,  $f = 3$ 。

(8)  $K = 3$ ,  $\pi = 2$ ,  $f = 1$ 。

(9)  $K = 3$ ,  $\pi = 2$ ,  $f = 2$ 。

5. 试用相律证明在单组分系统中, 不可能有四个相共存。

证:  $f = K - \pi + 2$

单组分系统

$$K = 1$$

令  $f = 0$ , 则

$$0 = 1 - \pi + 2$$

$$\pi = 3$$

即最多有三相。

$\therefore$  单组分系统中不可能有四个相共存。

6.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  可组成的水合物有  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。(1) 在 0.1 MPa 下与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液及冰平衡共存的水合物最多可有几种? (2) 在  $20^\circ\text{C}$  时与水蒸气平衡共存的水合物最多可有几种?

解: (1)  $K' = 2$ ,  $f = K' - \pi + 1 = 2 - \pi + 1 = 3 - \pi$

令  $f = 0$ , 则

$$\pi = 3$$

即水合物最多可有一种。

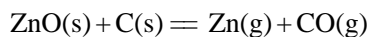
(2)  $K' = 2$ ,  $f = K' - \pi + 1 = 2 - \pi + 1 = 3 - \pi$

令  $f = 0$ , 则

$$\pi = 3$$

即水合物最多可有二种。

7. 将  $\text{C}(\text{s})$  与  $\text{ZnO}(\text{s})$  放入一抽空的容器中, 二者发生下列反应并达到化学平衡:



试计算该系统的自由度。

解: 该系统中的组分:  $\text{ZnO}(\text{s})$ 、 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{Zn}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ , 即  $K = 5$ ; 相数  $\pi = 3$ ; 独立的化学反应数  $R = 2$ 。

又

$$y_{\text{Zn}} = y_{\text{CO}} + 2y_{\text{CO}_2}$$

即

$$R' = 1$$

$$\therefore f = K - \pi + 2 - R - R' = 5 - 3 + 2 - 2 - 1 = 1$$

8.  $20^\circ\text{C}$  时, 将  $\text{O}_2$  由 0.1 MPa 压缩到 2.5 MPa, 试求  $\Delta\mu_i$ 。设氧气为理想气体。

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta\mu_i &= RT \ln \frac{p_2}{p_1} = (8.3145 \times 293.15 \times \ln \frac{2.5}{0.1}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 7846 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.846 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. 在  $20^\circ\text{C}$  时, 将液态  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  由 0.1 MPa 压缩到 2.5 MPa, 试求  $\Delta\mu_i$ 。已知  $20^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa 下液态  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的密度为  $0.789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 因为恒温

下液体的密度受压力影响很小, 故可近似地当作常数。与上题比较, 有何结论?

解: 对于纯物质, 偏摩尔体积  $V_i$  就是摩尔体积  $V_i^*$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta\mu_i &= \int_{p_1}^{p_2} V_i^* dp = V_i^* (p_2 - p_1) = \frac{M}{\rho} (p_2 - p_1) \\ &= \left[ \left( \frac{46.07}{0.789} \times 10^{-6} \right) (2.5 - 0.1) \times 10^6 \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 140 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.140 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由计算结果可知, 在相同温度下, 若压力的变化相同, 液体的  $|\Delta\mu_i|$  远小于气体的。

10. 某气态纯物质状态方程为  $p(V_m - b) = RT$ , 试求其逸度因子的表示式。

$$\begin{aligned}\text{解: } \ln\phi_i^* &= \frac{1}{RT} \int_0^p \left( V_i^* - \frac{RT}{p} \right) dp = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[ \left( \frac{RT}{p} + b \right) - \frac{RT}{p} \right] dp \\ &= \frac{1}{RT} \int_0^p b dp = \frac{b}{RT} p \\ \therefore \phi_i^* &= e^{\frac{b}{RT} p}\end{aligned}$$

11. 试用普遍化逸度因子图求  $\text{C}_2\text{H}_4$  在  $100^\circ\text{C}$ 、 $5.0 \text{MPa}$  下的逸度因子及逸度。

解: 查得  $\text{C}_2\text{H}_4$  的  $T_c = 283.1\text{K}$ ,  $p_c = 5.12 \text{MPa}$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{373.15}{283.1} = 1.32, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{5.0}{5.12} = 0.98, \quad \text{由图查得 } \phi_i^* = 0.88$$

$$\therefore f_i^* = p\phi_i^* = 5.0 \text{MPa} \times 0.88 = 4.4 \text{MPa}$$

12.  $\text{C}_3\text{H}_8$  在  $200^\circ\text{C}$  时由  $0.01 \text{MPa}$  压缩到  $4.0 \text{MPa}$ , 试求  $\Delta\mu_i$ 。(1) 设为理想气体; (2) 用逸度进行计算。

$$\begin{aligned}\text{解: (1) } \Delta\mu_i &= RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left[ 8.3145 \times 473.15 \left( \ln \frac{4.0}{0.01} \right) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 23.57 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 23.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 查得  $\text{C}_3\text{H}_8$  的  $T_c = 369.9\text{K}$ ,  $p_c = 4.26\text{MPa}$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{473.15}{369.9} = 1.28, \quad p_r = \frac{p_2}{p_c} = \frac{4.0}{4.26} = 0.94, \quad \text{由图查得 } \phi_i^* = 0.87$$

$$f_{i,(2)}^* = p_2 \phi_i^* = 4.0 \text{ MPa} \times 0.87 = 3.5 \text{ MPa}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta \mu_i &= RT \ln \frac{f_{i,(2)}^*}{f_{i,(1)}^*} = \left[ 8.3145 \times 473.15 \left( \ln \frac{3.5}{0.01} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 23.05 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 23.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

13. 使空气流在 99.9 kPa 下缓慢地依次通过放有碱石灰的管子、盛有纯水的容器  $S_1$ 、干燥管  $A_1$ 、盛有  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  蔗糖水溶液的容器  $S_2$  和另一干燥管  $A_2$ ； $S_1$  和  $S_2$  保持在  $25^\circ\text{C}$ 。某次实验后， $A_1$  的质量增加了 11.7458 g， $A_2$  增加了 11.5057 g。已知  $25^\circ\text{C}$  时纯水的饱和蒸气压是 3.168 kPa，问  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  蔗糖水溶液的蒸气压比纯水的饱和蒸气压低多少？(1) 按照实验数据计算；(2) 按照拉乌尔定律计算。

解：(1) 设通过的空气的物质的量为  $n$ ，在  $S_1$  中带走的  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为  $n_A^*$ ，在  $S_2$  中带走的  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量为  $n_A$ 。在  $S_1$  中  $\text{H}_2\text{O}$  的分压为  $p_A^*$ ，空气的分压为  $p_{\text{总}} - p_A^*$ ；在  $S_2$  中  $\text{H}_2\text{O}$  的分压为  $p_A$ ，空气的分压为  $p_{\text{总}} - p_A$ 。

$$\text{由 } \frac{n_A^*}{n} = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}} - p_A^*} \quad \text{及} \quad \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p_{\text{总}} - p_A}$$

$$\text{得 } \frac{n_A^*}{n_A} = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}} - p_A^*} \cdot \frac{p_{\text{总}} - p_A}{p_A}$$

$$\text{即 } \frac{p_{\text{总}} - p_A}{p_A} = \frac{n_A^*}{n_A} \cdot \frac{p_{\text{总}} - p_A^*}{p_A^*} = \frac{11.7458}{11.5057} \times \frac{99.9 - 3.168}{3.168} = 31.17$$

$$\therefore p_A = 3.105 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} \Delta p_A &= p_A^* - p_A \\ &= (3.168 - 3.105) \text{ kPa} = 0.063 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$(2) \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1}{1000/18.02 + 1} = 0.0177$$

$$\Delta p_A = p_A^* x_B = 3.168 \text{ kPa} \times 0.0177 = 0.056 \text{ kPa}$$

14. 某气体混合物中氢的分压为 26.7 kPa。当这种气体与水成平衡时，问  $20^\circ\text{C}$  下 100 份质量水可溶解多少份质量氢？已知  $20^\circ\text{C}$  时  $\text{H}_2$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中的亨利常数  $K_{\text{Hx,B}} = 6.92 \times 10^3 \text{ MPa}$ 。

$$\text{解: } x_B = \frac{p_B}{K_{Hx,B}} = \frac{26.7}{(6.92 \times 10^3) \times 10^3} = 3.86 \times 10^{-6}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A}$$

$$\therefore \frac{m_B}{m_A} = x_B \cdot \frac{M_B}{M_A} = 3.86 \times 10^{-6} \times \frac{2.016}{18.02} = 43.2 \times 10^{-8}$$

即 100 份质量水可溶解  $43.2 \times 10^{-6}$  份质量氢。

15. 在  $0^\circ\text{C}$ , 100 g 水中可溶解 101.325 kPa 的  $\text{N}_2$   $2.35 \text{ cm}^3$ 、101.325 kPa 的  $\text{O}_2$   $4.49 \text{ cm}^3$ 。设  $0^\circ\text{C}$  时水与 101.325 kPa 的空气(其中  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的物质的量之比为 79:21) 成平衡, 试计算所成溶液的质量摩尔浓度。

$$\begin{aligned} \text{解: } b_B &= \left[ (2.35 \times 0.79 + 4.49 \times 0.21) \times \frac{1}{22414} \times \frac{1000}{100} \right] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 1.25 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

16. 为了除去变换气中的  $\text{CO}_2$ , 采用水洗的方法。设变换气的组成为  $\text{CO}_2$  30.0%,  $\text{N}_2$  17.5%,  $\text{H}_2$  52.5 % (体积分数), 又知  $25^\circ\text{C}$  时各种气体的压力为 101.325 kPa 时, 它们在  $1 \text{ m}^3$  水中的溶解度分别为  $0.759 \text{ m}^3(\text{STP})$ 、 $0.014 \text{ m}^3(\text{STP})$ 、 $0.018 \text{ m}^3(\text{STP})$ 。水洗塔中温度为  $25^\circ\text{C}$ , 压力为 2.0 MPa。水从塔顶喷下, 由塔底排出; 变换气从塔底进入, 由塔顶出去。假设在塔底水与气之间已达平衡, 问由塔底排出的  $1 \text{ m}^3$  水中溶解的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  各为多少立方米(STP)。为了除去  $1000 \text{ m}^3(\text{STP})$  变换气中的  $\text{CO}_2$ , 至少需多少水? 设气体服从理想气体状态方程。

$$\begin{aligned} \text{解: } \text{CO}_2 & \left[ \frac{0.759}{101.325} \times (2.0 \times 10^3 \times 0.300) \right] \text{m}^3(\text{STP}) = 4.49 \text{ m}^3(\text{STP}) \\ \text{N}_2 & \left[ \frac{0.014}{101.325} \times (2.0 \times 10^3 \times 0.175) \right] \text{m}^3(\text{STP}) = 0.048 \text{ m}^3(\text{STP}) \\ \text{H}_2 & \left[ \frac{0.018}{101.325} \times (2.0 \times 10^3 \times 0.525) \right] \text{m}^3(\text{STP}) = 0.187 \text{ m}^3(\text{STP}) \\ \text{需水} & \left[ \frac{1000 \times 0.300}{4.49} \right] \text{m}^3 = 66.8 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

17.  $20^\circ\text{C}$  时分压为 101.325 kPa 的  $\text{HCl}$  溶于  $\text{C}_6\text{H}_6$  中达到平衡后, 溶液中  $\text{HCl}$  的摩尔分数是 0.0425。已知纯  $\text{C}_6\text{H}_6$  的饱和蒸气压为 10.01 kPa。若  $\text{HCl}$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$  蒸气的总压为 101.325 kPa, 问  $20^\circ\text{C}$  时 100 g  $\text{C}_6\text{H}_6$  中可以

溶解多少克 HCl ?

$$\begin{aligned} \text{解: } K_{\text{Hx,B}} &= \frac{p_{\text{B}}}{x_{\text{B}}} = \frac{101.325}{0.0425} = 2384 \text{ kPa} \\ p &= p_{\text{A}}^* x_{\text{A}} + K_{\text{Hx,B}} x_{\text{B}} = p_{\text{A}}^* (1 - x_{\text{B}}) + K_{\text{Hx,B}} x_{\text{B}} \\ &= p_{\text{A}}^* + (K_{\text{Hx,B}} - p_{\text{A}}^*) x_{\text{B}} \\ \therefore x_{\text{B}} &= \frac{p - p_{\text{A}}^*}{K_{\text{Hx,B}} - p_{\text{A}}^*} = \frac{101.325 - 10.01}{2384 - 10.01} = 0.0385 \\ m_{\text{B}} &= \frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}} \cdot \frac{M_{\text{B}}}{M_{\text{A}}} \cdot m_{\text{A}} = \left( \frac{0.0385}{0.9615} \times \frac{36.46}{78.11} \times 100 \right) \text{g} = 1.87 \text{ g} \end{aligned}$$

18. 苯(A)和氯苯(B)形成理想溶液。二者的饱和蒸气压与温度的关系如右, 设它们的摩尔蒸发焓均不随温

$t / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{A}}^* / \text{kPa}$	$p_{\text{B}}^* / \text{kPa}$
90	135.06	27.73
100	178.65	39.06

度而变。试计算苯和氯苯溶液在 101325 Pa、95℃ 沸腾时的液体组成。

$$\begin{aligned} \text{解: 对于苯 } \ln \frac{p_{\text{A,(2)}}^*}{p_{\text{A,(1)}}^*} &= -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(\text{A})}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \ln \frac{178.65}{135.06} &= -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(\text{A})}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{373.2 \text{ K}} - \frac{1}{363.2 \text{ K}} \right) \\ \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(\text{A}) &= 31.52 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \ln \frac{178.65}{p_{\text{A,368 K}}^* / \text{kPa}} &= -\left( \frac{31.52 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \left( \frac{1}{373.2 \text{ K}} - \frac{1}{368.2 \text{ K}} \right) \\ p_{\text{A,368 K}}^* &= 155.63 \text{ kPa} \end{aligned}$$

同理, 对于氯苯可得

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(\text{B}) = 38.61 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad p_{\text{B,368 K}}^* = 32.99 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{A}}^* x_{\text{A}} + p_{\text{B}}^* x_{\text{B}} = p$$

$$\begin{aligned} \text{即 } 155.63 x_{\text{A}} + 32.99 (1 - x_{\text{A}}) &= 101.325 \\ x_{\text{A}} &= 0.557, \quad x_{\text{B}} = 0.443 \end{aligned}$$

19. 325℃ 时, Hg 的摩尔分数为 0.497 的铊汞齐, 其汞蒸气压是纯汞的 43.3%。以纯液体为参考状态, 求 Hg 在铊汞齐中的活度及活度因子。



$$\text{解: } a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = 0.433 \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.433}{0.497} = 0.871$$

20.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (A) 和  $\text{CHCl}_3$  (B) 的溶液, 在  $28.15^\circ\text{C}$  时,  $x_A = 0.713$ , 蒸气总压为  $29.40\text{ kPa}$ , 气相组成  $y_A = 0.818$ 。在该温度时, 纯 B 的饱和蒸气压为  $29.57\text{ kPa}$ 。试求溶液中 B 的活度及活度因子 (以纯液体为参考状态)。假定蒸气服从理想气体状态方程。

$$\text{解: } a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{p(1-y_A)}{p_B^*} = \frac{29.40 \times (1-0.818)}{29.57} = 0.181$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.181}{1-0.713} = 0.631$$

21.  $35.17^\circ\text{C}$  时, 纯  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (A) 和纯  $\text{CHCl}_3$  (B) 的饱和蒸气压分别为  $45.93\text{ kPa}$  和  $39.08\text{ kPa}$ 。两者组成的溶液摩尔分数为  $x_B = 0.5143$  时, 测得 A 的分压为  $18.00\text{ kPa}$ , B 的分压为  $15.71\text{ kPa}$ 。(1) 以纯液体为参考状态, 求 A 及 B 的活度和活度因子; (2) 已知 B 的亨利常数  $K_{\text{Hx,B}} = 19.7\text{ kPa}$ 。把 B 作为溶质, 按惯例 II 选择参考状态, 求 B 的活度和活度因子。

$$\text{解: (1) } a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{18.00}{45.93} = 0.3919 \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.3919}{1-0.5143} = 0.8069$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{15.71}{39.08} = 0.4020 \quad \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.4020}{0.5143} = 0.7816$$

$$(2) a_{x,B} = \frac{p_B}{K_{\text{Hx,B}}} = \frac{15.71}{19.7} = 0.797 \quad \gamma_{x,B} = \frac{a_{x,B}}{x_B} = \frac{0.797}{0.5143} = 1.55$$

22.  $20^\circ\text{C}$  时,  $\text{HCl}$  气体溶于苯中形成理想稀溶液。当达气液平衡时, 液相中  $\text{HCl}$  的摩尔分数为  $0.0385$ , 气相中苯的摩尔分数为  $0.095$ 。已知  $20^\circ\text{C}$  时纯苯的饱和蒸气压为  $10.010\text{ kPa}$ 。试求: (1) 气液平衡时的气相总压; (2)  $20^\circ\text{C}$  时  $\text{HCl}$  在苯溶液中的亨利常数  $K_{\text{Hx,B}}$ 。

$$\text{解: (1) } x_A = 1 - x_B = 1 - 0.0385 = 0.9615$$

$$py_A = p_A^* x_A$$

$$p = \frac{p_A^* x_A}{y_A} = \frac{10.010\text{ kPa} \times 0.9615}{0.095} = 101.31\text{ kPa}$$

$$(2) p_B = K_{\text{Hx,B}} x_B$$

$$K_{\text{Hx,B}} = \frac{p_{\text{B}}}{x_{\text{B}}} = \frac{p(1-y_{\text{A}})}{x_{\text{B}}} \\ = \frac{101.31 \text{ kPa} \times (1-0.095)}{0.0385} = 2.38 \times 10^3 \text{ kPa}$$

23.  $\text{C}_6\text{H}_6$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  的混合物很接近于理想溶液。在  $20^\circ\text{C}$  时，纯苯的饱和蒸气压是  $9.96 \text{ kPa}$ ，纯甲苯的饱和蒸气压是  $2.97 \text{ kPa}$ 。求在  $20^\circ\text{C}$  时等质量的苯和甲苯混合物上苯的分压、甲苯的分压及蒸气总压。

$$\text{解: } x_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}}} = \frac{m/M_1}{\frac{m}{M_1} + \frac{m}{M_2}} = \frac{1/M_1}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} = \frac{1/78.1}{\frac{1}{78.1} + \frac{1}{92.1}} = 0.541$$

$$x_{\text{B}} = 1 - x_{\text{A}} = 0.459$$

$$p_{\text{A}} = p_{\text{A}}^* x_{\text{A}} = 9.96 \text{ kPa} \times 0.541 = 5.39 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{B}} = p_{\text{B}}^* x_{\text{B}} = 2.97 \text{ kPa} \times 0.459 = 1.36 \text{ kPa}$$

$$p = p_{\text{A}} + p_{\text{B}} = (5.39 + 1.36) \text{ kPa} = 6.75 \text{ kPa}$$

24.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (A) 和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (B) 所组成的溶液可认为是理想溶液，在  $136.7^\circ\text{C}$  时纯氯苯的饱和蒸气压是  $115.1 \text{ kPa}$ ，纯溴苯的是  $60.4 \text{ kPa}$ 。设蒸气服从理想气体状态方程。(1) 有一溶液的组成为  $x_{\text{A}} = 0.600$ ，试计算  $136.7^\circ\text{C}$  时此溶液的蒸气总压及气相组成；(2)  $136.7^\circ\text{C}$  时，如果气相中两种物质的蒸气压相等，求蒸气总压及溶液的组成；(3) 有一溶液的正常沸点为  $136.7^\circ\text{C}$ ，试计算此时液相及气相的组成。

$$\text{解: (1) } p_{\text{A}} = p_{\text{A}}^* x_{\text{A}} = 115.1 \text{ kPa} \times 0.600 = 69.1 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{B}} = p_{\text{B}}^* x_{\text{B}} = 60.4 \text{ kPa} \times 0.400 = 24.2 \text{ kPa}$$

$$p = p_{\text{A}} + p_{\text{B}} = (69.1 + 24.2) \text{ kPa} = 93.3 \text{ kPa}$$

$$y_{\text{A}} = \frac{p_{\text{A}}}{p} = \frac{69.1}{93.3} = 0.741 \quad y_{\text{B}} = 1 - y_{\text{A}} = 0.259$$

$$(2) \frac{y_{\text{A}}}{y_{\text{B}}} = \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{B}}} = \frac{p_{\text{A}}^* x_{\text{A}}}{p_{\text{B}}^* x_{\text{B}}}$$

$$\text{即 } \frac{x_{\text{A}}}{1-x_{\text{A}}} = \frac{y_{\text{A}}}{y_{\text{B}}} \cdot \frac{p_{\text{B}}^*}{p_{\text{A}}^*} = 1 \times \frac{60.4}{115.1} = 0.525$$

$$\therefore x_{\text{A}} = 0.344 \quad x_{\text{B}} = 1 - x_{\text{A}} = 0.656$$

$$p = \frac{p_A^* x_A}{y_A} = \frac{115.1 \text{ kPa} \times 0.344}{0.500} = 79.2 \text{ kPa}$$

$$(3) \quad p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.325 - 60.4}{115.1 - 60.4} = 0.748$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.252$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{115.1 \times 0.748}{101.325} = 0.850$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.150$$

25. 在 $-192.7^\circ\text{C}$ 时, 液 $\text{N}_2$ 的饱和蒸气压为 $144.8 \text{ kPa}$ , 液 $\text{O}_2$ 的饱和蒸气压为 $31.93 \text{ kPa}$ 。设空气中 $\text{N}_2$ 与 $\text{O}_2$ 的物质的量之比为 $4:1$ , 液态空气为理想溶液。问 $-192.7^\circ\text{C}$ 时要加多大压力才能使空气全部液化。

解:  $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$   
 $= (144.8 \times 0.8 + 31.93 \times 0.2) \text{ kPa} = 122.2 \text{ kPa}$