

第4章 相平衡

习题解答

1. 设 C_6H_6 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 组成理想溶液。20℃时纯苯的饱和蒸气压是 9.96kPa, 纯甲苯的饱和蒸气压是 2.97 kPa。把由 1 mol C_6H_6 (A) 和 4 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (B) 组成的溶液放在一个带有活塞的圆筒中, 温度保持在 20℃。开始时活塞上的压力较大, 圆筒内为液体。若把活塞上的压力逐渐减小, 则溶液逐渐汽化。(1) 求刚出现气相时蒸气的组成及总压; (2) 求溶液几乎完全汽化时最后一滴溶液的组成及总压; (3) 在汽化过程中, 若液相的组成变为 $x_A = 0.100$, 求此时液相及气相的数量。

解: (1) $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = (9.96 \times 0.2 + 2.97 \times 0.8) \text{ kPa} = 4.37 \text{ kPa}$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{9.96 \times 0.2}{4.37} = 0.456$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.544$$

$$(2) \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{y_A}{y_B} \cdot \frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{0.2}{0.8} \times \frac{2.97}{9.96} = 0.745$$

$$\therefore x_A = 0.069, \quad x_B = 1 - x_A = 0.931$$

$$p = \frac{p_A^* x_A}{y_A} = \frac{9.96 \text{ kPa} \times 0.069}{0.2} = 3.44 \text{ kPa}$$

$$(3) p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = (9.96 \times 0.100 + 2.97 \times 0.900) \text{ kPa} = 3.67 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{9.96 \times 0.100}{3.67} = 0.271$$

$$\frac{n^V}{n^0} = \frac{0.200 - 0.100}{0.271 - 0.100} = 0.585$$

$$\therefore n^V = 0.585 \times 5 \text{ mol} = 2.93 \text{ mol}$$

$$n^L = n^0 - n^V = (5 - 2.93) \text{ mol} = 2.07 \text{ mol}$$

2. 苯(A)和氯苯(B)的饱和蒸气压与温度的关系如下。

$t / ^\circ\text{C}$	90	100	110	120	132
p_A^* / kPa	135.1	178.6	232.5	298.0	395.3

p_B^*/kPa	27.7	39.1	53.7	72.3	101.3
--------------------	------	------	------	------	-------

设二者形成理想溶液，试求在 133.3 kPa 下，组成为 $x_A = 0.400$ 的溶液的沸点。

解:
$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

以 $x_A = 0.400$ ， $x_B = 0.600$ 及不同温度下的 p_A^* 和 p_B^* 值代入上式，求得 $p-t$ 关系如下：

$t / ^\circ\text{C}$	90	100	110	120	132
p/kPa	70.7	94.9	125.2	162.6	218.9

以 t 为横坐标、 p 为纵坐标作图（图从略），得一条曲线，曲线上 $p = 133.3 \text{ kPa}$ 时， $t = 113^\circ\text{C}$ ，此即为所求的沸点。

3. 35.2°C 时，丙酮(A)和三氯甲烷(B)溶液的蒸气分压与 x_B 的关系如下：

x_B	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
p_B/kPa	0	4.5	10.9	19.7	30.0	39.1
p_A/kPa	45.9	36.0	24.4	13.6	5.6	0

设蒸气为理想气体，计算相应的气相组成，作出完整的恒温相图，指出是何种偏差。

解:
$$p = p_A + p_B, \quad y_B = p_B/p, \quad y_A = 1 - y_B$$

按以上三式整理数据，列表如下：

x_B	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
p/kPa	45.9	40.5	35.3	33.3	35.6	39.1
y_B	0	0.111	0.309	0.592	0.843	1
y_A	1	0.889	0.691	0.408	0.157	0

以 $x_B(y_B)$ 为横坐标， p 为纵坐标作图（图从略），得两条曲线，由图可知，该系统为负偏差，蒸气压有极小值。

4. 醋酸(B)和水(A)的溶液的正常沸点与液相组成、气相组成的关系如下：

$t / ^\circ\text{C}$	100	102.1	104.4	107.5	113.8	118.1
x_B	0	0.300	0.500	0.700	0.900	1

y_B	0	0.185	0.374	0.575	0.833	1
-------	---	-------	-------	-------	-------	---

(1) 试作 101.325 kPa 下的恒压相图; (2) 由图确定 $x_B = 0.800$ 时溶液的沸点; (3) 由图确定 $y_B = 0.800$ 时蒸气的露点; (4) 由图确定 105℃ 时平衡的气、液相组成; (5) 把 0.5 mol B 和 0.5 mol A 所组成的溶液加热到 105℃, 求此时气相及液相中 B 的物质的量。

解: (1) 图从略。

(2) 110.2℃

(3) 112.8℃

(4) $x_B = 0.544$, $y_B = 0.417$

(5) $\frac{n^L}{n^0} = \frac{0.500 - 0.417}{0.544 - 0.417} = 0.654$, $n^0 = (0.5 + 0.5) \text{ mol} = 1 \text{ mol}$

$\therefore n^L = 0.654 \text{ mol}$, $n^V = n^0 - n^L = 0.346 \text{ mol}$

气相中 B 的物质的量 = $0.346 \text{ mol} \times 0.417 = 0.144 \text{ mol}$

液相中 B 的物质的量 = $0.654 \text{ mol} \times 0.544 = 0.356 \text{ mol}$

5. 下表列出了苯(A)和乙醇(B)在 101325 Pa 下的气液平衡数据。

$t / ^\circ\text{C}$	80.1	75.0	68.0	69.0	71.0	76.0	78.0
x_B	0	0.050	0.475	0.775	0.875	0.985	1.000
y_B	0	0.195	0.475	0.555	0.650	0.900	1.000

试回答: (1) 蒸馏 $x_B = 0.875$ 的溶液, 最初馏出液中乙醇的摩尔分数 y_B 是多少; (2) 将组成为 $x_B = 0.775$ 的溶液在精馏塔中精馏, 若塔板足够多, 塔顶馏出液及塔釜残留液各是什么; (3) 使 10 mol 组成为 $x_B = 0.860$ 的溶液, 在 71.0℃、101325 Pa 下达气液平衡。求液相组成与气相组成、液相的物质的量与气相的物质的量。

解: (1) 0.650

(2) 塔顶馏出液为最低恒沸物, 塔釜残留液为乙醇。

(3) $x_B = 0.875$, $y_B = 0.650$

$$n^V = \frac{0.875 - 0.860}{0.875 - 0.650} \times 10 \text{ mol} = 0.67 \text{ mol}$$

$$n^L = n^0 - n^V = (10 - 0.67) \text{ mol} = 9.33 \text{ mol}$$

6. 60℃ 水(A) — 酚(B) 二元系的两共轭液相中, 水相含酚 $w_B^{(\alpha)} = 0.168$, 酚相含酚 $w_B^{(\beta)} = 0.551$ 。假如这个系统含有水 90 g 和酚

60 g, 问各相的质量是多少。

解: 系统总组成 $w_B = \frac{60}{60+90} = 0.40$

水相的质量 = $\left[\frac{0.551 - 0.40}{0.551 - 0.168} \times 150 \right] \text{ g} = 59.1 \text{ g}$

酚相的质量 = $(150 - 59.1) \text{ g} = 90.9 \text{ g}$

7. $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{B})$ 是部分互溶的, 在 37.55°C 时, 两相成平衡, 一相 $w_B = 6.75 \times 10^{-2}$, 另一相 $w_A = 3.79 \times 10^{-2}$ 。已知 37.55°C 时纯水和纯乙酸乙酯的饱和蒸气压分别为 6.40 kPa 和 22.13 kPa。假定拉乌尔定律对每相中的溶剂都能适用, 试计算 37.55°C 时气相中水的分压、酯的分压及蒸气总压。

解: 在 $w_B = 6.75 \times 10^{-2}$ 的一相中

$$x_B = \frac{\frac{6.75 \times 10^{-2}}{88.11}}{\frac{6.75 \times 10^{-2}}{88.11} + \frac{93.25 \times 10^{-2}}{18.02}} = 0.0146$$

$$p_A = p_A^*(1 - x_B) = 6.40 \text{ kPa} \times (1 - 0.0146) = 6.31 \text{ kPa}$$

在 $w_A = 3.79 \times 10^{-2}$ 的一相中

$$x_A = \frac{\frac{3.79 \times 10^{-2}}{18.02}}{\frac{3.79 \times 10^{-2}}{18.02} + \frac{96.21 \times 10^{-2}}{88.11}} = 0.161$$

$$p_B = p_B^*(1 - x_A) = 22.13 \text{ kPa} \times (1 - 0.161) = 18.57 \text{ kPa}$$

$$p = p_A + p_B = (6.31 + 18.57) \text{ kPa} = 24.88 \text{ kPa}$$

8. 90°C 时, 水(A)和异丁醇(B)部分互溶, 其中水相 $x_B = 0.021$ 。已知水相异丁醇服从亨利定律, 亨利常数 $K_{\text{Hx,B}} = 1.583 \text{ MPa}$ 。正常沸点时 H_2O 的摩尔蒸发焓为 $40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算平衡气相中水和异丁醇的分压。设蒸气可视为理想气体, H_2O 的摩尔蒸发焓不随温度而变化。

解: $p_B = K_{\text{Hx,B}} x_B = 1.583 \text{ MPa} \times 0.021$
 $= 0.033 \text{ MPa} = 33 \text{ kPa}$

$$\ln \frac{p_A^*(T_2)}{p_A^*(T_1)} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p_A^*(T_2)}{101.325 \text{ kPa}} = -\frac{40.66 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{363.2 \text{ K}} - \frac{1}{373.2 \text{ K}} \right)$$

$$= -0.3608$$

$$p_A^*(T_2) = 70.64 \text{ kPa}$$

$$p_A = p_A^*(T_2) x_A = 70.64 \text{ kPa} \times (1 - 0.021) = 69 \text{ kPa}$$

9. A、B 两组分的液固平衡相图如图 4-32(1)，最低共熔混合物中 $w_B = 0.60$ 。今有 180 g 的 $w_B = 0.40$ 的液体混合物，试求在冷却时最多可得多少纯固体 A？温度应控制在什么范围？

$$\text{解： } m^S = \frac{0.60 - 0.40}{0.60 - 0} \times 180 \text{ g} = 60 \text{ g}$$

欲得到最多的纯固体 A，可将液体混合物冷却到略高于最低共熔温度。

10. Ca(B) 和 Mg(A) 能形成稳定化合物。该二元系的热分析数据如下：

w_B	0	0.10	0.19	0.46	0.55	0.65	0.79	0.90	1
冷却曲线转折点温度/℃		610	514	700	721	650	466	725	
冷却曲线水平段温度/℃	651	514	514	514	721	466	466	466	843

(1) 画出相图； (2) 求稳定化合物的组成； (3) 将 $w_B = 0.40$ 的混合物 700 g 熔化后，冷却至 514℃ 前所得到的固体最多是多少？

解：(1) 图从略。

$$(2) \quad n_{\text{Ca}} : n_{\text{Mg}} = \frac{55}{40.08} : \frac{45}{24.31} = 1.37 : 1.85 \approx 3 : 4$$

∴ 稳定化合物为 Ca_3Mg_4

$$(3) \quad m^S = \frac{0.40 - 0.19}{0.55 - 0.19} \times 700 \text{ g} = 408 \text{ g}$$

11. NaCl(B) 和 H_2O (A) 能形成不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在 0.15℃ 时不稳定化合物分解，生成无水氯化钠和 $w_B = 0.2628$ 的氯化钠水溶液。在 -21.1℃ 有一个最低共熔点，此时冰、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 w_B 为 0.2322 的氯化钠水溶液平衡共存。又知无水氯化钠在水中的溶解度随温度升高而略有增加。(1) 试画出此二元系相图的大致形状；(2) 若将 1000 g w_B 为 0.2800 的氯化钠水溶液加以冷却，问最多可得到多少纯的无水氯化钠；(3) 若将(2)中残留的溶液加以冷却，问最多可得到多少纯的 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

解: (1) 图从略。

(2) NaCl 质量

$$= \frac{0.2800 - 0.2628}{1 - 0.2628} \times 1000 \text{ g} = 23.3 \text{ g}$$

(3) 残留溶液质量

$$= (1000 - 23.3) \text{ g} = 976.7 \text{ g}$$

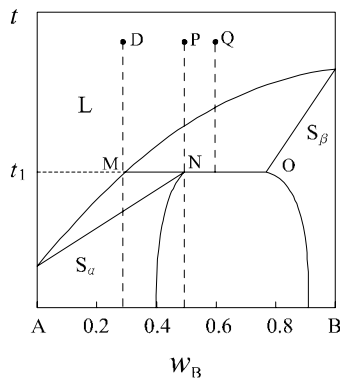
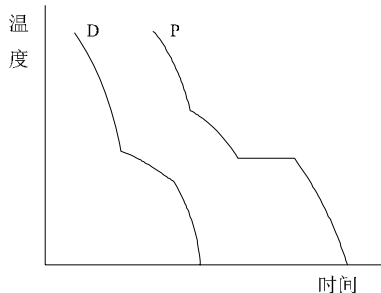
NaCl · 2H₂O 中含 NaCl

$$w_B = \frac{58.44}{94.47} = 0.6186$$

∴ NaCl · 2H₂O 质量

$$= \frac{0.2628 - 0.2322}{0.6186 - 0.2322} \times 976.7 \text{ g} = 77.3 \text{ g}$$

12. A、B 两组分固态部分互溶系统的液固平衡相图如图 4-52 所示。M、N、O 三点的组成 w_B 分别为 0.30、0.50 和 0.80。(1) 试绘出以 D 和 P 点为代表的系统的冷却曲线；(2) 将 w_B 为 0.60 的系统 Q 210 g 冷却到三相平衡温度 t_1 ，有 126 g w_B 为 0.80 的固态混合物 S_β 析出，问此时有哪些相成平衡？各相的质量是多少？



解: (1) 见右图。

(2) 当系统刚冷却到 t_1 ， S_a 还未析出时，按杠杆规则

$$m^L = \frac{0.80 - 0.60}{0.80 - 0.30} \times 210 \text{ g} = 84 \text{ g}$$

$$m^{S_\beta} = (210 - 84) \text{ g} = 126 \text{ g}$$

∴ 此时只有固态混合物 S_β 和液相 L 两个相成平衡。

13. Ni(B) – Cu(A) 二元系的实验数据如下：

w_B	0	0.10	0.40	0.70	1
凝固点/°C	1083	1140	1270	1375	1452
熔点/°C	1083	1100	1185	1310	1452

(1) 画出相图；(2) w_B 为 0.50 的熔体从 1400°C 冷却到 1200°C，问在什么温度开始有固体析出，析出的固体组成如何？最后一滴熔体凝固时的温度是多少？此时熔体的组成如何？(3) w_B 为 0.30 的熔体 100 g 冷却

到 1200°C 时, 固体和熔体中 Ni 的质量各为多少?

解: (1) 图从略。

(2) 1310°C 时开始有固体析出, 固体组成 $w_B = 0.72$;

1220°C 时最后一滴熔体凝固, 熔体组成 $w_B = 0.27$ 。

(3) 1200°C 时, 固相组成 w_B 为 0.44, 液相组成 w_B 为 0.23。

$$\text{固体质量} = \frac{0.30 - 0.23}{0.44 - 0.23} \times 100 \text{ g} = 33 \text{ g}$$

$$\text{液体质量} = (100 - 33) \text{ g} = 67 \text{ g}$$

$$\text{固体中 Ni 的质量} = 33 \text{ g} \times 0.44 = 14.6 \text{ g}$$

$$\text{熔体中 Ni 的质量} = 67 \text{ g} \times 0.23 = 15.4 \text{ g}$$

14. 为了回收废水中的酚, 用溶剂油作萃取剂进行萃取。已知酚在溶剂油与水中的分配常数 $K_{Dc,i}$ 为 2.41。若 100 dm³ 废水中含有 800 mg 酚, 萃取时溶剂油与水的体积比为 0.8:1, 问一次萃取后, 废水中还有多少酚。

$$\begin{aligned} \text{解: } K_{Dc,i} &= \frac{c_i^{(\alpha)}}{c_i^{(\beta)}} = \frac{(m_0 - m)/V^{(\alpha)}}{m/V^{(\beta)}} \\ m &= \frac{V^{(\beta)}}{K_{Dc,i}V^{(\alpha)} + V^{(\beta)}} m_0 = \frac{1}{2.41 \times 0.8 + 1} \times 800 \text{ mg} = 273 \text{ mg} \end{aligned}$$

15. 在 50.00 g CCl₄ 中溶入 0.5126 g 萘 (C₁₀H₈, 摩尔质量为 128.16 g·mol⁻¹), 实验测得溶液的沸点升高为 0.402 K。若在同量溶剂中溶入 0.6216 g 某未知摩尔质量的物质, 测得沸点升高 0.647 K, 求此物质的摩尔质量。设溶质是不挥发的。

$$\begin{aligned} \text{解: } \frac{\Delta T_{b,1}}{\Delta T_{b,2}} &= \frac{b_1}{b_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1/M_1}{m_2/M_2} \\ M_2 &= \frac{\Delta T_{b,1}}{\Delta T_{b,2}} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot M_1 = \frac{0.402}{0.647} \times \frac{0.6216}{0.5126} \times 128.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 96.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

16. 在 22.50 g 苯(A)中溶入 0.238 g 萘(B), 实验测得溶液的凝固点比纯苯的下降了 0.430 K。已知苯的凝固点下降常数 $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 溶液凝固时析出的是纯苯固体, 求萘的摩尔质量。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Delta T_f &= K_f b_B = K_f \frac{n_B}{n_A M_A} = K_f \frac{m_B / M_B}{m_A} \\
 M_B &= K_f \cdot \frac{m_B}{m_A} \cdot \frac{1}{\Delta T_f} = \left(5.12 \times \frac{0.238}{22.50 \times 10^{-3}} \times \frac{1}{0.430} \right) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 126 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

17. 蔗糖水溶液中蔗糖的摩尔分数 x_B 为 0.1016, 0°C 时此溶液中 H_2O 的偏摩尔体积 V_A 为 $17.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求其渗透压。实验值为 13.65 MPa 。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Pi &= \frac{RT}{V_A} [-\ln(1 - x_B)] = \left\{ \frac{8.3145 \times 273.2}{17.72 \times 10^{-6}} \times [-\ln(1 - 0.1016)] \right\} \text{Pa} \\
 &= 13.73 \times 10^6 \text{ Pa} = 13.73 \text{ MPa}
 \end{aligned}$$