

第3章 多组分系统的热力学，逸度和活度

基本概念

1. $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$, $X = \sum_{i=1}^K n_i X_i$ 。1mol 物质 i 在一定温度、压力下，对一定浓度的均相多组分系统的某一广延性质 X 的贡献。摩尔量对纯物质而言，仅决定于 T , p 和物质的本性；偏摩尔量不仅决定于 T , p ，还决定于系统的组成。

2. (2), (3), (5); (1), (2), (4)。

3. (1), (2), (4)。

$$4. dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i; \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)}。$$

$$5. \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \leq 0。 \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)}, \quad \sum_B \nu_B \mu_B = 0。$$

$$6. f = K - \pi + 2 - R - R; \quad K = K - R - R。$$

7. 平衡系统的强度性质中独立变量的数目。为确定一个系统的平衡状态，所必须确定的独立的强度性质的数目，或在一定范围内可以独立变动，而不致引起旧相消失或新相产生的强度性质的数目。

$$8. f = 1; \quad f = 1。$$

9. 系统中 i 物质的偏摩尔体积。

10. 温度为 T ，压力为 p° ，并处于理想气体状态的纯组分 i 作为参考状态。

$$11. f_A = f_A^* x_A$$

12. $p_A = p_A^* x_A$ ，适用于理想溶液或理想稀溶液中的溶剂，且其蒸气服从理想气体状态方程；

$p_B = K_{Hx,B} x_B$ ，适用于理想稀溶液中的溶质，且其蒸气服从理想气体状态方程。

一种虚拟的、具有无限稀释溶液性质的纯溶质的饱和蒸气压。

13. $\mu_i^* + RT \ln x_i$; $\mu_i^* = \mu_i^\circ(g) + RT \ln(p_i^*/p^\circ)$ 系统温度、压力下的纯组分液体或固体。

$\mu_A^* + RT \ln x_A$; $\mu_A^* = \mu_A^\circ(g) + RT \ln(p_A^*/p^\circ)$ 系统温度、压力下的液态或固态纯溶剂。

$\mu_{x,B}^* + RT \ln x_B$; $\mu_{x,B}^* = \mu_B^\circ(g) + RT \ln(K_{Hx,B}/p^\circ)$ 系统温度、压力下，具有理想稀溶液特性的液态或固态虚拟纯组分 B。

14. $\mu_i^* + RT \ln a_i$; 系统温度、压力下的纯组分液体或固体。

15. $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$; $\mu_B = \mu_{x,B}^* + RT \ln a_{x,B}$ 。

溶剂—系统温度、压力下的液态或固态纯溶剂；溶质—系统温度、压力下具有理想稀溶液特

性的液态或固态虚拟纯组分 B。

16. 不相同, 不相同, 相同。

计算题

1. 解: 以“1”代表 CCl_4 , 以“2”代表 SnCl_4 ,

$$p = p_1^* x_1 + p_2^* x_2 = p_1^* x_1 + p_2^* (1 - x_1) = (p_1^* - p_2^*) x_1 + p_2^*$$

$$\therefore x_1 = \frac{p - p_2^*}{p_1^* - p_2^*} = \frac{101.325 - 66.661}{193.317 - 66.661} = 0.2737$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^* x_1}{p} = \frac{193.317 \times 0.2737}{101.325} = 0.5222$$

设最后一滴溶液的组成为 x_1 , 则气相组成 $y_1 = 0.2737$,

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^* x_1}{p_2^* x_2}, \quad \frac{y_1}{1 - y_1} = \frac{p_1^* x_1}{p_2^* (1 - x_1)}, \quad \text{即} \quad \frac{0.2737}{1 - 0.2737} = \frac{193.317 x_1}{66.661 (1 - x_1)}$$

$$\therefore x_1 = 0.1150。$$

$$2. \text{解: } \gamma_{1,I} = \frac{py_1}{p_1^* x_1} = \frac{101.325 \times 0.516}{104.791 \times 0.400} = 1.247$$

$$a_{1,I} = \gamma_{1,I} x_1 = 1.247 \times 0.400 = 0.499$$

$$\gamma_{2,I} = \frac{py_2}{p_2^* x_2} = \frac{p(1 - y_1)}{p_2^* (1 - x_1)} = \frac{101.325(1 - 0.516)}{73.460(1 - 0.400)} = 1.113$$

$$a_{2,I} = \gamma_{2,I} x_2 = 1.113(1 - 0.400) = 0.668$$

3. 解: 以“1”代表水, 以“2”代表酯,

$$\text{在水相 } (\alpha) \text{ 中, } x_2^{(\alpha)} = \left(\frac{6.75}{88.11} \right) \bigg/ \left(\frac{6.75}{88.11} + \frac{100 - 6.75}{18.02} \right) = 0.0146$$

$$\text{水是溶剂, } p_1^{(\alpha)} = p_1^* x_1^{(\alpha)} = p_1^* (1 - x_2^{(\alpha)})$$

$$\text{在酯相 } (\beta) \text{ 中, } x_1^{(\beta)} = \left(\frac{3.79}{18.02} \right) \bigg/ \left(\frac{3.79}{18.02} + \frac{100 - 3.79}{88.11} \right) = 0.1615$$

$$\text{酯是溶剂, } p_2^{(\beta)} = p_2^* x_2^{(\beta)} = p_2^* (1 - x_1^{(\beta)})$$

$$\text{在水相中, 酯是溶质, } K_{Hx,2} = \frac{p_2}{x_2^{(\alpha)}} = \frac{p_2^* (1 - x_1^{(\beta)})}{x_2^{(\alpha)}} = \frac{22.13(1 - 0.1615)}{0.0146} \text{ kPa} = 1271 \text{ kPa}$$

在酯相中，水是溶质， $K_{\text{Hx},\text{I}} = \frac{p_1}{x_1^{(\beta)}} = \frac{p_1^*(1-x_2^{(\alpha)})}{x_1^{(\beta)}} = \frac{6.40(1-0.0146)}{0.1615} \text{ kPa} = 39.0 \text{ kPa}$