

华东理工大学《物理化学》(上)单元测试卷(三)

多组分系统的热力学, 逸度和活度

一、选择题(每小题 1 分, 共 30 分)

- 系统中所有的状态函数均存在偏摩尔量, 这一说法_____。
A: 正确; B: 错误; C: 无法判断
- 根据偏摩尔量的定义, 下列正确的是_____。
A: $(\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}}$; B: $(\partial G / \partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}}$; C: $(\partial G_m / \partial x_i)_{T,p,n_{j \neq i}}$
- 在下列偏导数中, 是偏摩尔量的为_____。
A: $(\partial G / \partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}}$; B: $(\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}}$; C: $(\partial S / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}}$
- 在下列偏导数中, 不是化学势的为_____。
A: $(\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}}$; B: $(\partial H / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}}$; C: $(\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}}$
- 同一物质不同偏摩尔量间存在一定关系, 以下错误的是_____。
A: $H_i = U_i + pV_i$; B: $A_i = U_i - TS_i$ 、 $G_i = H_i - TS_i$; C: $(\partial G_i / \partial T)_{p,n_j} = S_i$
- 在化学势与温度压力间的关系中, 以下错误的是_____。
A: $(\partial \mu_i / \partial T)_{p,n_j} = -S_i$; B: $(\partial \mu_i / \partial T)_{p,n_j} = S_i$; C: $(\partial \mu_i / \partial p)_{T,n_j} = V_i$
- 以下偏导数中, 即是化学势也是偏摩尔量的是_____。
A: $(\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}}$; B: $(\partial H / \partial n_i)_{S,p,n_{j \neq i}}$; C: $(\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}}$
- 由 A 和 B 组成的二元混合物, 当 $x_B = 0.4$ 时, A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $25.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $30.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则混合物的摩尔体积=_____ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
A: 27.0; B: 28.0; C: 29.0
- 由 A 和 B 组成的二元混合物, 当 $x_B = 0.4$ 时, 混合物的摩尔体积以及 A 的偏摩尔体积分别为 $31.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $25.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 B 的偏摩尔体积=_____ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
A: 31.0; B: 40.0; C: 50.0
- 一定温度压力下, 在 $n_A = 5 \text{ mol}$ 的 A 中逐渐加入物质 B, 混合物的体积 $V (\text{cm}^3)$ 与 B 的量 $n_B (\text{mol})$ 可用 $V = k_0 + k_1 n_B + k_2 n_B^2$ 描述, 这里 k 均为常数, 则物质 A 和 B 的偏摩尔体积正确的表达式为_____。
A: $V_A = 0.2(k_0 + 2k_2 n_B)$ 、 $V_B = k_1 + 2k_2 n_B$;
B: $V_A = 0.2(k_0 + k_2 n_B^2)$ 、 $V_B = k_1 + 2k_2 n_B$;
C: $V_A = 0.2(k_0 - k_2 n_B^2)$ 、 $V_B = k_1 + 2k_2 n_B$
- 如性质 X 随 T, p 变化很小, 可以忽略, 或者温度压力不变时, 吉布斯-杜亥姆方程不正确的表达式为_____。

$$A: \sum_{i=1}^K n_i dX_i = 0; B: \sum_{i=1}^K x_i dX_i = 0; C: \sum_{i=1}^K X_i dn_i = 0$$

12. $2A(g) = B(g) + C(g)$ 在一定温度下达到化学平衡，以下正确的表达式为_____。

$$A: \mu_A = \mu_B + \mu_C; B: 2\mu_A = \mu_B + \mu_C; C: \mu_A^2 = \mu_B + \mu_C$$

13. A 和 B 组成二元系统，在一定条件下处于气 (V) 液 (L) 两相平衡，其平衡判据为_____。

$$A: \mu_A^{(V)} = \mu_A^{(L)}, \mu_B^{(V)} = \mu_B^{(L)}; B: \mu_A^{(V)} = \mu_B^{(V)}, \mu_A^{(L)} = \mu_B^{(L)}; C: \mu_A^{(V)} + \mu_A^{(L)} + \mu_B^{(V)} + \mu_B^{(L)} = 0$$

14. H_2 与 O_2 在 1000K 下，以 $1: \frac{1}{2}$ 的体积比通入反应器进行反应： $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$ 。

当达到化学平衡时，系统的自由度 $f =$ _____。

$$A: 0; B: 1; C: 2$$

15. 将 $CaCO_3(s)$ 、 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 以任意比例混合，放入一密闭容器中，一定温度下建立化学平衡，则系统的组分数 C 、相数 π 、自由度 f 分别为_____。

$$A: 3, 3, 0; B: 3, 3, 1; C: 3, 2, 0$$

16. 丙烯腈、乙腈和水三元系，当气液液三相平衡共存时，自由度 $f =$ _____。

$$A: 0; B: 1; C: 2$$

17. Na_2CO_3 与 H_2O 可形成一水、七水和十水共三种水合物 $Na_2CO_3 \cdot xH_2O(s)$ ($x=1,7,10$)。在

0.1 MPa 下，与 Na_2CO_3 水溶液及冰平衡共存的水合物最多有_____种。

$$A: 0; B: 1; C: 2$$

18. 单斜硫、正交硫、液态硫和气态硫可以四相平衡共存，此说法_____。

$$A: \text{正确}; B: \text{错误}; C: \text{无法判断}$$

19. 在一定温度和压力下，等质量的物质 A 和 B 混合可形成理想溶液，当达到气液平衡时，气相组成 $y_B = 0.65$ ，液相组成 $x_B = 0.40$ 。若 0.45mol 的 A 和 0.55mol 的 B 混合形成理想溶液，并在同样条件下达到气液平衡，则平衡时液相组成 x'_B _____ 0.40。

$$A: >; B: =; C: <$$

20. 温度为 400K 的纯理想气体，压力为 0.2MPa 和 0.1MPa 时所对应的化学势分别为 $\mu_i(A)$ 和

$\mu_i(B)$ ，则 $\mu_i(A) - \mu_i(B) =$ _____ $J \cdot mol^{-1}$ 。

$$A: 2305.27; B: 2405.27; C: 2505.27$$

21. 用逸度计算固体物质的化学势时，参考态是_____。

A: 同温度下，压力为 0.1MPa 的纯固体；

B: 同温度下，压力为 0.1MPa 的纯气体；

C: 同温度下，压力为 0.1MPa 的纯理想气体

22. 关于逸度，以下说法错误的是_____。

A: 逸度与压力有同样的量纲；

B: 逸度是在化学势表达式中相对于理想气体的校正压力；

C: 引入逸度后, 状态方程可写成 $fV = nRT$

23. 关于逸度因子, 以下说法错误的是_____。

A: 理想气体的逸度因子恒等于 1;

B: 当压力趋于零时, 实际气体的逸度因子等于 1;

C: 实际气体的逸度因子不可能等于 1

24. 当 A 和 B 二元系的 α 、 β 两相达到相平衡时, 下列式子正确的是_____。

$$\text{A: } f_A^\alpha = f_B^\alpha; \quad \text{B: } f_A^\alpha = f_B^\beta; \quad \text{C: } f_A^\alpha = f_A^\beta$$

25. $\text{CH}_4(\text{g})$ 在 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 中的溶解度均可采用亨利定律描述。在一定温度下, $\text{CH}_4(\text{g})$ 在 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 中的亨利常数大于其在 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 中的亨利常数, 当气相中 CH_4 的平衡分压 p 相同时, 则 CH_4 在水中的溶解度_____ CH_4 在苯中的溶解度。

$$\text{A: } >; \quad \text{B: } =; \quad \text{C: } <$$

26. 300K 的理想混合物中, 如规定物质 i 的摩尔分数为 0.5 时的化学势 μ_i 等于 $100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当

i 的摩尔分数为 0.8 时, 化学势 $\mu_i =$ _____ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{A: } 1272.35; \quad \text{B: } 1372.35; \quad \text{C: } 1472.35$$

27. 一定温度下, 纯物质 A 的饱和蒸气压和化学势分别为 p_A^* 和 μ_A^* , 加入少量不挥发溶质形成溶液后变为 p_A 和 μ_A , 则有_____。

$$\text{A: } p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A; \quad \text{B: } p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A; \quad \text{C: } p_A^* < p_A, \mu_A^* > \mu_A$$

28. 按惯例 I 选择参考态时, 关于活度因子不正确的说法是_____。

A: 理想混合物中, 组分 i 的活度因子总是等于 1

B: 对于实际混合物, 当 $x_i \rightarrow 1$ 时, $\gamma_i = 1$

C: 稀的理想溶液中, $\gamma_i \neq 1$

29. 按惯例 II 选择参考态时, 关于溶质 i 的活度因子, 不正确的说法是_____。

A: 理想稀溶液中, $\gamma_{x,i} = 1$;

B: 对于实际混合物, 当 $x_i \rightarrow 0$ 时, $\gamma_{x,i} = 1$;

C: 对于实际混合物, 当 $x_i \rightarrow 1$ 时, $\gamma_{x,i} = 1$

30. 理想溶液中组分 i 的化学势表示式为_____。

$$\text{A: } \mu_i = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln x_i; \quad \text{B: } \mu_i = \mu_i^* - RT \ln x_i; \quad \text{C: } \mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

二、(每小题 5 分, 共 10 分)

1. 物质 A 和 B 组成的二元混合物, 在一定温度下达到气液平衡, 实测平衡时气相组分 B 的分压 p_B 与液相组成 x_B 可用 $p_B/\text{kPa} = 135.1x_B - 67.55x_B^2 + 33.78x_B^3$ 表示。分别计算物质 B 的饱和蒸汽压和亨利系数并导出 γ_B 和 $\gamma_{x,B}$ 的表达式。(假定气相为理想气体混合物)

2. 25℃时, 对A与B组成的溶液, 实验测得 $y_B = 0.4522x_B$, $p = 0.2p^\circ$ 。已知 $p_B^* = 0.4p^\circ$,

$K_{Hx,B} = 1.8p^\circ$, 分别计算 γ_B 和 $\gamma_{x,B}$ 。(假定气相为理想气体混合物)

三、(此题总分 10 分)

已知 CCl_4 和 SnCl_4 在 100℃时的饱和蒸气压分别为 193.317kPa 和 66.661kPa。 CCl_4 (1) 与 SnCl_4 (2) 混合后可视为理想溶液。

1. 如将液态混合物在 100℃下减压, 发现当压力为 101325 Pa 时, 溶液开始沸腾并出现第一个气泡, 计算液态混合物的组成;
2. 求开始沸腾时出现的第一个气泡的组成;
3. 若将溶液全部气化, 求最后一滴溶液的组成及系统压力。

四、(此题总分 10 分)

57.20℃时, 丙酮(1)和甲醇(2)的饱和蒸气压分别为 $p_1^* = 104.791\text{kPa}$ 和 $p_2^* = 73.460\text{kPa}$ 。

1. 如将丙酮(1)-甲醇(2)视为理想混合物, 计算 57.20℃、 $x_1 = 0.400$ 时的气相组成和系统总压;
2. 在 57.20℃的条件下, 实验测得平衡时气液两相的组成分别为 $y_1 = 0.516$ 和 $x_1 = 0.400$, 系统总压为 101.325kPa。当参考状态为惯例 I 时, 计算溶液中两个组分的活度因子和活度。

五、(此题总分 10 分)

25℃时, 物质 A 和 B 的饱和蒸汽压分别是: $p_A^* = 100\text{kPa}$, $p_B^* = 200\text{kPa}$ 。试计算:

1. 如 A 和 B 组成的混合物可视为理想溶液, 计算当液相组成 $x_A = 0.355$ 时, 与之平衡的气相组成 y_A 和系统总压 p ;
2. 如 A 和 B 组成的混合物可视为理想溶液, 计算当气相中两物质的组成相等时, 与之平衡的液相组成 x_A 和系统总压 p 。
3. 当 $x_A = 0.900$ 时, 实际测得气相总压为 123 kPa, 其中 B 的分压为 24 kPa。选取惯例 I, 分别求出液态混合物中 A 和 B 的活度系数。

六、(此题总分 10 分)

由溶剂 A 和溶质 B 组成的理想稀溶液, 25℃时, $p_A^* = 75.48\text{kPa}$, 且当 $x_A = 0.9045$ 时气相总压 $p = 82.93\text{kPa}$ 。试回答以下问题:

1. 25℃时溶质 B 的亨利常数 $K_{H,x,B}$;
2. 当液相组成 $x_A = 0.8545$ 时, 气相组成 y_A 和系统总压 p 。

七、(此题总分 10 分)

A 和 B 组成的二元混合物在 300K 时达气液平衡, 平衡液相组成 $x_B = 0.150$, 气相可视为理想气体。此温度下纯物质 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 150\text{kPa}$ 和 $p_B^* = 250\text{kPa}$ 。

1. 若二元混合物按理想溶液处理, 试计算平衡气相组成 y_B 及平衡总压 p ;
2. 实验测得气相总压为 195kPa, 气相组成 $y_B = 0.250$, 如按惯例 I 选取活度参考状态, 试分别求 A 和 B 的活度因子;
3. 该二元实际混合物是呈正偏差, 还是呈负偏差?

八、(此题总分 10 分)

已知 20℃时纯苯的饱和蒸气压为 10010Pa。20℃时, HCl 气体溶于苯中形成理想稀溶液。

1. 当达气液平衡时, 若液相中 HCl 的摩尔分数为 0.0385, 气相中苯的摩尔分数为 0.095。试求气相总压。
2. 当达气液平衡时, 若液相中 HCl 的摩尔分数为 0.0278。试求气相中 HCl 气体的分压。