

第三章 多组分系统的热力学，逸度和活度

一、概念题

1、物质 A 和 B 形成均相溶液，在恒温恒压条件下，若 A 的偏摩尔体积随浓度增大而增大，则 B 的偏摩尔体积随浓度增大如何变化？为什么？

(1) 增大；(2) 减小；(3) 不变；(4) 不一定。

2、 $\sum_{\alpha} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \leq 0$ 作为相变化和化学变化的平衡判据，其适用条件是_____。将该平衡判据用于纯组分的两相平衡系统，其形式变为_____。

3、混合物中组分的化学势表达式为 $\mu_i = \mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \ln \frac{f_i}{p^{\circ}}$ 。因为化学势 μ_i 决定于温度、压力和组成，所以逸度也决定于温度、压力和组成。_____。
(对、错)

4、对于实际气体能否以逸度 f_i 代替压力 p 将其状态方程写作： $f_i V = n_i RT$ ？为什么？

5、溶液中组分 i 的化学势的大小与活度参考状态的选取_____。
(有关、无关)

6、亨利定律可以表示为 $p_B = K_{\text{Hx},B} x_B$ ，亨利常数的大小决定于_____。它的物理意义是_____。

7、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 以任意的比例混合，并且达到化学平衡，其自由度 $f =$ _____。Mg 和 Ni 可以生成化合物 MgNi_2 、 Mg_2Ni ，试指出在一定压力下最多有几个固相与溶液成平衡？

8、吉布斯相律 $f = K - \pi + 2 - R - R'$ ，其中 R' 必须是同一相中的限制条件数目。_____。(对、错)

二、纯物质 A 和 B 在一定温度压力下混合，形成二元理想稀溶液，其中 B 是溶质。试证明： $\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B + n_B RT \ln \frac{K_{\text{Hx},B}}{p_B^*}$

式中， $\Delta_{\text{mix}} G$ 为混合的吉氏函数变化， $K_{\text{Hx},B}$ 为亨利常数， p_B^* 为纯物质 B 的饱和蒸气压。

三、纯物质 B 与溶剂水 A 形成理想稀溶液。已知 25 °C 时 $p_B^* = 6.67 \text{ kPa}$, $K_{Hx,B} = 20.0 \text{ kPa}$ 。设气体服从理想气体状态方程。

(1) 试求活度 a_B 和 $a_{x,B}$ 之间的关系。

(2) 求 $x_B = 0$ 及 $x_B = 1$ 时的 a_B 、 $a_{x,B}$ 、 γ_B 、 $\gamma_{x,B}$ 。

四、20 °C 乙醚(A)的饱和蒸气压为 58.96 kPa。今在 100 g 乙醚中溶入某非挥发性有机物质(B)10.0 g , 乙醚的蒸气压降为 56.79 kPa。试求该有机物质的摩尔质量。乙醚的摩尔质量为 $74.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$