

第3章 多组分系统的热力学，逸度和活度

概念题

1. 写出偏摩尔量的定义式和集合公式_____。
偏摩尔量的物理意义是_____。
它与摩尔量的不同是_____。
2. 试指出下列各偏导数中，那些是偏摩尔量_____，那些是化学势_____。
(1) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}}$; (2) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$; (3) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$; (4) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}}$; (5) $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$
3. 下列各方程那些称为吉布斯-杜亥姆方程_____。
(1) $\sum_{i=1}^K x_i dX_i = 0$; (2) $\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + SdT - Vdp = 0$; (3) $\sum_{i=1}^K X_i dn_i = 0$; (4) $\sum_{i=1}^K n_i dX_i = 0$;
4. 试写出一个组成可变的均相系统的热力学基本方程_____；
试写出一个组成可变的多相系统的热力学基本方程_____。
5. 试写出封闭系统中只做体积功时适用于相变化和化学变化过程的平衡判据_____。据它导得的相平衡条件和化学平衡条件分别是_____。
6. 试写出相律_____。独立组分的定义是_____。
7. 何谓自由度_____。它的含义是_____。
8. 分别使 $\text{NH}_4\text{I(s)}$ 和 $\text{MgCO}_3\text{(s)}$ 在抽空的密闭容器中加热分解，试分别计算分解平衡后，系统的自由度： $\text{NH}_4\text{I(s)}$ 的热分解_____； $\text{MgCO}_3\text{(s)}$ 的热分解_____。
9. 在恒温恒组成条件下 $d\mu_i = V_i dp$ ，其中 V_i 是指_____。
10. 不论是实际气体还是液体或固体，其组分 i 的逸度的参考状态都是取_____。
11. 路易斯-兰德尔规则可以表示为_____。实际上它认为混合物中组分的逸度因子 ϕ_i 等于_____下纯物质的逸度逸度因子 ϕ_i^* 。该规则适用于_____。
12. 试分别写出拉乌尔定律、亨利定律及适用条件：
拉乌尔定律_____；

亨利定律 _____ ；

亨利常数 $K_{Hx,B}$ 的物理意义是 _____ 。

13. 试写出下列溶液中组分的化学势表达式，并指出其参考状态：

理想溶液 $\mu_i =$ _____ ； 参考状态 _____ 。

理想稀溶液 $\mu_A =$ _____ ； 参考状态 _____ 。

$\mu_B =$ _____ ； 参考状态 _____ 。

14. 试写出实际混合物中组分的化学势表达式，并指出选取的活度参考状态：

$\mu_i =$ _____ ； 活度参考状态 _____ 。

15. 试写出实际溶液中溶剂（惯例 I）和溶质（惯例 II）的化学势表达式，并指出选取的活度参考状态：

$\mu_A =$ _____ ； $\mu_B =$ _____ 。

活度参考状态 _____ 。

16. 对溶液中的组分 i 选取不同的活度参考状态，则所取参考状态的化学势 _____ ， 活度或活度因子 _____ ， 化学势 _____ 。（相同，不相同）

计算题

1、 CCl_4 与 SnCl_4 组成理想溶液，计算在 100°C 和 101325 Pa 下开始沸腾的溶液的组成。已知 CCl_4 和 SnCl_4 在 100°C 时的饱和蒸气压分别为 193.317 kPa 和 66.661 kPa 。再求开始沸腾时的第一个气泡的组成。若将溶液全部气化，则求最后一滴溶液的组成。

2、由丙酮 (1) — 甲醇 (2) 组成的实际溶液，在 101.325 kPa 下测得下列数据： $x_1=0.400$ ， $y_1=0.516$ ，沸点为 57.20°C ，已知在该温度下丙酮和甲醇的饱和蒸气压分别为 $p_1^*=104.791\text{ kPa}$ 和 $p_2^*=73.460\text{ kPa}$ 。试求参考状态为惯例 I 时，溶液中两个组分的活度系数和活度。

3、 37.55°C 时水与乙酸乙酯部分互溶，水相含质量百分数为 6.75 的酯，酯相含质量百分数为 3.79 的水。已知该温度下水和乙酸乙酯的饱和蒸气压分别为 6.40 kPa 和 22.13 kPa ，假定两相中的溶剂都遵守拉乌尔定律，试问两相中溶质的亨利常数是多少？