

### 思考题

1. (1) (4) 是

2.  $\mu_A < \mu_A^*; S_A > S_A^*; V_A = V_A^*; H_A < H_A^*$

$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A; S_A = -S_A^* + nR \ln x_A$

3. (1)  $\mu_1 < \mu_2; \mu_1^\ominus = \mu_2^\ominus$ , 可以简单利用等温等压无非体积功下物质从化学势大的相往化学势小的相转移这一规律来判断

(2)  $\mu_1 > \mu_2; \mu_1^\ominus = \mu_2^\ominus$

4. 平衡状态化学势相等

(1) =, = (2) <, = (3) <, = (4) <, = (5) >, >

5. (2) 式成立

6. (1) 式成立。(对于 2 式, 溶液中可以选不同的标准态)

7. 不成立。不同溶剂中溶质的标准态为假想态, 可以选不同的标准。

8.  $\left( \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} = -S_B$ ,  $S_B$  一定是正的, 所以温度升高化学势变小

(1)  $\mu_B(l, T') < \mu_B(l, T), \mu_B(g, T') < \mu_B(g, T)$

(2) 温度升高之后物质会汽化, 也就是  $\mu_B(l, T') > \mu_B(g, T')$

所以:  $\mu_B(l, T') - \mu_B(l, T) > \mu_B(g, T') - \mu_B(g, T)$

9. 测得熔点是 462K 不一定说明样品就是草酸, 有可能是其他高熔点物质混入了杂质导致熔点降低。加入草酸混合仍然是 462K 则说明依旧是草酸, 如果不是草酸, 由于依数性, 熔点一定下降。

10. 先算出物质的量分数, 再由依数性进行比较, 得出  $\Delta T_1 = \Delta T_2 > \Delta T_3$

习题:

1. NaBr 的物质的量为  $\frac{321.9}{103} = 3.125 \text{ mol}$

(1)  $\frac{3.125}{1} = 3.125 \text{ mol} / \text{dm}^3$  (2)  $\frac{3.125}{1 \times 10^3 \times 1.238 \times 10^{-3} - 0.3219} = 3.414 \text{ mol} / \text{kg}$

(3)  $\frac{3.125}{3.125 + \frac{1 \times 10^3 \times 1.23 - 321.9}{18}} = 0.0579$  (4)  $\frac{321.9}{1 \times 10^3 \times 1.238} \times 100\% = 26\%$

2. 设水的质量为 1kg, 考虑偏摩尔体积公式, 设水的偏摩尔体积为 x, 则有

$$\frac{1}{849.4} = \frac{1 \times 0.6}{46 \times 10^{-3}} \times 57.5 \times 10^{-6} + \frac{1 \times 0.4}{18 \times 10^{-3}} \times x$$

解出 x 即可

3. 在  $10 \text{ m}^3$  溶液中, 设乙醇的物质的量为 x, 水为 y, 则有:

$$\begin{cases} \frac{46x}{46x + 18y} = 0.96 \\ 14.61y + 58.01x = 10 \times 10^6 \end{cases}, \text{解出} \begin{cases} x = 1.68 \times 10^5 \\ y = 1.79 \times 10^4 \end{cases}$$

当质量分数变为 0.56 的时候,

(1) 需加水:  $\frac{[\frac{46x}{0.56} - (46x + 18y)] \times 10^{-3}}{999.1}$

(2) 总体积变为了:  $56.58x + 17.11 \times (y + \frac{[\frac{46x}{0.56} - (46x + 18y)]}{18})$

4. 根据拉乌尔定律解方程组

$$\begin{cases} \frac{1}{3} p_A + \frac{2}{3} p_B = 3.33 \times 10^4 \\ \frac{1}{2} p_A + \frac{1}{2} p_B = 3.70 \times 10^4 \end{cases}, \text{解出} \begin{cases} p_A = 4.81 \times 10^4 \text{ Pa} \\ p_B = 2.59 \times 10^4 \text{ Pa} \end{cases}$$

5. 因为是理想液体混合物, 所以  $\Delta V, \Delta H, \Delta U$  都为 0,

$$\Delta G = RT \sum n \ln x = 2 \times (RT \ln 0.5) = -3.44 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -R \sum n \ln x = 2 \times (-R \ln 0.5) = 11.53 \text{ J} / \text{K}$$

6. 由拉乌尔定律知:  $1.252 \times 10^5 \times x_A + 6.61 \times 10^4 \times (1 - x_A) = 1.013 \times 10^5$ , 算出来

$$x_A = 0.5956, \text{气相组成为: } \frac{0.5956 \times 1.252 \times 10^5}{1.013 \times 10^5} = 0.7361$$

7. (1) 刚出现液体时, 设 A 的摩尔分数为  $y_A$ , 根据拉乌尔定律, 有

$$\begin{cases} 0.4 \times 101.325 y_A = 0.4 p_{\text{total}} \\ 1.2 \times 101.325 \times (1 - y_A) = 0.6 p_{\text{total}} \end{cases}, \text{解出} \begin{cases} p_{\text{total}} = 67.888 \text{ kPa} \\ y_A = 0.6667 \end{cases}$$

(2) 正常沸点是指外压为一个大气压时候的沸点，所以有：

$$0.4 \times 101.325 y_A' + 1.2 \times 101.325 \times (1 - y_A') = 101.325$$

8. 设此时 HCl 的物质的量分数为  $x$ ，则有

$$\begin{cases} 0.0425 p_{HCl} = 101.325 \\ x p_{HCl} + (1-x) \times 10.011 = 101.325 \end{cases}, \text{解出 } x = 0.03843$$

所以其质量摩尔浓度为：
$$\frac{0.03843}{[0.03843 \times 36.5 + (1 - 0.03843) \times 78] \times 10^{-3}}$$

9.  $H_2O$  和  $CHCl_3$  同在一个容器中，因此它们上方的  $SO_2$  蒸汽压是一样的并且都达到平衡，可以先根据水中  $SO_2$  的情况算出容器上方的  $SO_2$  蒸汽压，再根据这个蒸汽压算出  $CHCl_3$  溶液中的  $SO_2$  含量，最后总含量等于水+ $CHCl_3$ +空气中的含量，所以为：

$$0.2 + \frac{0.2 \times 0.75 \times \frac{70.928}{1-0.13}}{53.702} + \frac{0.2 \times 0.75 \times \frac{70.928}{1-0.13} \times 3}{8.314 \times 298.15}$$

10. (1) 利用气相进行转移，则有  $\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{3.600}{10.6658} = -2.646 kJ$

(2) 同理： $\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{3.600}{101.325} = -8.13 kJ$

11. 本题需查前面  $K_f$  和  $K_b$  的数据

(1) 根据  $\Delta T_f = K_f b$  算出  $b = 0.779 \text{ mol/kg}$ ，所以  $T_b' = T_b + \Delta T = T_b + K_b b = 373.56$

(2) 由于浓度很稀，所以可以由质量摩尔浓度近似计算物质的量分数，则有

$$p_A = p_A^* x_A \approx 3.167 \times (1 - 0.779 \times 18 \times 10^{-3})$$

(3)  $\Pi = cRT = 0.779 \times 10^3 \times 8.314 \times 298.2 = 1.93 \times 10^6 Pa$

12. 根据公式： $M_X = \frac{K_f m_X}{\Delta T_f m_A}$  计算即可， $K_f$  数值查前面表即可。

- ✓依数性是溶液的重要性质，要掌握并理解产生依数性的原因；
- ✓利用依数性可以分析溶质在溶剂中的状态，包括电解、络合情况等；
- ✓得出结论是计算的主要目的，结论在计算完后要给出！
- ✓需要的依数性数据会在考试中给出；

由  $\Delta T_b = K_b \cdot b_B$  计算

(1) 对于乙醇，有

$$1.13 = 1.19 \cdot \frac{12.2 / M}{100 \cdot 10^{-3}}$$

解得  $M = 128.5g$

(2) 对于苯，有

$$1.36 = 2.60 \cdot \frac{12.2 / M}{100 \cdot 10^{-3}}$$

解得  $M = 233.2g$

说明在苯中，苯甲酸主要以二聚体形式存在。

追问：求此条件下苯甲酸二聚反应的平衡常数？

$$2A \rightleftharpoons A_2 \quad K = \frac{[A_2]}{[A]^2} \quad K = \frac{K_b(K_b m - \Delta T_b)}{(2\Delta T_b - K_b m)^2}$$

13. 先根据沸点升高算出质量摩尔浓度，近似计算体积摩尔浓度，最后计算渗透压

$$b_B = \frac{0.55}{0.52} = 1.057 \text{ mol/kg}$$

$$c_B \approx 1.057 \text{ mol/L}$$

$$p_{\text{total}} = \Pi + p^\ominus = cRT + p^\ominus = 1.057 \times 10^3 \times 8.314 \times 298 + 101325$$

$$14. (1) \text{ 通 11、13 题理，有 } \Pi = cRT = \frac{0.56}{1.86} \times 10^3 \times 8.314 \times 310 = 776 \text{ kPa}$$

$$(2) \frac{0.56}{1.86} \times 180 = 54.2$$

15. 根据渗透压算出质量摩尔浓度，接着算出摩尔分数，最后计算  $\Delta\mu$

$$c = \frac{\Pi}{RT} = 80.72 \text{ mol/m}^3$$

$$x_{H_2O} = 1 - \frac{80.72}{80.72 + \frac{1000 \times 10^3}{18}} = 0.9985$$

$$\Delta\mu = -RT \ln x_{H_2O}$$

注意化学势变化的方向。

$$16. \text{ 根据 } a_B = \frac{p_B}{p_B^*}, \gamma = \frac{p_B}{x_B p_B^*} \text{ 直接计算即可}$$

17. 根据物质的量分数为 0.03 时理想溶液状态计算标准蒸汽压，最后再计算活度和活度系数

$$\text{数： } a = \frac{16.72}{1.638 / 0.03}, \lambda = a = \frac{16.72}{(1.638 / 0.03) \times 0.5}$$

$$18. \text{ 根据 } a_B = \frac{p_B}{p_B^*} \text{ 计算活度，然后根据 } \Delta\mu = RT \ln x_{H_2O} \text{ 计算化学势差}$$