

二、计算题 (2 题共 50 分, 每题 25 分)

6、298 K 时, 有一浓度为 x_B 的稀水溶液, 测得渗透压为 1.38×10^6 Pa, 试求:

(1) 该溶液中物质 B 的浓度 x_B 为多少?

(2) 该溶液的沸点升高值为多少?

已知水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 纯水的正常沸点为 373 K.

解: (1) $V_m \pi = x_B R T$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{v_m \cdot T}$$

$$R \int dp = \frac{\Delta H}{v_m} \cdot d(\ln T)$$

$$p = \frac{\Delta H}{v_m} \ln T$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{v_m} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$v_m = 0.42$$

$$0.42 \times 1.38 \times 10^6 = T_B \times 8.314 \times 298$$

$$\therefore x_B = 0.25$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 0.25 = \frac{40.63 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373} \right)$$

$$\therefore T_1 = 417 \text{ K}$$

$$\Delta T = 417 - 373 = 44 \text{ K}$$

7、固体 CO_2 的蒸气压与温度间的经验式为:

$$\ln(p/\text{Pa}) = -3116 K/T + 27.537$$

已知汽化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 17580 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 三相点的温度为 217 K. 试求出液体 CO_2 的

蒸气压与温度的经验关系式.

解: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{v_m \cdot T}$ $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

$$\frac{1}{T} = 217 \text{ K}$$

$$\ln(p) = -\frac{3116}{217} + 27.537 = 13.21 \text{ Pa}$$

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{R T^2} dT$$

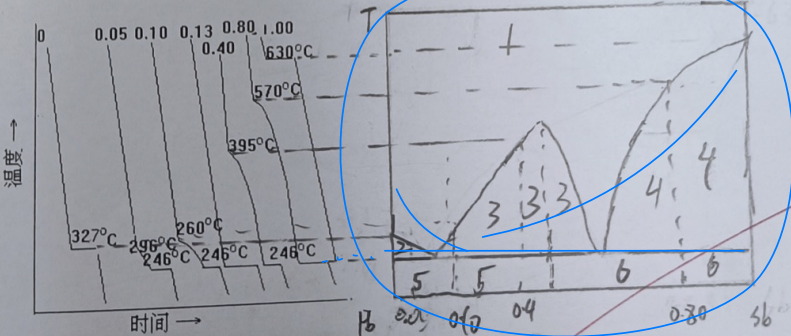
$$\therefore \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\therefore \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{17580}{8.314} \left(\frac{1}{217} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\therefore \ln p_2 = -\frac{2114.51}{T_2} + 12.33$$

三、问答题

8、根据下面 Pb-Sb 体系 (Sb 的质量分数) 的步冷曲线, 绘制 Pb-Sb 相图, 并指明各相区的相态、相数及自由度.



1. Pb 和 Sb 的混合物 $f=1$ $\Phi=1$

2. $\text{Pb}(s)$ + 共熔物 $f=1$ $\Phi=2$

3. Pb-Sb 中间物 (s) + 共熔物 $f=1$ $\Phi=2$

4: $\text{Sb}(s)$ + 共熔物 $f=1$ $\Phi=2$

5: $\text{Pb}(s)$ + Pb-Sb 中间物 (s) $f=2$ $\Phi=1$

6: Pb-Sb 中间物 (s) + $\text{Sb}(s)$ $f=2$ $\Phi=1$

一、简答题 (5 题共 30 分, 每题 6 分)

1. 已知 A, B 两组分可构成理想液体混合物, 且该混合物在 p^θ 下沸点为 373.15 K。若 A, B 两组分在 373.15 K 时的饱和蒸气压为 106 658 Pa 和 993 Pa, 计算理想液体混合物 A 的组成和沸点时气相 A 的组成为多少?

$$p = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) \quad (21325 = 106658 x_A + 993 (1 - x_A))$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{106658 \times 0.8}{101325} = 0.84$$

2. 对于渗透平衡体系, 相律的形式可写成何种形式?

$$C = n - 2$$

$$f = C - \Phi + 3$$

3. 在 400 K 时, 将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中, NH_4HCO_3 按下式分解并达到平衡: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 分析该体系的组分数 C 和自由度数 f 各位为多少?

$$C = 4 - 1 - 2 = 1 \quad \varphi = 2$$

$$f = C - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

4. 氯仿 (1) 和丙酮 (2) 形成非理想液体混合物, 在 T 时, 测得总蒸气压为 29398 Pa, 蒸气中丙酮的物质的量分数 $y_2 = 0.818$, 而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为 29571 Pa, 计算溶液中氯仿的活度。

$$y_1 = 1 - y_2 = 1 - 0.818 = 0.182$$

$$y_1 = \frac{p_1^* a_1}{p} \quad \left| \quad 0.182 = \frac{29571 \times a_1}{29398} \right.$$

$$\therefore a_1 = 0.18$$

5. 理想稀溶液中溶剂(A)和溶质(B)化学势的表达式分别为 $\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$ 和 $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$, 请分别说出 $\mu_A^*(T, p)$ 和 $\mu_B^*(T, p)$ 的物理意义。

答: $\mu_A^*(T, p)$: 溶剂 A 在 T, p 下符合拉乌尔定律时的化学势

$\mu_B^*(T, p)$: 溶质 B 在 T, p 下符合亨利定律时的化学势
(理想稀溶液)