

答案 (part 3)

相平衡部分

21. 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度各为若干?

- (1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$;
- (2) 若在上述体系中再加入少量的 $\text{NH}_3(\text{g})$;
- (3) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 混合达平衡;
- (4) $\text{C}(\text{s})$ 与 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ 在 973 K 时达平衡。

解 21: (1) $C = S - R - R' = 1 = 1$, $P = 2$

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad [1 \text{ 分}]$$

(2) $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$, $P = 2$

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad [1 \text{ 分}]$$

(3) $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$, $P = 2$

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad [1 \text{ 分}]$$

(4) 存在三个反应: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$,

$\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, 三个中只有两个是独立的。

$$C = S - R - R' = 4 - 2 - 0 = 2, \quad P = 2$$

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 1 = 1 \quad [2 \text{ 分}]$$

22. 将 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 放入真空中, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 按下式分解并达平衡:
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 试计算下面两种情况下体系的自由度:

- (1) 开始时只有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$;
- (2) 开始时除了 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 之外, 还有任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

解 22: (1) 只有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 存在, 指的是 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 均由 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$ 分解出来的, 所以有两个浓度限制条件。则

$$F = C - P + 2 = (S - R - R') - P + 2 = (4 - 1 - 2) - 2 + 2 = 1 \quad [3 \text{ 分}]$$

(2) 反应前四种物质都有时:

$$F = C - P + 2 = (S - R - R') - P + 2 = (4 - 1 - 0) - 2 + 2 = 3 \quad [2 \text{ 分}]$$

23. 求下列情况下的组分数和自由度:

- (1) $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{KCl}(\text{s})$, $\text{NaNO}_3(\text{s})$, $\text{KNO}_3(\text{s})$ 的混合物与水振荡达平衡;
- (2) $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{KNO}_3(\text{s})$ 与水振荡达平衡。

以上体系达平衡时, 固相均消失。

解 23: (1) $S = 5(\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NaNO}_3, \text{KNO}_3, \text{H}_2\text{O})$

$$R = 1(\text{NaCl} + \text{KNO}_3 = \text{KCl} + \text{NaNO}_3)$$

$$R' = 0$$

故 $C = S - R - R' = 4$

$$F = 4 - 1 + 2 = 5$$

[3 分]

(2) $S = 3$, $R = 0$, $R' = 0$

故 $C = S = 3$
 $F = 3 - 1 + 2 =$ [2 分]

24. 对于下列各体系,求其组分数和自由度:

- (1) 等温等压下,将固态碘溶解于 CCl_4 以后,再加适量水摇振后,静置分成二液层;
- (2) 在等压下将 NaCl 加入水中形成饱和溶液,并且有过量的 NaCl 与冰, 然后,再加过量的 KCl ;
- (3) 等温等压下, NaOH 与 CO_2 的水溶液,包括溶液上方的气相;
- (4) 气态 H_2S 放入真空容器中,部分离解成 H_2 与固态 S 。

解 24: (1) $C=3$ (I_2 CCl_4 水); $P=2$; $F^{**} = 3 - 2 = 1$ [2 分]

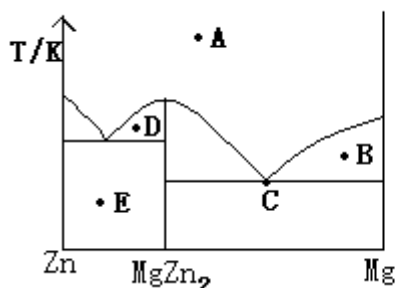
(2) $C=3$ (NaCl 、水、 KCl) ; $P=4$ (冰、 NaCl 、 KCl 、溶液) ; $F^* = 3 - 4 + 1 = 0$ [3 分]

(3) $C=3$ (NaOH 、 CO_2 、 H_2O) ; $P=2$; $F^{**} = 3 - 2 = 1$ [2 分]

若 $S=4$ (Na_2CO_3 、 NaOH 、 H_2O 、 CO_2); $R=1$; $C=S-R=3$; $P=2$; $F^{**} = 1$

(4) $S=3$; $R=1$; $C=2$; $P=2$; $F = 2 - 3 + 2 = 1$ [3 分]

25. 已知 Zn-Mg 凝聚体系相图如下, 指出 A、B、C、D、E 各点处的平衡相和自由度。



解 25: 区 域	相	F^*	
A	熔化液	2	[1 分]
B	熔化液 + Mg	1	[1 分]
C	熔化液 + Mg + MgZn_2	0	[1 分]
D	熔化液 + MgZn	1	[1 分]
E	Zn + MgZn	1	[1 分]

26. HNO_3 与 H_2O 能形成 $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种水化物, 其熔点分别为 -17°C 和 -39°C , HNO_3 的熔点为 -42°C , 低共熔点为:

- $t_1 = -43^\circ\text{C}$, 含 HNO_3 32% (质量分数)
- $t_2 = -42^\circ\text{C}$, 含 HNO_3 70.5% (质量分数)
- $t_3 = -66^\circ\text{C}$, 含 HNO_3 89.9% (质量分数)

请绘出 $\text{H}_2\text{O}\sim\text{HNO}_3$ 相图

解 26: 水化物中 HNO_3 的含量为:

$$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : w(\text{HNO}_3)/\% = [63/(63+18 \times 3)] \times 100 = 53.85$$

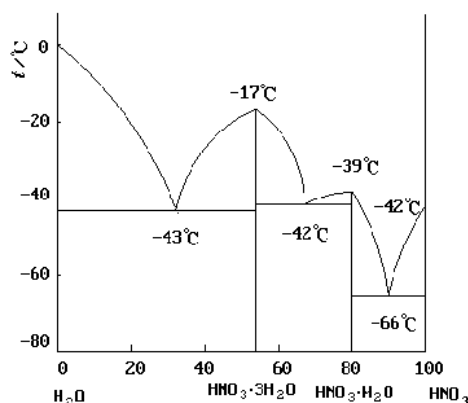
$$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : w(\text{HNO}_3)/\% = [63/(63+18)] \times 100 = 77.78$$

此二化合物均有固定熔点,为稳定化合物,

[2 分]

依题意可作出相图如下:

[3 分]



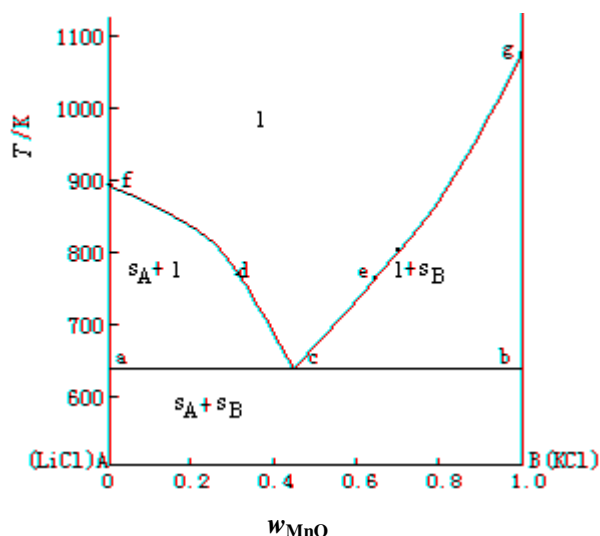
27. 电解 LiCl 制备金属锂时, 由于 LiCl 熔点高(878 K), 通常选用比 LiCl 难电解的 KCl (熔点 1048 K) 与其混合。利用低共熔点现象来降低 LiCl 熔点, 节省能源。已知 $\text{LiCl(A)}\text{-KCl(B)}$ 物系的低共熔点组成为 $w_B=0.50$, 温度为 629 K。而在 723 K 时, KCl 含量 $w_B=0.43$ 时的熔化物冷却析出 LiCl(s) 。而 $w_B=0.63$ 时析出 KCl(s) 。

(1) 绘出 LiCl-KCl 的熔点-组成相图。

(2) 指出图中各相区的相态

(3) 电解槽操作温度为何不能低于 629 K。

解 27:



[8 分]

(正确画出相图 6 分, 正确标出相态 2 分)

(1)根据题意, LiCl 和 KCl 混合物在 629 K、质量分数 w_{KCl} 为 0.50 时有一低共熔物。通过该点 c 应有一根三相平衡共存线 ab。当 w_{KCl} 为 0.43 时, 熔化物从高温冷却到 723 K 析出 LiCl(s), 说明该点 d 一定落在 LiCl 的凝固点下降曲线上。同理 e 点(723K, w_{KCl} 为 0.63)一定落在 KCl 的凝固点下降曲线上。LiCl(A)和 KCl(B)的凝固点分别为 878 K(f 点)和 1048 K(g 点), 连结 fdc 和 gec 曲线即得到完整相图。

(2)电解槽操作温度如果低于 629 K, 电解液全部凝固, Li^+ 无法向阴极移动而析出金属锂。 [2 分]

28. 氯化钾和氟钽酸钾形成化合物 $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$, 其熔点为 758°C , 并且在 KCl 的摩尔分数为 0.2 和 0.8 时, 分别与 KCl、 K_2TaF_7 形成两个低共熔物, 低共熔点均为 700°C 。KCl 的熔点 770°C , K_2TaF_7 的熔点 726°C 。

- (1) 绘出 KCl 和 K_2TaF_7 体系的相图;
- (2) 标明相图各区的相态;
- (3) 应用相律说明该体系在低共熔点的自由度。

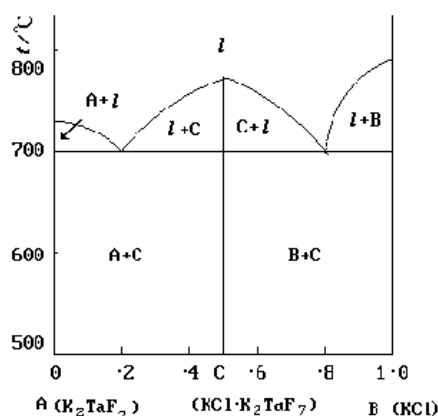
解 28: (1) 稳定化合物的组成用摩尔分数表示应为 $x(\text{KCl})=0.5$, 依题意可绘相图如下。 [5 分]

(2) 各相区的相态如图所示。 [2 分]

(3) 在两低共熔点, 分别是三相平衡共存, 即 $P=3$

据相律 $F+P=C+2$,

在等压下 $F^*=3-P$, 则 $F^*=0$ [3 分]



29. 苯 (A) 和二苯基甲醇 (B) 的正常熔点分别为 6°C 和 65°C , 两种纯态物不互溶, 低共熔点为 1°C , 低共熔液中含 B 为 0.2 (摩尔分数), A 和 B 可形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解。

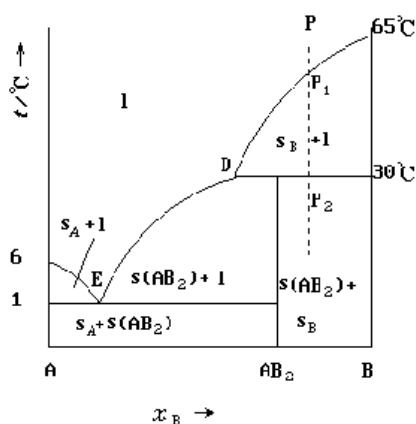
- (1) 根据以上数据画出苯-二苯基甲醇的 $T-x$ 示意图;
- (2) 标出各区域的相态;
- (3) 说明含 B 的摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液在冷却过程中的变化情况。

解 29: (1) 图如下。 [4 分]

(2) 各区域的相态在下图中标出。 [3 分]

(3) 含 B 为 0.8 的不饱和溶液为 P (如图) 冷却到 P_1 时有纯固相 B 析出, 继续冷却固相不断析出, 溶液组成沿 P_1D 曲线变化, 当冷到 30°C 时, 发生下列反应: 溶液 (组成

为 D) + 固相 B \rightarrow 固体 AB_2 (不稳定化合物)。此时, 体系三相平衡, $F^* = 0$, 温度不能改变, 随温度不断冷却, 固体 AB_2 不断增加, 液相量不断减少, 直到溶液全部消失, 剩下固体 B 和 AB_2 , 温度又不断下降。 [3 分]

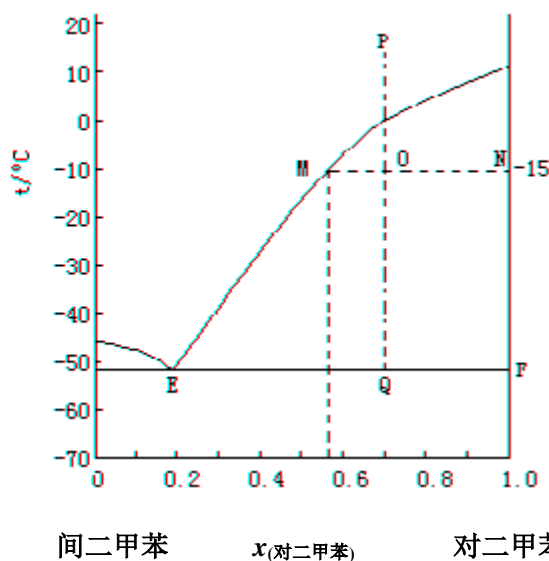


30. 用热分析法测得对二甲苯和间二甲苯的步冷曲线转折点如下表所示:

$x(\text{间二甲苯})$	$x(\text{对二甲苯})$	第一转折点/ $^{\circ}\text{C}$	最低共熔点/ $^{\circ}\text{C}$
1.00	0	-47.9	—
0.90	0.10	-50	-52.8
0.87	0.13	-52.8	-52.8
0.30	0.70	-4	-52.8
0	1.00	13.3	—

- (1) 绘制对二甲苯和间二甲苯的熔点-组成图;
- (2) 若有 100 kg 含对二甲苯的摩尔分数为 0.70 的溶液由 10 $^{\circ}\text{C}$ 冷至 -15 $^{\circ}\text{C}$ 时, 能析出对二甲苯多少?
- (3) 当继续降温时, 可析出纯对二甲苯最多能有多少千克? 此时液相的质量为若干?

解 30: (1) 绘制相图如下:



- (2) 当温度从 P 点降到 O 点(物系点)时, 由图可看出, 液相组成为 $x(\text{对二甲苯}) = 0.56$,

设此时析出的对二甲苯的质量为 m ，则液相的质量应为 $(100 \text{ kg}-m)$ ，根据杠杆规则：

$$m \times (1.00 - 0.70) = (100 \text{ kg} - m) \times (0.70 - 0.56)$$

解得： $m = 31.8 \text{ kg}$ [2 分]

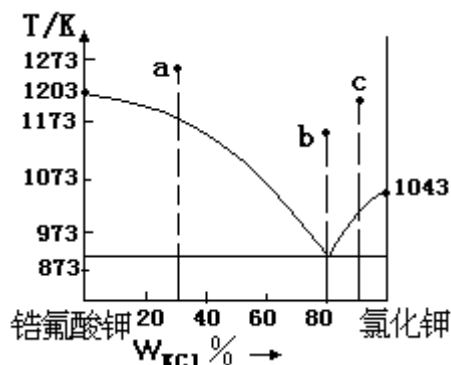
(3) 设析出纯对二甲苯的质量为 $m(s)$ ，则液相的质量 $m(l) = 100 \text{ kg} - m(s)$ ，

则 $m(s) \times (1.00 - 0.70) = [100 \text{ kg} - m(s)] \times (0.70 - 0.133)$

解得： $m(s) = 65.4 \text{ kg}$

故 $m(l) = 100 \text{ kg} - 65.4 \text{ kg} = 34.6 \text{ kg}$ [3 分]

31. 根据相图回答：

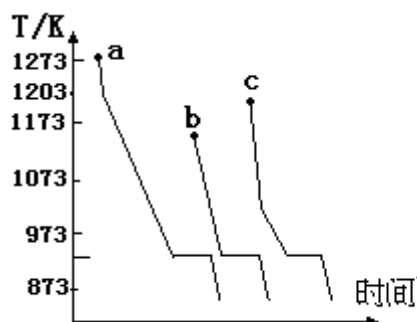


(1) 分别绘出体系自 a, b, c 开始冷却的步冷曲线；

(2) 分别计算 200 克溶液自 a, c 冷却时最多能得到多少克固体, 这种固体是什么？

解 31: (1) 正确绘出三条步冷曲线

[3 分]



(2) 由 a 冷却, 先析出铬酐酸钾 x 克.

所以 $x \cdot 30 = (200 - x)(80 - 30)$ 得 $x = 125$ 克

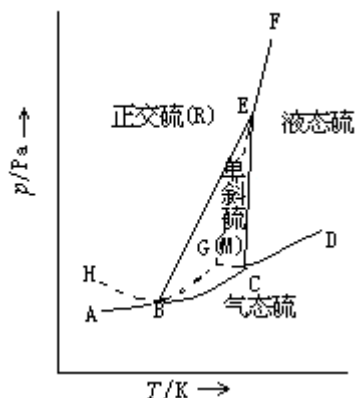
[4 分]

由 c 冷却, 先析出氯化钾 y 克.

所以 $y \cdot 10 = (200 - y)(90 - 80)$ 得 $y = 100$ 克

[3 分]

32. 单组分硫的相图如下图所示。



- (1) 图中实线和虚线各代表什么？
 (2) 硫有几个三相点，各代表哪三相平衡共存？
 (3) D 点代表什么？

答 32: (1) 实线 AB: 正交硫与气态硫平衡曲线, 即 $S(R) \rightleftharpoons S(\text{气})$

实线 BC: 单斜硫与气态硫平衡曲线, 即 $S(M) \rightleftharpoons S(\text{气})$

实线 CD: 液态硫与气态硫平衡曲线, 即 $S(\text{液}) \rightleftharpoons S(\text{气})$

实线 EC: 单斜硫与液态硫平衡曲线, 即 $S(M) \rightleftharpoons S(\text{液})$

实线 BE: 正交硫与单斜硫平衡曲线, 即 $S(R) \rightleftharpoons S(M)$

虚线 BG: 是 AB 的延长线, $S(R) \rightleftharpoons S(\text{气})$, 介稳平衡, 即过热正交硫的蒸气压曲线。

虚线 CG: 是 DC 的延长线, $S(\text{液}) \rightleftharpoons S(\text{气})$, 介稳平衡, 即过冷液态硫的蒸气压曲线。

虚线 EG: 是 E、G 点的连线 $S(R) \rightleftharpoons S(\text{液})$, 介稳平衡, 即过热正交硫的熔化曲线。

虚线 BH: $S(M) \rightleftharpoons S(\text{气})$, 介稳平衡, 即过冷单斜硫的蒸气压曲线。

[9 分]

(2) 硫有 4 个三相点。

B 点: $S(R) \rightleftharpoons S(M) \rightleftharpoons S(\text{气})$

C 点: $S(M) \rightleftharpoons S(\text{气}) \rightleftharpoons S(\text{液})$

E 点: $S(R) \rightleftharpoons S(M) \rightleftharpoons S(\text{液})$

G 点：是 BG 与 CG 两线的交点， $S(R) \rightleftharpoons S(\text{气}) \rightleftharpoons S(\text{液})$ 三相的介稳平衡。

[4 分]

(3)D 点为临界点，温度在 D 点以上，只有气相存在。

[2 分]

33、解：对 1 g 萘，由固态变为液态

$$\Delta_{fus} V = V(1) - V(s) = \frac{1}{\rho(1)} - \frac{1}{\rho(s)} = \frac{\rho(s) - \rho(1)}{\rho(1)\rho(s)} \quad [2]$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= \frac{T \Delta_{fus} V}{\Delta_{fus} H} = \frac{T}{\Delta_{fus} H} \cdot \frac{\rho(s) - \rho(1)}{\rho(1)\rho(s)} \\ &= \left[\frac{80.0 + 273.15}{150.6} \times \left(\frac{1.145 - 0.981}{0.981 \times 1.145} \times 10^{-6} \right) \right] \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \\ &= 0.342 \times 10^{-6} \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \end{aligned} \quad [4]$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{dT}{dp}$$

$$\Delta T = \left[0.342 \times 10^{-6} \times (0.1 \times 10^6) \right] \text{K} = 0.0342 \text{K} \quad [2]$$

34、解：二乙醚的汽化热由特鲁德规则估算

$$\Delta_{vap} H_m = (90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 307.6 \text{ K} = 27700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [4]$$

$$\ln(10^3/101.3) = (-27700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (1/T_2 - 1/307.6 \text{ K}) \quad [4]$$

解得 $T_2 = 390 \text{ K}$ [2]

$$35、\text{解}：\because \ln \frac{p^*(T_2)}{p^*(T_1)} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \quad [3]$$

$$= \frac{60.7 \times 10^3}{8.3145} \times \frac{30 - 20}{(30 + 273.15) \times (20 + 273.15)} = 0.821$$

$$\therefore \frac{p^*(T_2)}{p^*(T_1)} = 2.27$$

$$p^*(T_2) = 2.27 \times 0.160 \text{ Pa} = 0.363 \text{ Pa} \quad [3]$$

$$m = nM = \frac{pV}{RT} M = \left[\frac{0.363 \times 1}{8.3145 \times (30 + 273.15)} \times 200.6 \right] \text{g} = 28.9 \times 10^{-3} \text{g} = 28.9 \text{mg}$$

\therefore 空气中汞的含量是最高允许含量的 2890 倍。 [4]

36、解：

$$(1) \text{ 利用 C-C 方程可得: } \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 8.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [3]$$

$$\text{可逆相变} \quad \Delta_{\text{vap}} G_m^\ominus = 0 \quad [2]$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{T} = 76.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [2]$$

$$Q_p = 8.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1]$$

$$W = -p\Delta V = -931 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1]$$

$$(2) \Delta S_{\text{环}} = -76.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta S_{\text{总}} = \Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus + \Delta S_{\text{环}} = 0 \quad [1]$$

37、解： ① 三相点处三相平衡共存，故上述两关系式同时成立。

$$\ln p = 23.03 - 3754/T \quad \ln p = 19.49 - 3063/T$$

$$\text{联立两式解之得: } p = 44.7 \text{ Pa} \quad T = 195.2 \text{ K} \quad [4]$$

② 将固态氨的饱和蒸气压与温度的关系式 $\ln p = 23.03 - 3754/T$ ，与克一克方程的不定积分式 $\ln p = -\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + C$ 相比较得升华热 $\Delta_{\text{sub}} H_m = 3754 \times 8.314 = 31.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [3]

$$\text{同理可得蒸发热: } \Delta_{\text{vap}} H_m = 3063 \times 8.314 = 25.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [3]$$

$$\text{由焓的状态函数性质有: } \Delta_{\text{sub}} H_m = \Delta_{\text{fus}} H_m + \Delta_{\text{vap}} H_m$$

$$\text{于是: 熔化热 } \Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{vap}} H_m = 5.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [3]$$