

第五章 相平衡练习题答案

1. 答: (D) 2. 答: (C) 3. 答: (B) 4. [答] (A)

5. [答] (D)

$$R = S - N = 5 - 3 = 2 \quad (S \text{ 为物质种数, } N \text{ 为元素数})$$

$$C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$$

$$\Phi = 4 \quad (\text{三固, 一气})$$

$$f = C + 2 - \Phi = 3 + 2 - 4 = 1$$

6. [答] (C) $S = 4$

$$C = S - R - R' = 4 - 1 - 2 = 1$$

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

7. [答] (C)

$$S = 6, R = 4, R' = 0, C = 6 - 4 - 0 = 2$$

$$f^* = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi = 0, \Phi = 3$$

8. [答] (C)

$$S = 5, R = 3, R' = 0, C = 5 - 3 = 2$$

$f^* = 2 - \Phi + 1 = 0$, 最大的 $\Phi = 3$, 除去硫酸水溶液与冰还可有一种硫酸水合物与之共存。

9. [答] (A)

(1) 入塔前, 物种数 $S = 3$, 独立组分数 $C = 3$

(2) 已达平衡 $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

(3) 只充 NH_3 气入塔并达平衡

$$C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$$

$$\text{因 } 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \quad R = 1$$

$$\text{又 } [\text{H}_2] = 3[\text{N}_2] \quad R' = 1$$

10. [答] (A)

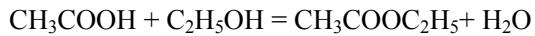
$$C = C - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$$

11. [答] (C)

$$S = n + 1, R = 0, R' = 0$$

$$\text{又 } C = n + 1, \Phi = 2 \quad f = C + 3 - \Phi = n + 1 + 3 - 2 = n + 2$$

12. [答] (C)



$$C = S - R - R' = 4 - 1 - 1 = 2$$

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

13. [答] (C)
 $f = C + 3 - \Phi = 2 + 3 - 2 = 3$

14. [答] (C)

15. [答] (B)
 $C = S - R - R' = 3 - 0 - 0 = 3$
 $f = C - \Phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$

16. [答] (B)
 $f = C + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$

17. [答] (B)
 $C = 2$ (蔗糖, 水), $\Phi = 2$ (蔗糖溶液, 纯水)
 $f = C + 3 - \Phi = 2 + 3 - 2 = 3$, $f^* = 2$
在渗透平衡的体系中, 有二个平衡压力, 即 p (纯水) 和 p (糖水)
所以, 相律应写成: $f + \Phi = C + 3$

18. [答] (A)
恒沸混合物与化合物不同, 没有确定的组成。只在压力恒定时,
其组成才一定, 即恒沸混合物的沸点随外压而改变。

19. [答] (1) (B)
(2) (B)
(3) (B) $f = C + 3 - \Phi = 3 + 3 - 4 = 2$

20. [答] (B)
因为等温下 $f^* = 2 - \Phi + 1$ Φ 最多为 3
所以, 除水蒸汽相外, 最多可有两种水合盐

21. [答] (C)
按 $f^* = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$, 最多为 $\Phi = 3$
现已有溶液和冰两相, 故最多只有一种水合盐

22. [答] (D) $\Phi = C + 2 - f = 2 + 2 - 0 = 4$

23.
[答] (1) (D) (2) (B) $f = C + 3 - \Phi = (S - R - R') + 3 - \Phi = (4 - 1 - 0) + 3 - 4 = 2$

24. [答] (B)

25. [答] (C)

26. 答: (A) 因为有两个平衡压力: p (纯溶剂) 和 p (溶液), 再加上 T , 所以最后应加 3。

27. [答] (A) 是错误的。 28. [答] (B)
 29. [答] (D) 30. [答] (B)
 31. [答] (C)
 32. [答] (D)
 (因为 液体-蒸气曲线在这一点上结束)

33. [答] (D)
 无论压力如何,温度在 124 K以上不能液化N₂。

34. [答] (D)

35. [答] (C)

36. [答] (C)

37. [答] (C)

因为 由凝聚相变为蒸气其 $\Delta H > 0$ (吸热)
 所以 $d\ln p/dT > 0$, p 必随 T 之升高而增大

38. [答] (B)
 因为 $\Delta_{\text{sub}}H_m = -2.303 \times 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (-2560 \text{ K}) = 49.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

39. 答: (C) 气相区: $f = C - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$

气液共存区: $f = C - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$

临界点: $f^{**} = C - \Phi + 0 = 1 - 1 + 0 = 0$ (各物质在临界点时 T, p 有定植)

40. 答: (D)

根据水的相图, 欲使水在 373.15 K 时稳定存在, 水的蒸气压必须大于
 它在该温度下的平衡蒸气压 101.325 kPa。

41. [答] (B)

42. [答] (C)

43. [答] (2)

$x_A = 0.5$ 的 A 和 B 蒸气压小于纯 A 纯 B 的蒸气压, 说明
 $p-x$ 图上有最低点, 则 $T-x$ 图上一定有最高点。

44. [答] (1) (A)

(2) (C)

45. [答] (A) 46. [答] (A)

47. [答] (1) B (2) C

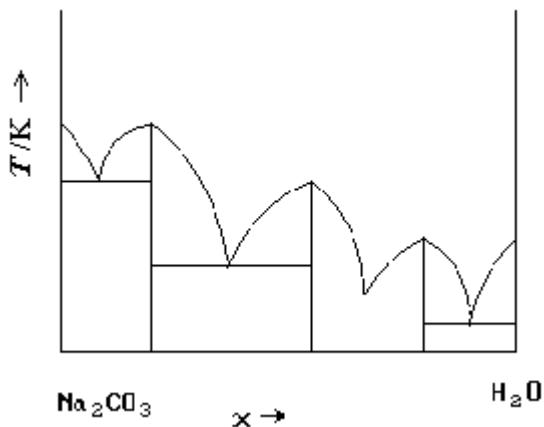
$$\mu_A(s) = \mu_A(l) = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

$$(1) \quad RT \ln a_A = \mu_A(s) - \mu_A^* \text{ (纯固 A)} = 0 \quad a_A = 1$$

$$(2) \quad RT \ln a_A = \mu_A(s) - \mu_A^* \text{ (过冷液 A)} < 0 \quad a_A < 1$$

48. [答] (D)

据相图可判断



49. [答] (A)

50. [答] (B)

51. [答] (1) (C)

(2) (D)

52. [答] 定性 因数 变量 相

53. [答] 物理性质 化学性质

54. [答] 变更 固定不变的

55. 答: 浓度 温度 压力

56. 答: 不止一个 封闭 热的交换 功的传递 物质的交流

57. 答: (1) 2, (2) 2

58. 答: 2; 温度和I₂在一个液相中的浓度

$$(f^* = C + 2 - \Phi = 3 + 1 - 2 = 2)$$

59. 答: 没有

$$C = S - R - R = 3 - 0 - 1 = 2$$

$$f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1$$

60. 答: (1) 二相; (2) 二相

61. 答: 2; 1

62. 答: (1) 4

$$\Phi = C + 2 - f = 4$$

(2) KCl(s)、冰、KCl-H₂O饱和液、蒸气

63. 答: (1) 3; (2) 2; (3) 1

64. 答: (1) 2; (2) 2

65. 答: $R = \text{物种数} - \text{元素数} = 6 - 4 = 2$; $C = S - R - R' = 6 - 2 - 0 = 4$

66. 答: (1) 2; (2) 1

67. 答: 3



$\text{AlCl}_3(\text{s})$ 溶于水全部水解时, 上述反应式不存在, 此时

$$S = 3[\text{H}_2\text{O}, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{HCl}]$$

$$R = 0, R' = 0$$

$$\text{故 } C = S = 3$$

68. 答: (4)

69. 答: 2 2 2

$$C = 2 \text{ (蔗糖、水)}$$

$$\Phi = 2 \text{ (蔗糖水溶液、纯水)}$$

在渗透平衡时, 体系中有两个平衡压力, 即 p (纯水) 和 p (糖水), 所以, 相律为:

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

70. 答: 2; 5; 不变; 升高

71. 答: $S=4$; $C=3$; $\Phi=4$; $f=2$

(1分) (1分) (1分) (2分)

72. 答: 3 5 0

73. [答] (1) $f = C + 3 - \Phi = 2 + 3 - 2 = 3$

$$(2) f^{**} = C + 0 - \Phi = 1 + 0 - 1 = 0$$

$$(3) f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$$

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

74. [答] $S = 6$, $R = 2$, $C = 6 - 2 = 4$

$$f = 4 - 3 + 2 = 3$$

75. [答] $f = 3$

76. [答] $f = C - \Phi + 3$

77. [答] 2

78. [答] $f^* = (S - R - R') - \Phi + 1 = (3 - 0 - 0) - 1 + 1 = 3$

变量为温度 T 和任意两种物质的浓度。

79. [答] 3

2

4

因为 对于渗透平衡, 相律应为 $f = C - \Phi + 3$

80. [答] 2

81. [答] $C=4$ $f=3$

82. 答: $S' + 1 = 2 = S' + 2$
 $\Phi = 2$

$$f = C - \Phi + 3 = (S + 1) - 2 + 3 = S + 2$$

83. 答: 2

$$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$$

$$\Phi = 2$$

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

84. 答: 固、液、气三态可以平衡共存时的温度和压力

85. 答: 降低 升高

86. 答: (1) 纯水的气、液、固三相平衡的温度和压力有确定值。
(2) 水的固液平衡温度与压力有关。

通常所指的水的冰点是指暴露在空气中的水。在外压为 101 325 Pa 时的固液平衡温度。

87. [答] 2; a 和 b

88. [答] 当温度略高于低共熔温度时所对应的组成。

89. [答] 饱和蒸气压 摩尔质量

90. [答] $x_B(g) > x_B(\text{总}) > x_B(l)$

$x_B = 0.6$ 恒沸混合物

91. 5 分

[答] 1 区: 1

2 区: $s_1 + 1$

3 区: $s_2 + 1$

4 区: s_2

5 区: $s_1 + s_2$

6 区: s_1

a 点: 1(单相)

b 点: $s_1 + 1$ (两相)

c 点: s_1 (单相)

EFG 线上 (不包括两端点): $s_1 + s_2 + 1$ (三相)

92. [答] (1) ① 熔液
 ② 熔液 + 纯 Sn
 ③ Sn(s) + Ag₃Sn
 ④ 熔液 + 纯 Ag₃Sn(s)
 ⑤ 熔液 + 固溶体
 ⑥ Ag₃Sn(s) + 固溶体
 ⑦ 固溶体
- (2) 不稳定
 73.2
 (3) 960
 80
 (4) 低共熔点
 (5) 转熔温度 (或不相合熔液)
 组成为 M 的熔液 + 组成为 G 的固溶体 → Ag₃Sn(不稳定化合物)
- (6) M 和 E
 M
 t_E

93. [答] $C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1 \quad f = 1 - 2 + 2 = 1$

94. [答] $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{I}_2} = p y_{\text{H}_2\text{O}}/p y_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{I}_2}$
 $= m_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{I}_2}/m_{\text{I}_2} M_{\text{H}_2\text{O}}$
 $= (0.10 \text{ kg})(0.254 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})/[(0.0819 \text{ kg})(0.01802 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})]$
 $= 17.21$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{I}_2} = 101325 \text{ Pa}$$

$$(101325 \text{ Pa} - p_{\text{I}_2})/p_{\text{I}_2} = 17.21$$

$$p_{\text{I}_2} = 5564 \text{ Pa}$$

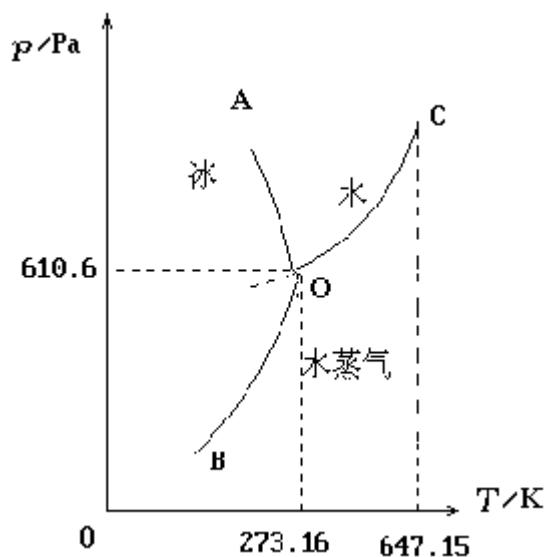
95. [答] 多相 相数 独立组分数 自由度

96. [答] (1),(2),(5),(6)只有一相
 (3),(4),(7),(9)有两相
 (8)有三相

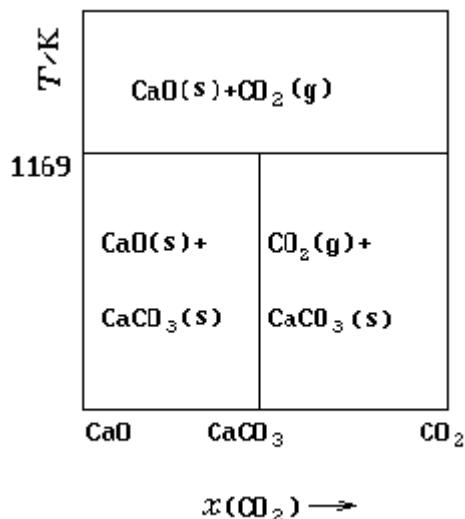
97. [答] 图中有以下几个错误

- (1) O 点为水的三相点，它是水在它三相点的蒸气压力下的凝固点，为 273.16 K，而通常的冰点为 273.15 K，是指在 $p = 101325 \text{ Pa}$ 下被空气饱和的水和冰的平衡温度 (由空气的溶入，使冰点下降 0.0023 K，压力从三相点增加到大气压又使冰点下降 0.0075 K，故冰点比三相点低 0.01 K)

- (2) OA 线的斜率应为负值, 压力增加时冰点降低。根据克拉贝龙方程
 $dp/dT = \Delta H/(T\Delta V)$, 水结冰后 $\Delta H < 0$, $\Delta V > 0$, 故 $dp/dT < 0$ 。
(3) OC 线只能延到水的临界温度 $T = 647.15$ K, 因此修改后的水的相图
如下所示。



98. [答] 当温度低于 1169 K 时: 若物系组成 $x(\text{CaO}) > 0.5$ 时, $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 两相共存; 当 $x(\text{CO}_2) > 0.5$ 时, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 两相共存。



- 99.[答] 各相区的相态,及各曲线的意义如下:

相区 相 态	相区 相 态
① 水蒸气+ $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$	② 水蒸气+溶液
③ 溶液	④ 溶液+ $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$
⑤ 冰+ 溶液	⑥ 溶液+ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s)$
⑦ $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s)$	⑧ 冰+ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s)$
ab 线 硫酸钠水溶液的凝固点下降曲线	bc 线 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度曲线
cd 线 Na_2SO_4 的溶解度曲线	de 线 硫酸钠水溶液的沸点升高曲线

(1)→⑧ (8 分); ab,bc 线 (1 分), cd,de 线 (1 分)

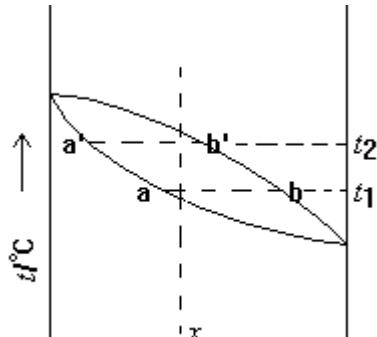
100 答: (C)

102. 答: (B)

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

103.

答: (C)



A $x_B \rightarrow$ B

由图可以看出: B 物质的蒸气压比 A 大。当在定压下, 体系总浓度为 x , 当由 t_1 升温至 t_2 时, 气相的浓度 b 点的大于 b' 点, 而液相浓度 a 点的大于 a' 点, 故 (C) 的答案是对的。

104 答: (B) 105 答: (C)

106 答: A 和 B 能具有共沸混合物, 且组成恰好为其共沸组成时。

107 答: (1) E; (2) A 或 B。视 A 和 B 的比例而定。

108 答: 1

109 答: 1

$$C = S - R - R' = 2 - 0 - 0 = 2$$

110. 答: 0 在 CD 线上(不包括两个端点)各种组成的体系都存在三相平衡, 改变体系的总组成, 只是改变三相的相对数量, 而三相的组成恒定不变, 总组成不是自由度, 故自由度为零。

111.[答] 图中 6 个区域的相是:

1: l+AB; 2: l+A₂B₂; 3: A₂B₃+AB₂

4: l₁+l₂; 5: AB+AB₂; 6: l+B

I 线是共晶线, 在线上发生共晶转变: l(I) → A+AB,

II 线是共晶线, 在线上发生共晶转变: l(II) → AB+A₂B₃,

III 线是共析线, 在线上发生共析转变: A₂B → AB+AB₂,

IV 线是包晶线, 在线上发生包晶转变: l(IV)+A₃B₃ → AB₂,

V 线是偏晶线, 在线上发生偏晶转变: l₂ → l₁+B,

VI 线是共晶线, 在线上发生共晶转变: l(VI) → AB₂+B