

物理化学阶段考试试题（2）

1 一定温度下，水和乙醇的均相混合物的密度为 $0.8494 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，水的摩尔分数为 0.4，乙醇的偏摩尔体积为 $57.5 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求混合物中水的偏摩尔体积。

1 以 1 摩尔溶液为基准，可计算出溶液的摩尔质量 $M=M_{\text{水}}x_{\text{水}}+M_{\text{乙醇}}x_{\text{乙醇}}=34.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
摩尔体积为 $V_m=M/\rho=40.97 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，根据集合公式：
 $40.97=0.6\times57.5+0.4\times(V_{\text{乙醇}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$ ，可解得 $V=16.18 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2 辛烷的正常沸点是 125.7°C ，假定辛烷遵守楚顿 Trouton 规则，求 298.15K 辛烷的饱和蒸汽压。

根据克一克方程和楚一顿规则，

$$\ln \frac{p / \text{Pa}}{101325} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) = \frac{88}{8.314} \left(1 - \frac{125.7 + 273.15}{298.15} \right) = -3.575$$

所以，可解得辛烷的饱和蒸汽压 $p = 2839 \text{ Pa} = 2.84 \text{ kPa}$ 。

3 293K 时，HCl 气体溶于苯形成理想稀溶液。气液平衡时，液相 HCl 的摩尔分数为 0.0385，气相苯的摩尔分数为 0.095，已知 293K 纯苯的饱和蒸汽压为 10.01 kPa ，求平衡时的气相总压及 HCl 在苯中的亨利系数。

因为	$p^* = p^*_\text{苯}(1-x_{\text{HCl}}) = p_\text{总} v_\text{苯}$
即	$10.01(1-0.0385) \text{ kPa} = 0.095 p_\text{总}$
所以	$p_\text{总} = 101.31 \text{ kPa}$
且有	$K_x = p_{\text{HCl}}/x_{\text{HCl}} = p_\text{总}(1-v_\text{苯})/x_{\text{HCl}}$ $= 101.31(1-0.095)/0.0385$ $= 2381.4 \text{ kPa}$

4 某液体 A 能溶解于液体 B 中少许，溶解度为 $x_A=0.0001$ ，但液体 B 不能溶解于液体 A，分别以拉乌尔定律和亨利定律为参考态，求纯液体 A 及溶液中 A 的活度和活度因子。

以惯例 I 为参考态时，纯液体 A 即参考态，其 $a_{\text{IA}}=1$ ，因 $x_A=1$ ，所以 $\gamma_{\text{IA}}=1$ ；
此时溶液中 A 的化学势等于参考态化学势，故其 $a_{\text{IA}}=1$ ，但 $x_A=10^{-4}$ ，
所以 $\gamma_{\text{IA}}=1/10^{-4}=10^4$ 。

以惯例 II 为参考态时，溶液中 A 的浓度极稀，活度即浓度， $a_{\text{IIA}}=10^{-4}$ ， $\gamma_{\text{IIA}}=1$ ；
此时纯液体 A 的化学势与溶液中 A 的化学势相等，因此 $a_{\text{IIA}}=10^{-4}$ ，但 $x_A=1$ ，
所以 $\gamma_{\text{IIA}}=10^{-4}$ 。

5 萍溶于苯形成理想溶液，萍的熔点为 80°C ，摩尔熔化焓为 $18.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算 25°C 时萍在苯

中的溶解度，以摩尔分数计。

在理想溶液中将萘视为溶剂，萘的溶解度与温度的关系即溶液浓度与凝固点的关系，设萘在苯中的溶解度以摩尔分数表示，根据凝固点降低公式，有

$$\ln x = \frac{\Delta_f H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{18950}{8.314} \left(\frac{1}{353.15} - \frac{1}{298.15} \right) = -1.1906$$

所以 $x(\text{萘})=0.304$

6 某水溶液含有少量非挥发性溶质，凝固点为 271.65K。已知水的 $k_f=1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $k_b=0.52\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25 °C 时纯水的蒸汽压为 3.168 kPa, 求

- (1) 水的正常沸点；
- (2) 25 °C 水溶液的蒸汽压；
- (3) 25 °C 水溶液的渗透压。

(1) $\Delta T_f=(273.15-271.65)\text{K}=1.50\text{K}$, 因为 $\Delta T_f=K_f b$, $\Delta T_b=K_b b$, 所以

$$\frac{1.5\text{K}}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b} = \frac{1.86}{0.52}, \quad \Delta T_b = 0.42\text{K},$$

溶液正常沸点 $T=(373.15+0.42)\text{K}=373.57\text{K}$ 。

(2) $b=(1.5/1.86)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=0.806\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$x = \frac{0.806}{1000/18 + 0.806} = 0.0143$$

由拉乌尔定律 $p=p^*x=3.168\times(1-0.0143)\text{kPa}=3.123\text{kPa}$ 。

(3) 因为在稀溶液中, $c=0.806\times10^3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

所以 $\pi=cRT=0.806\times10^3\times8.314\times298.15\text{Pa}=2.0\text{MPa}$ 。

7 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度数。

- (1) $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ 在抽空的容器中部分分解为 $\text{Ag}(s)$ 和 $\text{O}_2(g)$;
- (2) $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ 在抽空的容器中部分分解为 $\text{NH}_3(g)$ 和 $\text{HCl}(g)$;
- (3) 水与苯酚形成两个共轭的液相;
- (4) CO_2 、 CO 与 H_2O 形成气液平衡体系;
- (5) $\text{NaCl}(s)$ 和 $\text{KNO}_3(s)$ 溶于水形成 NaCl 饱和溶液(有固体 NaCl 存在);
- (6) 含有 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 的水溶液中有固体 NaCl 析出
- (7) AlCl_3 溶于水后发生水解并有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀生成。

(1) $C=3-1=2$, $\phi=3$, $f=2-3+2=1$;

(2) $C=3-1-1=1$, $\phi=2$, $f=1-2+2=1$;

(3) $C=2$, $\phi=2$, $f=2-2+2=2$;

(4) $C=3$, $\phi=2$, $f=3-2+2=3$;

(5) $C=3$, $\phi=2$, $f=3-2+2=3$;

(6) $C=6-1-1=4$, $\phi=2$, $f=4-2+2=4$;

(7) 因有反应: $\text{AlCl}_3+3\text{H}_2\text{O}=\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow+3\text{HCl}$, $C=4-1=3$, $\phi=2$, $f=3-2+2=3$;

8 CO_2 的临界温度 304.2K、临界压力 7386.6kPa、三相点为 216.4K, 517.77kPa；固态 CO_2 比液体 CO_2 密度大；

(1) 画出 CO_2 的 p-T 图，并指出各相区的相态；(2) 在 298K 估计装 CO_2 液体的钢瓶中压力多大？

(1) CO_2 相图如右。固态 CO_2 熔化时吸热且体积增大，所以固—液平衡线斜率为正。

(2) 气—液平衡线方程可表示为

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

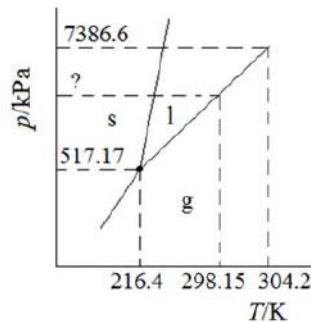
当 $T_1=216.4\text{K}$, $T_2=304.2\text{K}$ 时, $p_1=517.77\text{kPa}$,
 $p_2=7386.6\text{kPa}$, 即

$$\ln \frac{7386.6}{517.77} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{216.4\text{K}} - \frac{1}{304.2\text{K}} \right)$$

令 $T=298.15\text{K}$ 时, 平衡体系压力为 p , 则

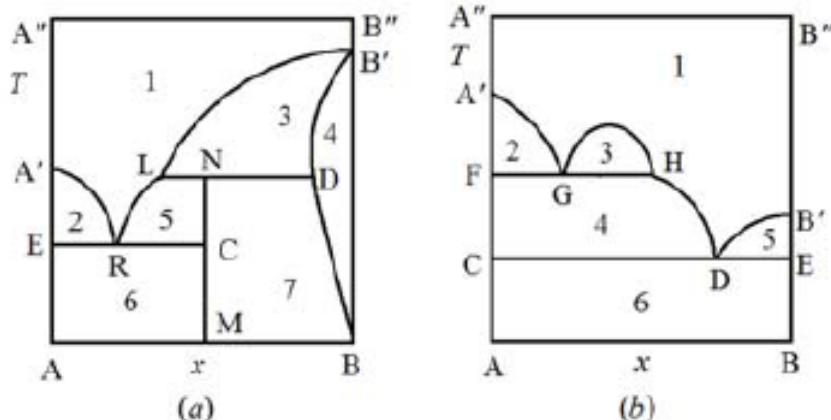
$$\ln \frac{p / \text{kPa}}{517.77} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{216.4\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

两式相比, 可解出 $p=6.47\text{MPa}$ 。



习题11图

9 指出图中二元凝聚系固液平衡相图中的单相区、两相区和三相线，并说明各相区的相态和自由度。



(a) 单相区: AA'(固态 A), A'A''(液态 A), BB'(固态 B), B'B''(液态 B), 1(溶液), 4(固溶体), MN(化合物);

两相区: 2(固态 A+溶液), 3(固溶体+溶液), 5(化合物+溶液), 6(固态 A+化合物), 7(化合物+固溶体);

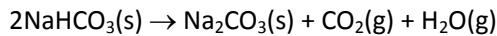
三相线: LND(溶液+固溶体+化合物), ERC(固态 A+溶液+化合物)。

(b) 单相区: AA'(固态 A), A'A''(液态 A), BB'(固态 B), B'B''(液态 B), 1(溶液);

两相区: 2(固态 A+溶液), 3(溶液+溶液), 4(固态 A+溶液), 5(固态 B+溶液), 6(固态 A+固态 B);

三相线: CDE(固态 A+溶液+固态 B), FGH(固态 A+溶液+溶液)。

10 将 $\text{NaHCO}_3(s)$ 放入真空容器发生如下反应



已知 298K 下列数据：

物质	NaHCO_3	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-947.7	-1130.9	-393.5	-241.8
$S_m^\theta / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	102.1	136.6	213.6	188.7

求：(1) 298K 反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 及 K^θ ；(2) 平衡时体系的总压；(3) 298K 大气中 H_2O 和 CO_2 的分压分别为 3168Pa 及 30.4Pa，判断 NaHCO_3 在大气中能否分解？

$$\Delta_r H_m^\theta = [(-241.8) + (-393.5) + (-1130.9) - 2 \times (-947.7)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 129.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = (188.7 + 213.6 + 136.6 - 2 \times 102.1) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 334.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = (129200 - 298.15 \times 334.7) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 29409 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\theta = \exp(-29409/8.314 \times 298.15) = 7.04 \times 10^{-6}$$

(2) 由标准平衡常数表示式： $[(1/2)p/p^\theta]^2 = 7.04 \times 10^{-6}$,

可解得平衡时体系总压为： $p = 0.53 \text{ kPa}$

(3) 大气中： $J_a = 3168 \times 30.4 \text{ Pa}^2 / (p^\theta)^2 = 9.63 \times 10^{-6} > K^\theta$ ，不能分解。