

苏州大学 物理化学(一)上 课程试卷测验二

序号
37

考试形式 闭 卷 2020年12月7日共6页

院系材料与化学化工学部 年级 2018级 专业 应用化学
学号 18940109 姓名 何昊洋 成绩 100

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° 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 79 993 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?

$$\text{解: } P_A^* x_A + P_B^* x_B = P^{\circ} \quad P_A^* 106658 x_A + 79993 x_B = 106658 \quad \text{且 } x_A + x_B = 1 \quad \therefore x_A = 0.8 \quad x_B = 0.2$$

2. 对于渗透平衡体系, 相律的形式可写成何种形式?
 $\text{自由度 } f = C - R - R' = \text{溶质数} + 1 (\text{溶剂}) = n + 1$ 两边浓度不变, 温度不变 $P = 3 f = n + 2$ $y_B = 1 - y_A = 0.158$
 $\text{自由度 } f = C - R - R' = n + 1 - 2 + 1 = n + 0$ 两边浓度不变, 温度不变 $P = 2 f = n + 1$ $\text{液相: } A: 0.8 \quad B: 0.2$
 $\text{气相: } A: 0.842 \quad B: 0.158$
3. 在 400 K 时, 将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(s)$ 放入真空容器中, NH_4HCO_3 按下式分解并达到平衡: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(s) = \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$, 分析该体系的组分数 C 和自由度数 f 各位为多少?

$$C = 4 - 1 - 2 = 1 \quad f = C - R + 1 = 1 + 1 - 2 = 0$$

$$C = 5 - R - R' = 4 - 3 = 1$$

$$f = C - R + 1 = 1 + 1 - 2 = 0$$

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 $y_2 = 0.182$, 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。

$$y_1 = 1 - y_2 = 0.818 \quad P_1 = P y_1 = 29398 \times 0.818 = 5.35 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^{\infty}} = \frac{5.35 \times 10^3 \text{ Pa}}{29571 \text{ Pa}} = 0.181 \quad \text{故活度为 } 0.181$$

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。

$\mu_A^*(T, p)$: 一定温度, 一定压力, 符合拉乌尔定律的纯溶剂 A 的化学势

$\mu_B^*(T, p)$: 一定温度, 一定压力, 当 $x_B = 1$ 时的符合拉乌尔定律的假想态化学势。

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 $1.38 \times 10^6 \text{ Pa}$, 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 $\Delta_{\text{vap}}H_m^{\circ} = 40.63 \text{ kJ/mol}^{-1}$, 纯水的正常沸点为 373 K。

解: $\pi = x_B RT$ $x_B = \frac{\pi}{RT} = \frac{1.38 \times 10^6 \text{ Pa}}{8.314 \times 298 \text{ mol/l}} = 55.7 \text{ mol/l}$ 故 $x_B = 55.7 \text{ mol/l}$

(2) 质量分数 $x_B' = \frac{x_B \cdot M_W}{M_H_2O} = \frac{55.7 \text{ mol/l} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{10^3 \text{ kg/l}} = 0.01$ $x_A' = 1 - x_B' = 0.99$

$$\ln x_A' = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) \quad \text{即 } \ln 0.99 = \frac{40.63 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_b} = 373.13 \text{ K}$$

7. 固体 CO_2 的蒸气压与温度间的经验式为:

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

已知汽化热 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 17580 \text{ J/mol}^{-1}$, 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: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}$ $dp = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} dT$ $\int dp = \int \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} dT$ $dp = \int \frac{17580}{8.314 T^2} dT$

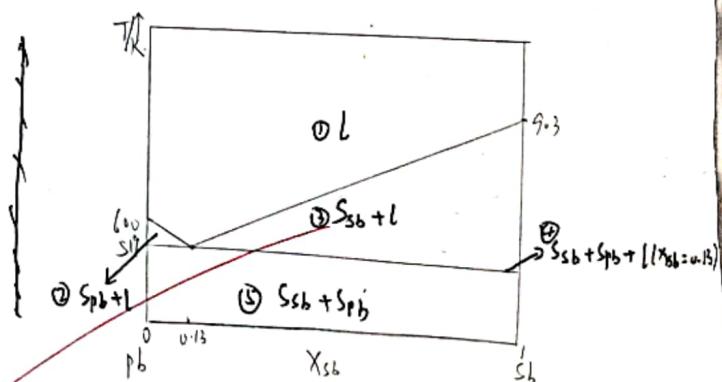
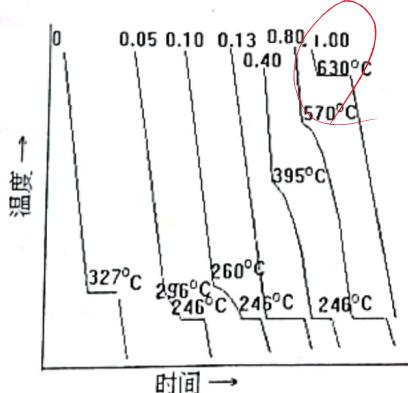
$$\ln p = \int \frac{2115}{T^2} dT \quad \ln p = -\frac{2115}{T} + C \quad \text{三相平衡时固态、液态、气态: } \ln p = -\frac{3116 \text{ K}}{217 \text{ K}} + 27.537 = 13.178 \text{ Pa}$$

$$\text{代入 } \ln p = 13.178 \text{ Pa}, T = 217 \text{ K} \text{ 代入 } \ln p = -\frac{2115}{T} + C \quad \text{得 } C = 22.925$$

故经验公式: $\ln p = -\frac{2115}{T} + 22.925$

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、相数及自由度数。



序号	相数	自由度数
①	1	$2-1+1=2$
②	2	$2-2+1=1$
③	2	$2-2+1=1$
④	3	$2-3+1=0$
⑤	2	$2-2+1=1$