

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 $V_{\text{m}}=M/\rho=40.97\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，根据集合公式：
 $40.97=0.6\times 57.5+0.4\times(V_{\text{乙醇}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$ ，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-克方程和楚-顿规则，

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

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 10.01kPa ，求平衡时的气相总压及 HCl 在苯中的亨利系数。

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

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 萘溶于苯形成理想溶液，萘的熔点为 80°C ，摩尔熔化焓为 $18.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算 25°C 时萘在苯

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 $p=p^*x_{\text{水}}=3.168\times(1-0.0143)\text{kPa}=3.123\text{kPa}$ 。

(3) 因为在稀溶液中， $c=0.806\times 10^3\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

所以 $\pi=cRT=0.806\times 10^3\times 8.314\times 298.15\text{Pa}=2.0\text{MPa}$ 。

7 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度。

- (1) $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 在抽空的容器中部分分解为 $\text{Ag}(\text{s})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$;
- (2) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 在抽空的容器中部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$;
- (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) $\text{NaCl}(\text{s})$ 和 $\text{KNO}_3(\text{s})$ 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

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

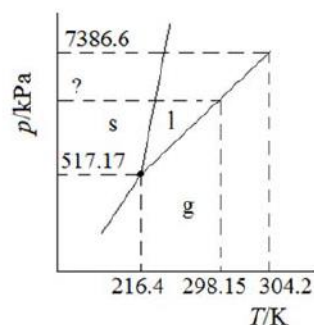
当 $T_1=216.4\text{K}$, $T_2=304.2\text{K}$ 时, $p_1=517.77\text{kPa}$,
 $p_2=7386.6\text{kPa}$, 即

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

令 $T=298.15\text{K}$ 时, 平衡体系压力为 p , 则

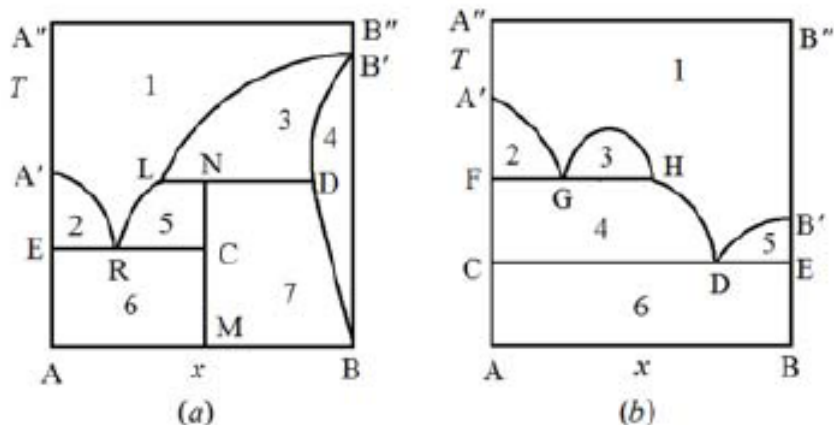
$$\ln \frac{p/\text{kPa}}{517.77} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{216.4\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

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);

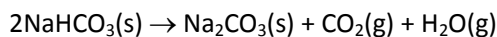
三相线: LND (溶液+固溶体+化合物), ERC (固态 A+溶液+化合物)。

(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 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 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
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-947.7	-1130.9	-393.5	-241.8
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	102.1	136.6	213.6	188.7

求: (1) 298K 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus ; (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?

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

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

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

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

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

可解得平衡时体系总压为: $p = 0.53 \text{ kPa}$

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