

## 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  $S = 3$ , 独立组与数  $C = 3$

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

(3) 只充  $\text{NH}_3$  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)

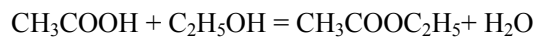
$$C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$$

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,  $f^* = 2 - \Phi + 1$   $\Phi$  最多为 3  
 所以, 除水蒸汽相外, 最多可有二种水合盐
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  $N_2$ 。

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

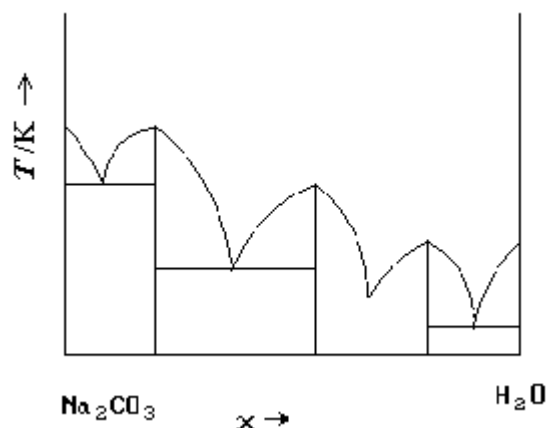
$$\mu_A(s) = \mu_A(l) = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

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

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

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 $I_2$ 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

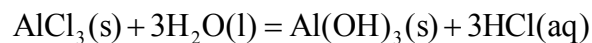
61. 答: 2; 1

62. 答: (1) 4

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

(2)  $KCl(s)$ 、冰、 $KCl-H_2O$ 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

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

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

故  $C = S = 3$

68. 答: (4)  
 69. 答: 2 2 2  
 $C = 2$  (蔗糖、水)  
 $\Phi = 2$  (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  $\text{Sn(s)} + \text{Ag}_3\text{Sn}$

④ 熔液 + 纯  $\text{Ag}_3\text{Sn(s)}$

⑤ 熔液 + 固溶体

⑥  $\text{Ag}_3\text{Sn(s)} + \text{固溶体}$

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  $\rightarrow \text{Ag}_3\text{Sn}$ (不稳定化合物)

(6) M 和 E

M

$t_E$

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

94. [答]  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{I}_2} = p y_{\text{H}_2\text{O}}/p y_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{I}_2}$

$$= m_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{I}_2} / m_{\text{I}_2} M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= (0.10 \text{ kg})(0.254 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}) / [(0.0819 \text{ kg})(0.018 02 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})]$$

$$= 17.21$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{I}_2} = 101\,325 \text{ Pa}$$

$$(101\,325 \text{ Pa} - p_{\text{I}_2})/p_{\text{I}_2} = 17.21$$

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

95. [答]    多相    相数    独立组分数    自由度

96. [答]    (1),(2),(5),⑥只有一相

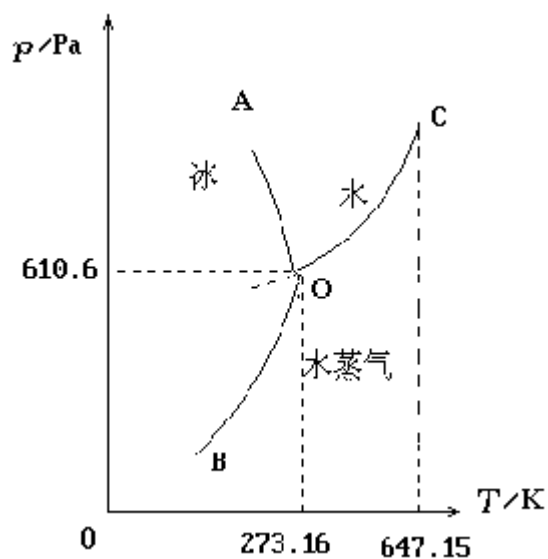
(3),(4),⑦,⑨有两相

⑧有三相

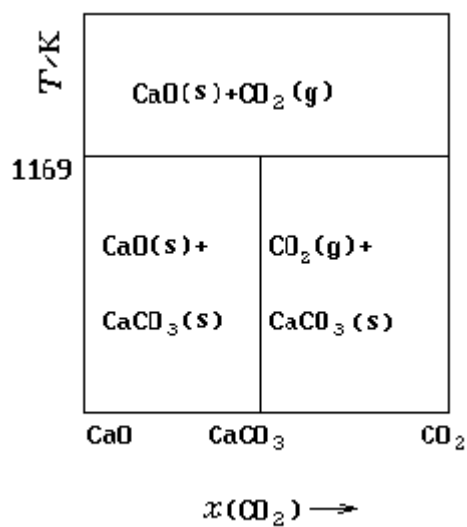
97. [答] 图中有以下几个错误

(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  $p = 101\,325 \text{ Pa}$  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, 压力从三相点压力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  $T = 647.15 \text{ K}$ , 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+ $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  | ②    | 水蒸气+溶液  |
| ③    | 溶液   | ④    | 溶液+ $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$                            |
| ⑤    | 冰+ 溶液  | ⑥    | 溶液+ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ |
| ⑦    | $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | ⑧    | 冰+ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  |
| 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 | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 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)

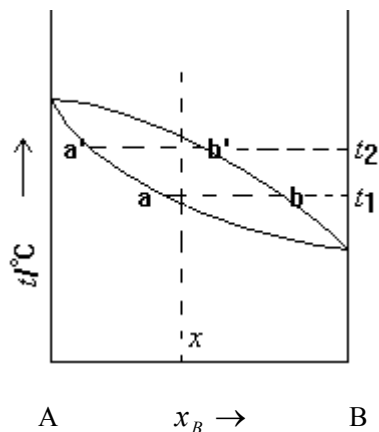
101 答: (B)

102. 答: (B)

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

103.

答: (C)



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 点的的大于  $b'$  点, 而液相浓度 a 点的的大于  $a'$  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:  $l + A_2B_2$ ; 3:  $A_2B_3 + AB_2$

4:  $l_1 + l_2$ ; 5:  $AB + AB_2$ ; 6:  $l + B$

I 线是共晶线, 在线上发生共晶转变:  $l(I) \rightarrow A + AB$ ,

II 线是共晶线, 在线上发生共晶转变:  $l(II) \rightarrow AB + A_2B_3$ ,

III 线是共析线, 在线上发生共析转变:  $A_2B \rightarrow AB + AB_2$ ,

IV 线是包晶线, 在线上发生包晶转变:  $l(IV) + A_3B_3 \rightarrow AB_2$ ,

V 线是偏晶线, 在线上发生偏晶转变:  $l_2 \rightarrow l_1 + B$ ,

VI 线是共晶线, 在线上发生共晶转变:  $l(VI) \rightarrow AB_2 + B$