1. 证明对于实际溶液，饱和蒸气压、活度、摩尔分数、活度系数四者都必须满足Gibbs-Durham公式。提示（1）我们已经推出化学势满足Gibbs-Durham公式，这可以是你的出发点；（2）这些关系式在后续内容中会起重要作用。

解：首先列出化学势的Gibbs-Durham公式，。

由于，由于和与体系变化无关，所以可知符合Gibbs-Durham公式。又由于，所以也符合Gibbs-Durham公式。

接下来我们证明摩尔分数符合Gibbs-Durham公式：

最后我们证明活度系数。由于和都符合Gibbs-Durham公式，所以显然也符合Gibbs-Durham公式。

注：Gibbs-Durham公式的扩展形式——，表示为体系内有关温度、压强、物质的量的函数。

1. （348页19题）二硫化碳和丙酮可以以任意比例形成溶液。实验测得，在常温常压下，溶液两个组分的饱和蒸气压（以标示二硫化碳饱和蒸气压，以代表丙酮饱和蒸气压）如下所示。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0.0 | 0.06 | 0.13 | 0.26 | 0.34 | 0.43 | 0.52 | 0.66 | 0.73 | 0.80 | 0.93 | 1.0 |
|  | 0.0 | 16.0 | 26.6 | 41.3 | 46.6 | 51.3 | 54.6 | 58.6 | 60.6 | 62.6 | 65.3 | 66.6 |
|  | 46.6 | 44 | 41.3 | 37.3 | 35.3 | 33.3 | 32.6 | 29.3 | 28.6 | 26.0 | 16.0 | 0.0 |

请计算，在二硫化碳摩尔分数等于和时，各组分的活度系数。

解：据时的，可知纯态的饱和蒸气压、。

由于得，当二硫化碳摩尔分数为时，，；当二硫化碳摩尔分数为时，，。

1. （348页20题）利用上题的数据，你应该可以用 Excel 算得各个浓度点时的活度系数。你得到的活度系数与吉布斯-杜亥姆公式一致吗？

解：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| 0.06 | 4.004 | 1.004 |
| 0.13 | 3.072 | 1.019 |
| 0.26 | 2.385 | 1.082 |
| 0.34 | 2.058 | 1.148 |
| 0.43 | 1.791 | 1.254 |
| 0.52 | 1.577 | 1.457 |
| 0.66 | 1.333 | 1.849 |
| 0.73 | 1.246 | 2.273 |
| 0.80 | 1.175 | 2.790 |
| 0.93 | 1.054 | 4.905 |

由第一题结论可知，，左右两式同除以，得到。

对于该体系而言，内部只有两种物质——，则有：

对两式同除以：

故而可知，当符合Gibbs-Durham公式时，两个不同组分的-曲线的斜率是相同的。绘制曲线如下所示：

由于时，体系内是纯态物质，故而，所以绘制线性趋势线时，确定截距为，得到趋势线的斜率分别为和，相差较小。故而可认为符合Gibbs-Durham公式。

1. （348页23题）甲苯在的饱和蒸气压为。当大约聚苯乙烯（相对分子质量大约为）溶于甲苯中时，在同样温度下，甲苯的饱和蒸气压降到了大约为。请计算该溶液中甲苯的偏摩尔混合熵，并与理想溶液偏摩尔混合熵作比较。

解：甲苯的该混合溶液内，活度，活度系数。

由公式知，而偏摩尔混合熵（我们忽略了活度系数随温度的变化）。现只考虑甲苯的偏摩尔混合熵，。

而理想溶液中，，所以。当只考虑甲苯时，。

所以，实际溶液中的偏摩尔混合熵远远大于理想溶液。

5. （348页24题）根据正文内容，我们知道室温（）条件下每个水分子大约参与个氢键（氢键能大约为）。估算把水分散到氯仿形成分子水平均匀溶液所需要消耗的环境熵。同时，请计算这种假象的均匀溶液（可近似为理想溶液）的系统熵变。比较两者的相对大小，你认为水-氯仿系统会形成分子水平均匀的溶液吗？

解：首先计算环境熵

再计算假想理想溶液的系统熵变

不难发现，系统和环境的总熵变是大于0的。所以该水-氯仿系统会形成分子水平均匀的溶液。

6.（386页3题）在，假定苯和甲苯形成理想溶液。在此温度下，苯和甲苯的纯液体饱和蒸气压分别大约为和。请计算，当甲苯总摩尔分数（）为时，气-液平衡两相各自的苯的浓度，并请计算此时系统总蒸气压强。（忽略气相对组分的影响——气相的物质相对于液相而言可忽略不计）

解：由于忽略了气相对液相组分的影响，所以，。

不难得到，。

而在气相中，，。