

## 第四章 多组分系统热力学及相平衡

## 一. 基本概念及公式

## 1、混合物与溶液的分类

多组分系统可以是单相的或是多相的,但是也可以把多相系统分成几个单相系统加以研究。多组分单相系统是由两种或两种以上物质以分子大小相互均匀混合而成的均匀系统。为了热力学上讨论问题的方便,按处理方法的不同,把它区分为混合物和溶液。当对均匀系统中各组分(B、C、D…)均选用同样的标准态和同样方法加以研究时,称之为**混合物**:当将均匀系统中的组分区分为溶剂(A)和溶质(B),而对二者选用不同的标准态和不同的方法加以研究时,称之为**溶液**。

按聚集状态的不同,混合物分为气态混合物、液态混合物和固态混合物,溶液则分为液态溶液和固态溶液。

## 2、多组分系统组分的表示法

混合物和溶液的一个基本性质是它的组成。在物理化学中,根据不同的需要,经常用到如下四种组成表示法。

(1) B 的质量分数  $w_B$

$$w_B = m_B / \sum_B m_B \quad \sum_B w_B = 1$$

(2) B 的摩尔分数  $x_B$

$$x_B \text{ (或 } y_B) = n_B / \sum_B n_B, \quad \sum_B x_B \text{ (或 } y_B) = 1$$

(3) B 的体积摩尔浓度  $C_B$  (也称分子浓度)

$$C_B = n_B / V$$

V 是溶液的体积。常用的单位是  $\text{mol}/\text{dm}^3$

(4) B 的质量摩尔浓度  $b_B$

$$b_B = n_B / m_A$$

$m_A$  是溶剂的质量; 单位是  $\text{mol}/\text{kg}$

## 3、偏摩尔量定义

偏摩尔量的物理意义是:在等温等压下,往无限大的体系中加入 1 摩尔 B 物质而引起体系广度性质 Z 的改变量;或者是,在有限的体系中加入微量 B 物质  $dn_B$  而引起 Z 的微小变化  $dZ$  之比。

$$\text{定义} \quad Z_B = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

按定义式,混合物中组分 B 的偏摩尔量有

$$\text{偏摩尔体积: } V_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

$$\text{偏摩尔热力学能: } U_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

$$\text{偏摩尔焓: } H_B = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

$$\text{偏摩尔熵: } S_B = \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

$$\text{偏摩尔亥姆霍兹函数: } A_B = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

$$\text{偏摩尔吉布斯函数: } G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{P, T, n(C, C \neq B)}$$

#### 4. 偏摩尔量集合公式

$$Z = \sum_B n_B Z_B$$

该式说明：在一定温度、压力下，某一组成混合物的任一广度质等于形成该混合物的各组分在该组成下的偏摩尔量与其物质的量的乘积之和。

#### 5. 吉布斯—杜亥姆方程

$$\sum n_B dZ_B = 0 \quad \sum x_B dZ_B = 0$$

它表明在等温等压下，混合物的组成发生变化时，各组分同一偏摩尔量变化的相互依赖关系。

#### 6. 同一组分不同偏摩尔量之间的关系

混合物中同一组分，如组分 B，它的不同偏摩尔量如  $V_B$ ,  $U_B$ ,  $H_B$ ,  $S_B$ ,  $A_B$ ,  $G_B$  等之间的关系与纯物质各摩尔量的关系相似。如

$$H_B = U_B + pV_B \quad A_B = U_B - TS_B \quad G_B = H_B - TS_B$$

$$\left( \frac{\partial G_B}{\partial P} \right)_{T, n(B)} = V_B \quad \left( \frac{\partial(G_B/T)}{\partial P} \right)_{T, n(B)} = -\frac{H_B}{T^2}$$

关于偏摩尔量，要注意几点：

(1) 只有广度性质才有对应的偏摩尔量。因为只有广度性质才与体系中物质的量有关。偏摩尔量也是状态函数，是强度性质。

(2) 只有均相多组分体系才使用偏摩尔量的概念。

(3) 对于均相多组分体系，也只有 (T、P、 $n_C$ ) 条件下，体系的广度性质 Z 对  $n_B$  的偏微商才是偏摩

尔量。比如  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C}$ ，而  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C}$  就不是。

(4) 热力学关系式中的广度性质 (U、H、G 等)，用该广度性质的偏摩尔量来代替也成立，例如  $dG = -SdT + VdP$ ,  $dG_{m,B} = -S_{m,B}dT + V_{m,B}dP$  等等。

## 7. 化学势

### (1) 化学势的定义

定义  $\mu_B = G_{B,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C}$

该式的物理意义是：在恒温恒压  $W' = 0$  条件下，多组分体系中若发生自发过程，则总是朝着化学势之和减少的方向进行。

纯物质的化学势等于该物质的摩尔吉布斯函数。

### (2) 多组分组成可变系统的热力学基本方程

对多组分组成可变系统，有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

以上四个方程为多组分组成可变的均相系统的热力学基本方程。它不仅适用于多组分组成可变的均相封闭系统，也适用于相应的敞开系统。而且可得如下关系：

$$\mu_B = \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n(c,c \neq b)} = \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n(c,c \neq b)} = \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n(c,c \neq b)}$$

以上的三个偏导数都叫化学势。但应注意，它们都不是偏摩尔量。

对多组分组成可变的的多相系统，

$$\text{则有 } dG = -\sum_{\alpha} S^{\alpha} dT^{\alpha} + \sum_{\alpha} V^{\alpha} dp^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

因为系统已处于热平衡，所以整个多相系统的各相的温度相等、压力相等。又因为熵和体积是广度性质，则所有各相的熵的和及体积的和等于系统的总熵及总体积。因此上式可化为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

## 8. 物质平衡判据

在等温等压的条件下，可得

$$dG_{T,p} = \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

根据吉布斯函数判据, 可得

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leq 0 \quad \left( \begin{array}{l} <0 \text{不可逆} \\ =0 \text{可逆, 平衡} \end{array} \right)$$

该式是由热力学第二定律得到的物质平衡判据的一般形式, 也成为化学势判据。条件是等温等压非体积功为零。

$$(1) \text{ 相平衡条件} \quad (\mu_B^{\alpha} - \mu_B^{\beta}) \geq 0 \left( \begin{array}{l} \text{可能} \\ \text{平衡} \end{array} \right)$$

$$\text{对纯物质} \quad G_{m, B}^*(\alpha) = G_{m, B}^*(\beta)$$

(2) 化学平衡条件

以均相系统中的化学反应为例, 在等温等压非体积功为零的条件下

$$\sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \leq 0 \left( \begin{array}{l} = \text{平衡} \\ \text{自发} \end{array} \right)$$

## 9 拉乌尔定律和亨利定律

(1) 拉乌尔定律

拉乌尔(Raoult)于 1887 年发表的经验定律: 在等温等压下的稀薄溶液中, 溶剂的蒸气压等于同温同压下纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数。这就是拉乌尔定律。其数学表达式为

$$P_A = p_A^* x_A \quad (x_A \rightarrow 1)$$

式中  $p_A^*$  代表纯溶剂 A 的饱和蒸气压, 它决定于溶剂的本性以及温度和压力;  $x_A$  代表溶液中溶剂的摩尔分数。

(2) 亨利定律

1803 年, 亨利(Henry)研究了一定温度下气体在液体中的溶解度后发现: 在等温等压下, 气体在液体中的溶解度与溶液上面该气体的平衡压力成正比。后来进一步发现, 此规律对挥发性溶质的稀薄溶液亦适用; 这就是亨利定律。

$$\text{其数学表达式可为} \quad P_B = k_{x, B} x_B \quad (x_B \rightarrow 0)$$

式中,  $P_B$  为挥发性溶质 B 在平衡气相中的分压力;  $x_B$  为溶液中溶质 B 的摩尔分数;  $k_{x, B}$  称为亨利系数, 它与  $P_B$  具有相同的量纲, 其单位为 Pa。  $k_{x, B}$  的值与溶质和溶剂的本性及温度和压力有关。

应用亨利定律时, 须注意以下几点:

(i) 式中的  $p_B$  为挥发性溶质 B 在液面上的平衡分压力。如果溶液中有多种溶质, 当液面上方气体总压力不大时, 亨利定律能分别适用于每一种溶质。

(ii) 溶质在气相和在溶液中的分子状态必须是相同的。

(iii) 温度越高, 溶质的平衡压力越低, 溶液越稀, 亨利定律越准确。

## 10 理想液态混合物

## (1) 理想液态混合物的定义和特征

## (i) 理想液态混合物的定义

在等温等压下, 液态混合物中任意组分 B 在全部组成范围都遵守拉乌尔定律, 则该液态混合物称为理想液态混合物。该定义可用下式表示:

$$p_B = p_B^* x_B \quad (0 \leq x_B \leq 1)$$

## (ii) 理想液态混合物的特征

## ① 微观特征

(i) 理想液态混合物各组分的分子结构非常相似, 分子体积几乎相等。该特征可表示为

$$V(\text{A 分子}) = V(\text{B 分子})$$

(ii) 理想液态混合物各组分的分子间作用力与各组分在混合前纯组分的分子间作用力几近相等。该特征可表示为

$$f(\text{A—A}) = f(\text{B—B}) = f(\text{A—B})$$

## ② 宏观特征

由于理想液态混合物具有上述微观特征, 于是在宏观上必然具有如下特征:

(i) 由纯组分在等温、等压下混合成理想液态混合物的过程其焓变为零, 该特征可表示为

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \text{式中的下标“mix”表示混合。}$$

(ii) 由纯组分在等温、等压下混合成理想液态混合物的过程其体积变化为零, 该特征可表示为

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

(iii) 由纯组分在等温、等压下混合成理想液态混合物的过程熵增加, 该特征可表示为

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_B \ln x_B$$

告生成的液态混合物的物质的量为单位物质的量, 如

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum x_B \ln x_B$$

(iv) 由纯组分在等温、等压下混合成理想液态混合物的过程其吉布斯函数减少, 是自发过程, 即

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum n_B \ln x_B$$

或

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = RT \sum x_B \ln x_B$$

以上四个特征亦称为理想液态混合物的混合性质, 都可以用热力学证明。

## 11. 理想液态混合物中任意组分的化学势

(1) 理想气体的化学势:  $\mu^*(g, T, p) = \mu^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$

(2) 理想气体混合物中任一组分的化学势

$$\mu_B(g, T, p, y_c) = \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

## 12 理想稀薄溶液

(1) 理想稀薄溶液的定义

在等温等压下, 溶剂和溶质分别服从拉乌尔定律和亨利定律的稀薄溶液称为理想稀薄溶液。

(2) 理想稀薄溶液的液气平衡

对溶剂与溶质都挥发的二组分理想稀薄溶液, 在达成液气两相平衡时, 溶液的平衡蒸气总压力与溶液各组分分压力的关系为  $P = P_A + P_B$

因为溶剂与溶质分别遵守拉乌尔定律和亨利定律, 所以溶液的平衡蒸气总压力与溶液组成的关系为

$$p = p_A^* x_B + k_{x, B} x_B \quad (x_B \rightarrow 0)$$

$$p = p_A^* x_B + k_{b, B} b_B \quad (b_B \rightarrow 0)$$

若溶质不挥发, 则溶液的平衡蒸气总压力仅为溶剂的气相平衡分压力, 即  $p = P_A = p_A^* x_B$

(3) 理想稀薄溶液中溶剂和溶质的化学势

(i) 溶剂 A 的化学势

$$\mu_A(l, T, P, X_C) = \mu_A^\theta(g, T) + RT \ln x_A \quad (x_A \rightarrow 1)$$

该式简写为

$$\mu_A(l) = \mu_A^\theta(g, T) + RT \ln x_A \quad (x_A \rightarrow 1)$$

(ii) 溶质 B 的化学势

理想稀薄溶液中溶质遵守亨利定律,

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(g, T, x_B = 1) + RT \ln x_B$$

$$\mu_B(l) = \mu_{b, B}^\theta(l, p, b = b^\theta) + RT \ln \frac{b_B}{b^\theta}$$

## 13 理想稀溶液的依数性

理想稀溶液中的蒸汽压下降、凝固点降低(析出固态纯溶剂)、沸点升高(溶质不挥发)和渗透压的数值, 仅与溶液中所含溶质的数量有关而与溶质的本性无关, 故称这些性质为理想稀溶液的依数

性。

(1) 蒸汽压降低  $p = p_A = p_A^* x_A$  (溶质不挥发)

(2) 凝固点降低  $\Delta T = T_f^* - T_f = K_f b_B$  其中  $K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}$

(3) 沸点升高  $\Delta T = T_b - T_b^* = K_b b_B$  其中  $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap} H_{m,A}^*}$

(4) 渗透压  $\Pi = C_B RT$

## 14 相律

相数  $P$

独立组分数  $C = S - R - R'$

吉布斯相律  $f = C - P + 2$

## 二. 本章练习

### (一) 判断题

- 1、只有广度性质才有偏摩尔量。
- 2、如果两种组分混合成溶液时没有热效应，则此溶液就是理想溶液。
- 3、如果二元溶液的溶质在某一浓度区间服从亨利定律，则在该浓度区间溶剂必然服从拉乌尔定律。
- 4、对二组分完全互溶的双液态系统，总是可以通过精馏的方法一次将两液体完全分开。
- 5、若平衡系统的自由度为 1，则在一定范围内改变系统的温度或浓度，系统的相数不会发生变化。
- 6、恒沸混合物的沸点是恒定的，所以又称恒沸点。
- 7、理想液态混合物与理想气体一样，是科学上的抽象定义。
- 8、稀溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。

### (二) 选择题

- 1、下列各式哪个表示了偏摩尔量？ ( )
 

(a)  $(\partial U / \partial n_B)_{T, P, n(A \neq B)}$       (b)  $(\partial H / \partial n_B)_{S, P, n(A \neq B)}$

(c)  $(\partial A / \partial n_B)_{T, V, n(A \neq B)}$       (d)  $(\partial \mu_B / \partial n_B)_{T, P, n(A \neq B)}$
- 2、下列各式哪个是化学势？ ( )
 

(a)  $(\partial U / \partial n_B)_{T, P, n(A \neq B)}$       (b)  $(\partial H / \partial n_B)_{T, P, n(A \neq B)}$

(c)  $(\partial A / \partial n_B)_{T, V, n(A \neq B)}$       (d)  $(\partial G / \partial n_B)_{T, V, n(A \neq B)}$
- 3、不挥发的溶质溶于溶剂中形成溶液之后将会引起 ( )
 

(a) 熔点升高      (b) 沸点降低

- (c) 蒸汽压降低 (d) 总是放出热量
- 4、二组分理想溶液的总的蒸汽压是 ( )
- (a) 与溶液的组成无关 (b) 介于两纯组分的蒸汽压之间  
(c) 大于任一纯组分之间 (d) 小于任一纯组分的蒸汽压
- 5、溶剂服从拉乌尔定律及溶质服从亨利定律的二元溶液是 ( )
- (a) 理想稀溶液 (b) 理想溶液  
(c) 实际溶液 (d) 共轭溶液
- 6 理想液态混合物的通性是 ( )
- (a)  $\Delta V_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta H_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta G_{\text{混合}} = 0$   
(b)  $\Delta V_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{混合}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta G_{\text{混合}} < 0$   
(c)  $\Delta V_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{混合}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{混合}} = 0$ ,  $\Delta G_{\text{混合}} = 0$   
(d)  $\Delta V_{\text{混合}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{混合}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{混合}} > 0$ ,  $\Delta G_{\text{混合}} < 0$
- 7、在纯水中加入可挥发的 A 物质形成稀溶液, 在常压下该溶液的沸点将 ( )
- (a) 必然高于纯水的沸点 (b) 必然低于纯水的沸点  
(c) 必然等于纯水的沸点 (d) 因条件不全无法确定
- 8、 $-5^{\circ}\text{C}$ 时, 水自动结成冰, 若在此温度下, 过冷水与冰的饱和蒸汽压分别为  $p_s(\text{水})$ 和  $p_s(\text{冰})$ , 则有
- (a)  $p_s(\text{水}) > p_s(\text{冰})$  (b)  $p_s(\text{水}) = p_s(\text{冰})$   
(c)  $p_s(\text{水}) < p_s(\text{冰})$  (d) 无法判断二者大小
- 9、在指定温度下, 若 A、B 两液体形成理想液态混合物, 且纯 A 的饱和蒸汽压大于纯 B 的饱和蒸汽压, 则 ( )
- (a)  $y_A < x_A$  (b)  $y_A = x_A$  (c)  $y_A > x_A$  (d) 无法确定
- 10、在描述恒沸混合物时, 下列哪种说法是不正确的? ( )
- (a) 与化合物一样具有确定的组成 (b) 不具有确定的组成  
(c) 平衡时气相和液相组成相同 (d) 其沸点随外压的改变而改变
- 11、由  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 及  $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的一个平衡系统, 其独立组分数和自由度分别为 ( )
- (a) 5, 3 (b) 4, 2 (c) 3, 1 (d) 3, 0

### (三) 填空题

- 1、在一抽空的容器中放有过量的碳酸氢铵  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ , 加热时可发生下列反应:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 当反应达到平衡时, 系统的相数  $P = \underline{\quad}$ ;  $R' = \underline{\quad}$ ; 独立组分数  $C = \underline{\quad}$ ;



自由度  $F =$  \_\_\_\_\_。

2、在一个放有过量的碳酸氢铵  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  的容器中，再通入少量的氨气  $\text{NH}_3(\text{g})$ ，加热时可发生下列反应： $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  则反应系统的  $R' =$  \_\_\_\_\_；独立组分数  $C =$  \_\_\_\_\_；自由度  $F =$  \_\_\_\_\_。

3、水的三相点温度为\_\_\_\_\_。

4、A、B 两组分的气-液平衡  $T-x$  图上，有一最低恒沸点，恒沸物组成为  $x_A = 0.7$ 。现有一组成为  $x_A = 0.5$  的 A、B 液态混合物，将其精馏可得到\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

5、在稀溶液中溶剂服从拉乌尔定律，在\_\_\_\_\_范围里溶质服从亨利定律。

6、所谓溶液的渗透压是为了阻止\_\_\_\_\_，保持溶液同溶剂的平衡而必须加在\_\_\_\_\_的额外压力。

7、将磨得很细(粒子直径小于  $10^{-7}$  m)，重量各为 10 克的铜粉和锌粉充分混合均匀，此时系统的相数为\_\_\_\_\_。若将此系统加热熔化后，再冷却下来成为固体，则此系统的相数将为\_\_\_\_\_。

8、对于单组分、二组分和三组分系统，它们最大的自由度分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

9、水蒸气蒸馏有机物时，馏出的液态物质的摩尔比等于它们的\_\_\_\_\_之比。

10、相图表明了系统在不同条件下的\_\_\_\_\_状态。

### (三) 部分习题解答

1.  $20^\circ\text{C}$  时，纯苯和纯甲苯的蒸汽压分别是  $9.92\text{kPa}$  和  $2.93\text{kPa}$ 。一未知组成的苯和甲苯蒸汽混合物与等质量的苯和甲苯的液态混合物呈平衡（假定苯和甲苯可形成理想液态混合物），试求平衡气相中：

(i) 苯的分压力，甲苯的分压力及总蒸气压；(ii) 苯和甲苯在气相中的摩尔分数。

$$M_A = 78 \quad M_B = 92$$

$$\text{解：} \quad x_A = \frac{m_A / M_A}{m_A / M_A + m_B / M_B} = \frac{1/78}{1/78 + 1/92} = 0.541$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.459$$

$$p_A = p_A^* x_A = 9.92\text{kPa} \times 0.541 = 5.367\text{kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 2.93\text{kPa} \times 0.459 = 1.345\text{kPa}$$

$$p = p_A + p_B = 6.712\text{kPa}$$

$$(ii) \quad y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{5.367}{6.72} = 0.80 \quad y_B = 1 - y_A = 0.2$$

2. 两种挥发性液体 A 和 B 混合形成理想液态混合物。某温度时溶液上面的蒸汽总压力为  $5.41 \times$

$10^4 \text{Pa}$ , 气相中 A 的摩尔数为 0.45, 液相中为 0.65。求此温度时纯 A 和纯 B 的蒸汽压。

$$\text{解: } \because y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} \quad \therefore p_A^* = \frac{y_A p}{x_A} = \frac{0.45 \times 54.1 \text{kPa}}{0.65} = 37.45 \text{kPa}$$

$$\because y_B = 1 - y_A = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{p_B^* (1 - x_A)}{p}$$

$$\therefore p_B^* = \frac{(1 - y_A) p}{1 - x_A} = \frac{(1 - 0.45) \times 54.1 \text{kPa}}{(1 - 0.65)} = 85.01 \text{kPa}$$

3. HCl (g) 溶于氯苯中的亨利常数  $k_{b,B} = 4.44 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算当溶液中 HCl (g) 的质量分数  $w_B = 1.00\%$  时, 溶液上面 HCl 的分压力为多少?

$$\text{解: } b_B = \frac{w_B}{(100 - w_B) \cdot M_B} \times 1000 = \frac{1}{(100 - 1) \cdot 36.45} \times 1000 = 0.277 \text{mol} / \text{kg}$$

$$p_B = k_{b,B} b_B = 4.44 \times 10^4 \text{Pa} \times 0.277 \text{mol} / \text{mol} = 1.23 \times 10^4 \text{Pa}$$

4.  $20^\circ\text{C}$  时, 当 HCl 的分压力为  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ , 它在苯中的平衡组成  $x(\text{HCl})$  为 0.0425。若  $20^\circ\text{C}$  时纯苯的蒸汽压为  $0.1 \times 10^5 \text{Pa}$ , 问苯和 HCl 的总压力为  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  时, 100g 苯中至多可溶解 HCl 多少克?

$$\text{解: 因为 } p_B = k_{x,B} x_B \quad \text{所以 } k_{x,B} = \frac{p_B}{x_B} = \frac{101.3 \text{kPa}}{0.0425} = 2383 \text{kPa}$$

$$\text{当 } p = 101.3 \text{kPa} = p_A + p_B = p_A^* - (p_A^* - k_{x,B}) x_B$$

$$x_B = \frac{p_A^* - p}{p_A^* - k_{x,B}} = \frac{10 \text{kPa} - 101.3 \text{kPa}}{10 \text{kPa} - 2383 \text{kPa}} = 0.0385$$

$$x_B = \frac{s / M_B}{s / M_B + 100 / M_A}$$

$$\text{整理得 } s = \frac{100 M_B x_B}{M_A (1 - x_B)} = \frac{100 \times 36.45 \times 0.0385}{78 \times (1 - 0.0385)} = 1.87 \text{g}$$

5.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  混合后形成理想液态混合物。在  $136.7^\circ\text{C}$  时, 纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  的蒸汽压分别为  $1.150 \times 10^5 \text{Pa}$  和  $6.040 \times 10^4 \text{Pa}$ 。计算:

(1) 要求混合物在  $101325 \text{Pa}$  下沸点为  $136.7^\circ\text{C}$ , 则混合物应为怎样组成?

(2) 在  $136.7^\circ\text{C}$  时, 要使平衡蒸汽相中两物质的蒸汽压相等, 混合物的组成又如何?

解: (i) 当  $P = 101.325 \text{kPa}$ ,  $136.7^\circ\text{C}$ ,  $x_A$ ,  $x_B = ?$

$$p = p_A + p_B = p_A^* - (p_A^* - p_B^*) x_B$$

$$x_B = \frac{p_A^* - p}{p_A^* - p_B^*} = \frac{(1.15 \times 10^5 - 101325) Pa}{(1.15 \times 10^5 - 6.040 \times 10^4) Pa} = 0.25$$

$$x_A = 1 - 0.25 = 0.75$$

(ii) 136.7°C时,  $y_A = y_B$ ,  $x_B = ?$

$$y_A = y_B \quad \text{即} \quad \frac{p_B}{p} = \frac{p_A}{p} \quad p_B^* x_B = p_A^* (1 - x_B)$$

$$x_B = \frac{p_A^*}{p_A^* + p_B^*} = \frac{1.15 \times 10^5 Pa}{1.15 \times 10^5 Pa + 6.040 \times 10^4 Pa} = 0.656$$

$$x_A = 0.344$$

6. 在 100°C时, 纯  $\text{CCl}_4$  和  $\text{SnCl}_4$  的蒸汽分压分别为  $1.933 \times 10^5 \text{Pa}$  和  $6.66 \times 10^4 \text{Pa}$ 。这两种液体可组成理想液态混合物。假定以某种配比混合成的这种混合物, 在外压为  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  的条件下, 加热到 100°C时开始沸腾。计算:

(1) 该混合物的组成;

(2) 该混合物开始沸腾时的第一个气泡的组成。

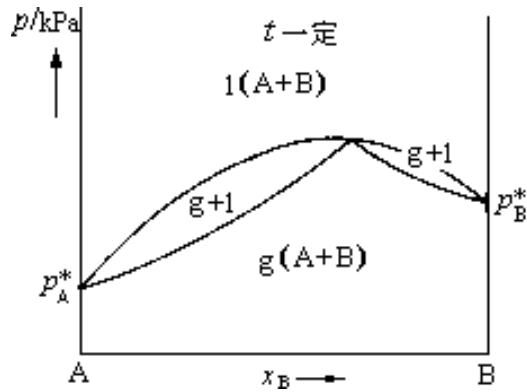
解:  $p = p_A + p_B = p_A^* - (p_A^* - p_B^*) x_B$

$$x_B = \frac{p_A^* - p}{p_A^* - p_B^*} = \frac{(1.933 \times 10^5 - 1.013 \times 10^5) Pa}{(1.933 \times 10^5 - 6.66 \times 10^4) Pa} = 0.726$$

$$x_A = 0.274$$

$$(ii) \quad y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{6.66 \times 10^4 Pa \times 0.726}{1.013 \times 10^5 Pa} = 0.477$$

7. 图为 A,B 两组分液态完全互溶系统的压力组成图。试根据该图画出该系统的(温度)沸点组成图, 并在图中标示各相区的聚集态及成分。



解: 该系统的温度-组成的示意图如图所示。

