

计算题及解答

例 3-1 若以 x 代表物质的摩尔分数, m 代表质量摩尔浓度, c 代表物质的量浓度。

(1) 证明这三种浓度表示法有如下关系

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho - c_B M_A + c_B M_B} = \frac{m_B M_A}{1.0 + m_B M_A}$$

式中, ρ 为溶液的密度, 单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, M_A 、 M_B 分别为溶剂和溶质的摩尔质量。

(2) 证明当浓度很稀时有如下关系

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho_A} = m_B M_A$$

式中, ρ_A 为纯溶剂的密度。

证 (1) 设溶剂为 A, 溶质为 B, 则溶液的体积 (m^3) 为

$$V = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{\rho}$$

$$\text{而 } c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{\rho n_B}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{\rho x_B}{x_A M_A + x_B M_B} = \frac{\rho x_B}{M_A - x_B M_A + x_B M_B}$$

$$\text{故 } x_B = \frac{c_B M_A}{\rho - c_B M_A + c_B M_B}$$

$$\text{又 } m_B = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{x_B}{x_A M_A} = \frac{x_B}{M_A - x_B M_A}$$

$$\text{所以 } x_B = \frac{m_B M_A}{1.0 + m_B M_A}$$

(2) 当溶液很稀时, $\rho \rightarrow \rho_A$, $c_B \rightarrow 0$, $m_B \rightarrow 0$

$$\text{故 } x_B = \frac{c_B M_A}{\rho_A} = m_B M_A$$

【点评】 该题重点考查以 x 代表的物质的摩尔分数、以 m 代表的质量摩尔浓度和以 c 代表的物质的量浓度的概念定义, 以及他们之间的相互关系。

例 3-2 298K, p^0 时有一 H_2O 和 CH_3OH 的混合物, 其中 CH_3OH 的摩尔分数为 0.4。如果往大量的此混合物中加 $1\text{molH}_2\text{O}$, 混合物的体积增加 $17.35 \times 10^{-3} \text{dm}^3$ 。如果往大量的此混合

物中加 1molCH₃OH，混合物的体积增加 39.01×10⁻³dm³。计算将 0.4molCH₃OH 和 0.6molH₂O 混合时，此混合物的体积为若干？此混合过程中体积变化为多少？

已知：298K， p^θ 下，CH₃OH 的密度为 0.79 kg·dm⁻³，水的密度为 0.9971 kg·dm⁻³。

$$\text{解 } V_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{T, P, n_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 17.35 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{T, P, n_{\text{H}_2\text{O}}} = 39.01 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由 } V = n_{\text{A}} V_{\text{A}} + n_{\text{B}} V_{\text{B}}$$

$$\begin{aligned} \text{可得 } V &= \{ 0.6 \times 17.35 \times 10^{-3} + 0.4 \times 39.01 \times 10^{-3} \} \text{ dm}^3 \\ &= 26.01 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{混合前, H}_2\text{O 的体积应为 } \left\{ 0.6 \times 18 \times 10^{-3} \times \frac{1}{0.9971} \right\} \text{ dm}^3 = 10.83 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$\text{CH}_3\text{OH 的体积应为 } \left\{ 0.4 \times 32 \times 10^{-3} \times \frac{1}{0.791} \right\} \text{ dm}^3 = 16.18 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$$

混合前两组分的总体积为

$$V_{(\text{混合前})} = \{ 10.83 \times 10^{-3} + 16.18 \times 10^{-3} \} \text{ dm}^3 = 27.01 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$$

故在混合过程中体积的变化为

$$\Delta V = \{ 26.01 \times 10^{-3} - 27.01 \times 10^{-3} \} \text{ dm}^3 = -1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$$

【点评】 该题所叙述的往大量的甲醇水混合物中分别加入少量的水或甲醇，使混合物的体积发生变化，由于操作时温度、压力一定，其实就是偏摩尔体积的定义。由此可求出甲醇和水的偏摩尔体积，再利用偏摩尔量的集合公式可解此题。

例 3-3 (1) 溶液的体积 $V = a + bm + cm^2$ ，其中 m 是溶质 B 的质量摩尔浓度，请列出 V_{A} 、

V_{B} 的表达式，并说明 a 、 b 、 $\frac{a}{n_{\text{A}}}$ 的物理意义。(2) 若已知 $V_{\text{B}} = a_2 + 2a_3m + 3a_4m^2$ ，式

中 a_2 、 a_3 、 a_4 为常数，请把溶液体积 V 表示为 m 的函数。

证 (1) 由 $V = a + bm + cm^2$ 可得

$$V_{\text{B}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, P, n_{\text{A}}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{T, P, n_{\text{A}}} = b + 2cm \quad (1)$$

$$\text{而 } V = n_A V_A + n_B V_B$$

$$\begin{aligned} V_A &= \frac{V - n_B V_B}{n_A} \\ &= \frac{a + bm + cm^2 - (b + 2cm)m}{n_A} \\ &= \frac{a - cm^2}{n_A} \end{aligned} \quad (2)$$

由 (1) 可知, $m \rightarrow 0$ 时, $b = V_B$,

由 (2) 可知, $m \rightarrow 0$ 时, $a = n_A V_A$, $V_A = \frac{a}{n_A}$,

可见, b 是溶质的偏摩尔体积, a 是纯溶剂的体积, $\frac{a}{n_A}$ 是溶剂的偏摩尔体积。

$$(2) \quad V_B = a_2 + 2a_3 m + 3a_4 m^2$$

$$\text{得 } V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{T, P, n_A}$$

$$dV = V_B dm$$

$$\begin{aligned} \text{积分 } V &= \int_0^m V_B dm \\ &= \int_0^m (a_2 + 2a_3 m + 3a_4 m^2) dm \\ &= a_2 m + \frac{2a_3}{2} m^2 + \frac{3a_4}{3} m^3 \\ &= a_2 m + a_3 m^2 + a_4 m^3 \end{aligned}$$

【点评】 该题考查偏摩尔量的运算, 即已知容量性质的解析式求其偏摩尔量。

例 3-4 乙醇水溶液的体积质量(密度)是 $0.8494 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其中水(A)的摩尔分数为 0.4, 乙醇(B)的偏摩尔体积是 $57.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求水(A)的偏摩尔体积(已知乙醇及水的相对分子质量 M 分别为 46.07 及 18.02)。

$$\text{解 } V = \frac{1}{\rho} (x_A M_A + x_B M_B)$$

$$= \left\{ \left[\frac{1}{0.8494} (0.4 \times 18.02 + 0.6 \times 46.07) \right] \times 10^{-3} \right\} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 41.03 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

又因为 $V = x_A V_A + x_B V_B$

所以 $V_A = (V - x_B V_B) / x_A$

$$= \left\{ \frac{41.03 \times 10^{-3} - 57.5 \times 10^{-3} \times 0.6}{0.4} \right\} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 16.3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 该题的解题思路是先求出混合溶液的体积，再由偏摩尔的集合公式求出水的偏摩尔体积。

例 3-5 373K, 10132500Pa 下, 乙烷气体的密度 $\rho = 1.614 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求该气体的逸度和逸度因子。

$$\text{解 } \gamma = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p(M/\rho)}{RT} = 0.6073$$

$$f = p\gamma = \{ 10132.5 \times 0.6073 \} \text{ kPa} = 6154 \text{ kPa}$$

【点评】 该题考查气体的逸度和逸度因子的概念和计算公式。

例 3-6 计算 300K 时,

(1) 从大量的等物质量的 A 和 B 的理想混合物中分离出 1mol 纯 A 过程的 ΔG_1 ;

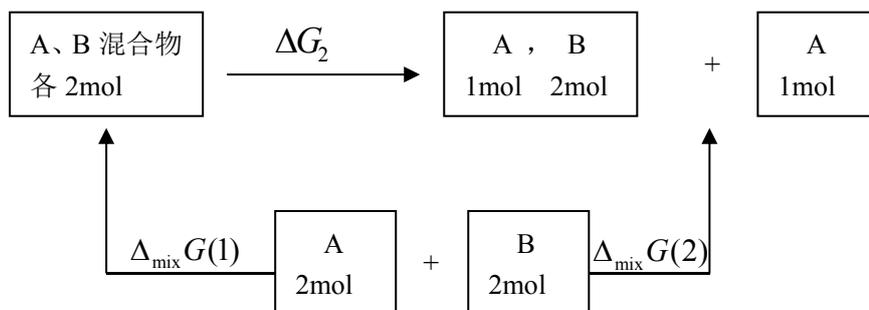
(2) 若混合物中各含 2mol A 和 B, 从中分离出 1mol 纯 A 时的 ΔG_2 。

$$\text{解 (1) } \Delta G_1 = \mu_A^* - \mu_A = -RT \ln x_A$$

$$= \{-8.314 \times 300 \ln 0.5\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1729 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设计如下过程来求解 ΔG_2



$$\begin{aligned}\Delta_{\min} G(1) &= RT \sum_B n_B \ln x_B \\ &= \{8.314 \times 300(2 \times \ln 0.5 + 2 \times \ln 0.5)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -6915 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\min} G(2) &= \left\{ RT \left(1 \times \ln \frac{1}{3} + 2 \times \ln \frac{1}{3} \right) \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -4763 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{故 } \Delta G_2 = \Delta_{\min} G(2) - \Delta_{\min} G(1) = 2152 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 该题从理想液态混合物各组分化学势的表达式 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$ 出发，并考虑化学势即偏摩尔吉布斯自由能，得 $\Delta G = \mu_B^* - \mu_B$ ，根据热力学方法可解此题。

例 3-7 某乙醇的水溶液，含乙醇的摩尔分数为 $x(\text{乙醇}) = 0.0300$ 。在 97.11°C 时该溶液的蒸气总压力等于 101.3 kPa ，已知在该温度时纯水的蒸气压为 91.30 kPa 。若该溶液可视为理想稀溶液，试计算该温度下，在摩尔分数为 $x(\text{乙醇}) = 0.200$ 的乙醇水溶液上面乙醇和水的蒸气分压。

解 该溶液可视为理想稀溶液，则有

$$p = p_A x_A + k_{x,B} x_B$$

先由上式计算 97.11°C 时乙醇溶在水中的亨利系数，

$$\text{即 } 101.3 \text{ kPa} = 91.3 \text{ kPa}(1 - 0.0300) + k_{x, \text{乙醇}} \times 0.0300$$

解得 $k_{x, \text{乙醇}} = 425 \text{ kPa}$ ，于是求得当 $x_{\text{乙醇}} = 0.0200$ 时

$$\begin{aligned}p_{\text{乙醇}} &= k_{x, \text{乙醇}} x_{\text{乙醇}} \\ &= 425 \text{ kPa} \times 0.0200 \\ &= 8.5 \text{ kPa}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p_{\text{水}} &= p_{\text{水}}^* x_{\text{水}} \\ &= 91.30 \text{ kPa} \times (1 - 0.0200) \\ &= 89.5 \text{ kPa}\end{aligned}$$

【点评】 解题思路是先根据系统的蒸气总压，计算 97.11°C 时乙醇的亨利系数，再反求 $x(\text{乙醇}) = 0.200$ 和水的蒸气压。

例 3-8 20°C 下 HCl 溶于苯中达到气液平衡。液相中每 100 g 苯含有 1.87 g HCl ，气相中苯的摩尔分数为 0.095 。已知苯与 HCl 的摩尔质量分别为 $78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 20°C 苯饱和蒸气压为 10.01 kPa 。试计算 20°C 时 HCl 在苯中溶解的亨利系数。

$$\text{解 } x_{\text{HCl}} = \frac{\frac{1.87}{36.46}}{\frac{1.87}{36.46} + \frac{100}{78.11}} = 0.0385$$

$$x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1 - 0.0385 = 0.9615$$

苯是溶剂，服从拉乌尔定律： $p_{\text{C}_6\text{H}_6} = p_{\text{C}_6\text{H}_6}^* x_{\text{C}_6\text{H}_6}$

$$p_{\text{C}_6\text{H}_6} = p y_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

$$p = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6} = p_{\text{C}_6\text{H}_6}^* x_{\text{C}_6\text{H}_6}}{y_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \left\{ \frac{10.01 \times 0.9615}{0.095} \right\} \text{kPa} = 101.3 \text{kPa}$$

$$p_{\text{HCl}} = p[1 - y_{\text{C}_6\text{H}_6}]$$

$$k_{x,\text{HCl}} = \frac{p[1 - y_{\text{C}_6\text{H}_6}]}{x_{\text{HCl}}} = \left\{ \frac{101.3(1 - 0.095)}{0.0385} \right\} \text{kPa} = 2381 \text{kPa}$$

【点评】 该题重点考查稀溶液的两个经验定律，苯为溶剂服从拉乌尔定律，而 HCl 为溶质服从亨利定律。

例 3-9 HCl (气) 在 293.15K，溶于 C₆H₆ 中达到平衡。气相中 HCl 分压为 101.3kPa 时，溶液中的 HCl 摩尔分数是 0.0423。已知 20℃ 时纯苯的饱和蒸气压为 10kPa，若此溶液的沸点恰为 293.15K，求 0.1kg 苯中能溶解多少千克 HCl？气相组成为何？已知苯服从拉乌尔定律，而 HCl 服从亨利定律。

解 按题给条件：

HCl 分压为 101.3kPa 时，由亨利定律得

$$101.3 \text{kPa} = k_{x,\text{HCl}} \times 0.0423$$

$$\text{得 } k_{x,\text{HCl}} = 2395 \text{kPa}$$

在待求溶液中，

$$p_{\text{HCl}} + p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 101.3 \text{kPa}$$

设此溶液中 HCl 的摩尔分数为 x_{HCl} ，则

$$2395 x_{\text{HCl}} + 10 x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 101.3$$

$$\text{或 } 2395 x_{\text{HCl}} + 10[1 - x_{\text{HCl}}] = 101.3$$

$$\text{故 } x_{\text{HCl}} = 0.0385 \quad , \quad x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.9615$$

$$0.0385 = \frac{n_{\text{HCl}}}{\frac{0.1\text{kg}}{0.078\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} + n_{\text{HCl}}}$$

解得 $n_{\text{HCl}} = 0.05128\text{mol}$

即 $0.1\text{kg C}_6\text{H}_6$ 中能溶解的 HCl 为 $0.05128 \times 0.0365 = 1.87 \times 10^{-3}\text{kg}$

此溶液的气相组成为

$$y_{\text{HCl}} = \frac{2395 \times 0.0385}{101.3} = 0.91$$

【点评】 该题解题思路是：根据已知条件先计算 HCl 的亨利系数，再由此计算另一浓度下的 HCl 的溶解量。注意沸点时，总蒸气压是溶剂与溶质蒸气压之和，并与外压一致。气相

组成可利用分压定律求得 $y_{\text{B}} = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{总}}}$ 。

例 3-10 在 313.15K 时，将 $1\text{mol C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $2\text{mol C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的混合物放在真空器皿里，试求：（1）起始蒸气相的压力和组成。（2）如果此容器有一个可移动的活塞，可让液相在此温度时尽量蒸发，当只剩下最后一滴液体时，此溶液的组成和蒸气压为若干？已知 313.15K 时， $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}^* = 106.9\text{kPa}$ ， $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}^* = 33.59\text{kPa}$ ，该系统为理想液态混合物。

解（1）初始时溶液组成为 $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = \frac{1}{3}$ ， $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = \frac{2}{3}$

故系统总的蒸气压为

$$\begin{aligned} p &= p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}^* x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} + p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}^* x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} \\ &= \left\{ 106.9 \times \frac{1}{3} + 33.59 \times \frac{2}{3} \right\} \text{kPa} = 58.02\text{kPa} \end{aligned}$$

气相组成为

$$y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}^* x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}}{p} = \frac{35.63}{58.02} = 0.614$$

$$y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}^* x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}}{p} = \frac{22.39}{58.02} = 0.386$$

（2）当蒸发至最后一滴液体时，气相组成为 $y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = \frac{1}{3}$ ， $y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = \frac{2}{3}$ ，设此时气

相总压为 p' ，则 $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = \frac{1}{3}p'$ ， $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = \frac{2}{3}p'$

设蒸发至最后一滴液体时，液相中含 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 为 $x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}$ ，含 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 为 $x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}$ ，则

$$p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = \frac{1}{3} p' = \{106.9 x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}\} \text{kPa}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = \frac{2}{3} p' = \{33.59 x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}\} \text{kPa}$$

$$\frac{x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}}{x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}} = \frac{33.59}{106.9} \times \frac{1}{2} \quad (1)$$

$$\text{而} \quad x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} + x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = 1 \quad (2)$$

(1)、(2) 两式联解, 得

$$x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 0.136, \quad x'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = 0.864$$

$$\text{所以} \quad p' = \{ 106.9 \times 0.136 + 33.59 \times 0.864 \} \text{kPa} = 43.56 \text{kPa}$$

【点评】 (1) 根据 $y_{\text{B}} = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{总}}}$, 先计算各组成的分压, 再计算总压, 即可得气相组成。

(2) 求最后一滴液体的组成, 计算的关键是当最后一滴液体形成时, 液相的量已极少, 可略去。全部液体都气化了, 因此气相组成与最初时的液相组成一致。

例 3-11 甲醇的正常沸点是 338.15K, 其汽化热是 35146 J·mol⁻¹。有一个含 0.5molCHCl₃ 和 9.5molCH₃OH 的溶液其正常沸点为 335.65K。试计算在 335.65K 时, 1.0molCHCl₃ 和 9.0molCH₃OH 的溶液其总蒸气压和蒸气压相的组成为若干?

解 先求得 335.65K 时纯 CH₃OH 的饱和蒸气压:

$$\ln \frac{p_{(338.15\text{K})}}{p_{(335.65\text{K})}} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{338.15\text{K}} - \frac{1}{335.65\text{K}} \right)$$

$$\ln \frac{101.3}{p_{(335.65\text{K})} / \text{kPa}} = \frac{-35146}{8.314} \times \left(\frac{1}{338.15} - \frac{1}{335.65} \right)$$

$$p_{(335.65\text{K})} = 92.23 \text{kPa}$$

在 335.65K 时, 有

$$101.3 = \frac{9.5}{9.5+0.5} \times 92.23 + \frac{0.5}{9.5+0.5} p_{(\text{CHCl}_3)}^* / \text{kPa}$$

$$\text{得} \quad p_{(\text{CHCl}_3)}^* = 27.25 \text{kPa}$$

对待求溶液而言, 在 335.65K 时

$$p_{\text{总}} = \frac{1.0}{9.0+1.0} p_{(\text{CHCl}_3)}^* + \frac{9.0}{9.0+1.0} p_{(\text{CH}_3\text{OH})}^*$$

$$= \{ 0.1 \times 27.25 + 0.9 \times 92.23 \} \text{kPa}$$

$$= 85.732 \text{ kPa}$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0.9 \times 92.23}{85.732} = 0.9682$$

【点评】 解题思路：先根据克-克方程，求得 335.65K 时纯 CH_3OH 的饱和蒸汽压，再在该温度（沸点）下，计算 CHCl_3 的饱和蒸汽压，进而可计算总蒸汽压和各组成的蒸汽压。

例 3-12 计算 373.15K 时，0.10kg 水中溶解 0.029kg NaCl 所成溶液的渗透压。已知 373.15K 时水的密度为 $0.9588 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，该溶液在 100°C 时的蒸汽压是 82.92 kPa 。

解 因在 373.15K 时，溶液上方的蒸汽压 $p_A = 82.92 \text{ kPa}$ ，而同温度下纯水的饱和蒸汽压为 101.3 kPa ，二者不相等，渗透未达平衡。

由渗透压公式推导可知

$$-RT \ln x_A = \pi V_A$$

$$-RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \pi V_A$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_A} \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{RT}{V_A} \ln \frac{p_A^*}{p_A}$$

$$\text{所以 } \pi = \frac{RT}{V_A} \ln \frac{p_A^*}{p_A} = \left\{ \frac{8.314 \times 373.5}{\frac{1}{0.9588} \times 18 \times 10^{-3}} \ln \frac{101.3}{82.92} \right\} \text{ kPa}$$

$$= 33020 \text{ kPa}$$

【点评】 通过液体组成与渗透压的关系 $-RT \ln x_A = \pi V_A$ ，可得不挥发溶质溶液渗透压的

表达式： $\pi = \frac{RT}{V_A} \ln \frac{p_A^*}{p_A}$ ，该式可用于计算极稀电解质溶液的渗透压。

例 3-13 人的血浆的凝固点为 -0.560°C ，求 37.0°C 时血浆的渗透压。已知 37°C 时水的体积质量（密度）为 $998.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，水的凝固点降低系数 $k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。血浆可视为稀溶液。

$$\text{解 } \pi = c_B RT$$

$$\text{对稀溶液： } c_B = \rho_A m_B$$

$$\text{而 } m_B = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0.560}{1.86} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.301 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{则 } c_B = (998.2 \times 0.301) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 301 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\pi = (301.0 \times 8.314 \times 310.2) \text{ kPa}$$

$$= 776 \text{ kPa}$$

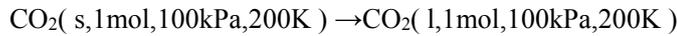
【点评】该题的关键是计算 c_B ，即 $c_B = \rho_A$ ， $m_B = \rho_A \frac{\Delta T_f}{k_f}$ 。

例 3-14 已知液体和固体 CO_2 的饱和蒸气压 $p(l)$ 及 $p(s)$ 与温度的关系式分别为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{2013}{T/\text{K}} + 22.405$$

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{3133}{T/\text{K}} + 27.650$$

(1) 计算下述过程 ΔG ：



(2) 判断在 100 kPa 下， $\text{CO}_2(\text{l})$ 能否稳定存在？

解 (1) 先计算 200K 时液体及固体 CO_2 的饱和蒸气压：

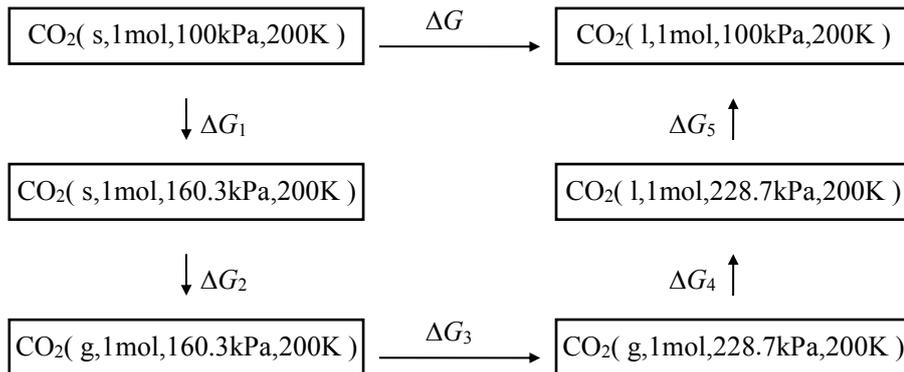
因液体的 $\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{2013}{200\text{K}/\text{K}} + 22.405 = 12.34$

得 $p(l) = 228.7\text{kPa}$

再由固体的 $\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{3133}{200\text{K}/\text{K}} + 27.650 = 11.99$

得 $p(s) = 160.3\text{kPa}$

计算结果表明，所给过程是定温、定压不可逆相变化过程，为此可根据计算所得的液体及固体 CO_2 在 200 K 的蒸气压数据，设计成以下可逆过程进行计算：



$$\Delta G_1 \approx 0, \quad \Delta G_5 \approx 0, \quad \Delta G_2 = 0, \quad \Delta G_4 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G_3 = \int_{p_s}^{p_l} V dp = nRT \ln \frac{p_l}{p_s} = \{1 \times 8.314 \times 200 \ln \frac{228.7}{160.3}\} \text{ J} = 591 \text{ J}$$

(2) $\Delta G > 0$ 说明在 200 K，100 kPa 下固态 CO_2 稳定。

【点评】 解题思路：由题给条件，先计算出 CO_2 固体和液体的饱和蒸气压，利用热力学方法设计成可逆过程，再根据计算出的饱和蒸气压计算过程的 ΔG 。

例 3-15 在 330.3 K，丙酮(A)和甲醇(B)的液态混合物在 101325 Pa 下平衡，平衡组成为液相 $x_A = 0.400$ ，气相 $y_A = 0.519$ 。已知 330.3 K 纯组分的蒸气压 $p_A^* = 104791 \text{ Pa}$ ， $p_B^* = 73460 \text{ Pa}$ 。试说明该液态混合物是否为理想液态混合物，为什么？若不是理想液态混合物，计算各组分的活度和活度因子。(均以纯液态为标准态。)

解 $py_A = (101325 \times 0.519) \text{ Pa} = 52588 \text{ Pa}$

$$p_A^* x_A = (104791 \times 0.400) \text{ Pa} = 41916 \text{ Pa}$$

$py_A \neq p_A^* x_A$ 溶剂不服从拉乌尔定律，因此不是理想液态混合物。

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{py_A}{p_A^*} = \frac{101325 \times 0.519}{104791} = 0.502$$

$$\gamma_A = a_A / x_A = 0.502 / 0.400 = 1.255$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{py_B}{p_B^*} = \frac{101325 \times 0.481}{73460} = 0.663$$

$$\gamma_B = a_B / x_B = 0.663 / 0.600 = 1.105$$

【点评】 理想液态混合物的判据是溶剂与溶质均符合拉乌尔定律。非理想液态混合物其浓度应以活度表示。