

计算题及解答

例 4-1 确定下列平衡系统的组分数、相数，据相律公式计算自由度，并说明自由度与事实是相符的。

- (1) NaCl 不饱和水溶液。
- (2) NaCl 饱和水溶液。
- (3) 乙醇的水溶液。
- (4) 乙醇的水溶液及其蒸汽。
- (5) 乙醇、水及乙酸所成的溶液。
- (6) 上述(5)的溶液及其蒸汽。
- (7) NH_3 溶于水及 CCl_4 形成的两个共存的溶液。
- (8) 上述(7)之溶液及其蒸汽。
- (9) 在抽空的容器中， NH_4HS 分解并建立平衡： $\text{NH}_4\text{HS} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$
- (10) Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 NO_3^- 、 H_2O 在半透膜两边达渗透平衡。

- 解**
- (1) $C=2$, $\Phi=1$, $f=3$ (x_{NaCl} , T , p)
 - (2) $C=2$, 饱和溶液，即出现晶体相， $\Phi=2$, $f=2$ (T , p)
 - (3) $C=2$, $\Phi=1$, $f=3$ ($x_{\text{水}}$, T , p)。
 - (4) $C=2$, $\Phi=2$, $f=2$ (T , p)
 - (5) $C=3$, $\Phi=2$ (酯层, 水层), $f=3$ ($x_{\text{乙醇}}$, T , p)
 - (6) $C=3$, $\Phi=3$, $f=2$ (T , p)
 - (7) $C=3$, $\Phi=2$, $f=3$ ($x_{\text{NH}_3 \cdot \text{OH}}$, T , p)
 - (8) $C=3$, $\Phi=3$, $f=2$ (T , p)
 - (9) $C=1$, $\Phi=1$, $f=2$ (T , $p_{\text{平}}$)
 - (10) $C=3$, $\Phi=2$, $f=4$ ($n=3$, 受制于渗透压的两种电解质浓度, T , p)

【点评】 解此类问题的关键是确定相数和组分数，再由相律确定自由度。相数的确定应注意以下规律：气态物质总是以分子状态均匀分散，所以系统中无论有几种气体物质都是一相；对于液相系统需看各物质的互溶程度，完全互溶则为一相，否则有几层液体就是几相；对于固态系统，除非生成固熔体时为一相，否则有几种物质就是几相。组分数 C 取决于独立化学平衡数(R)和独立的浓度限制条件数(R')，要特别注意 R' 的确定， R' 必须是指同一相中各物质的浓度关系。

例 4-2 据相律判断下列平衡系统的各项值。

例	组分数(C)	相数(Φ)	自由度(f)
(1)单独存在的冰，或水，或汽			
(2)水 $\rightleftharpoons$ 蒸汽，冰 $\rightleftharpoons$ 蒸汽，冰 $\rightleftharpoons$ 水			
(3)冰 $\rightleftharpoons$ 水 $\rightleftharpoons$ 蒸汽			
(4)两种气体的混合物			
(5)盐类的不饱和溶液 $\rightleftharpoons$ 蒸汽			
(6)盐类的饱和溶液 (沉淀 $\rightleftharpoons$ 溶液 $\rightleftharpoons$ 蒸汽)			

(7)三种气体的均匀混合物			
(8)酒精及丙酮在水中的溶液（溶液 $\rightleftharpoons$ 蒸汽）			

解 (1) $C=1$; $\Phi=1$; $f=2$, $f(T,p);;$

(2) $C=1$; $\Phi=2$; $f=1$, 依数关系 $T=f(p)$

(3) $C=1$; $\Phi=3$; $f=0$, 固定点

(4) $C=2$; $\Phi=1$; $f=3$, $f(n_B, T, p)$

(5) $C=2$; $\Phi=2$; $f=2$, $f(T, p)$

(6) $C=2$; $\Phi=3$; $f=1$, $T=f(p)$

(7) $C=3$; $\Phi=1$; $f=4$, $X_A=f(x_B, x_C, T, p)$

(8) $C=2$, 因有 $c^\alpha/c^\beta=K$ (分配因子), $S=3$, $R=1$; $\Phi=2$; $f=2$, $f(T, p)$

【点评】(1)(2)(3) 题分别是单组分 p - T 相图中的区、线和点的自由度判断：验证这种单相区（本教材相图实区是有阴影图案以便与无物系点无阴影图案的“虚”区相区分）具双变量含义；实线，具单变量含义；而点则具备无变量即有确定值的含义。

(4) 题可以看作是用相律验证双组分三维坐标下气液相图中的气相区的自由度 f 。

(5) 题表现相平衡封闭环境下气—液平衡的自由度数 f 是指平衡温度与平衡压力的改变。(6) 题是表现盐水溶液二组分系统在气—液—固相平衡条件下的自由度 f , 或变温度或变压力, 两选其 1 即定。(7) 题注意到是混合物无化学势平衡和无浓度限制条件下, 相律公式常数项为 $n=2$ 时所得的自由度数 f 值。解析式表现函数关系。(8) 题反映三液系统相图, 落在不饱和溶液区界内的系统, 当保持这种气—液两相平衡时, 因为存在分配因子 K , 其相区区界仅取决于温度或压力两种强度性质的变化。

例 4-3 NaCO_3 与 H_2O 可以形成如下的几种固体含水盐: $\text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

(1) 试说明在标准压力下, 与碳酸钠水溶液及冰平衡共存的含水盐可有几种?

(2) 试说明在 303K 时, 与水蒸汽平衡共存的含水盐有几种?

解 (1) $f^*=C-\Phi+1$ (指定 p), $C=2$, $f^*_{\min}=0$, $\Phi_{\max}=3$

故标准气压下, 可与碳酸钠水溶液及冰已有二相平衡共存的含水盐最多只有 1 种。

(2) $f^*=C-\Phi+1$ (指定 T), $C=2$, $f^*_{\min}=0$, $\Phi_{\max}=3$

其中一相为水蒸气, 故在 303K 时, 能与之平衡共存的含水盐最多为两种。

【点评】属于由相律公式确定最大相数。在生成化合物的相图中这两种情况都可以找到。

例 4-4 下列事实均为实验定律, 试用相律验证之。

(1) 纯物质在一定温度和压力下有一定的溶解度。

(2) 纯物质在一定温度和压力下有一定的蒸汽压。

(3)恒温下气体在液体中的溶解度与其分压力成正比(亨利定律)。

(4)恒温恒压下,一物质在两个互相不溶解的液体中的溶解度之比为定值(分配定律)。

解 (1)参考教材中图 4.6,溶质在溶液中的溶解度曲线在相图中是由溶液单相区过渡到溶液与溶质晶体二相共存区的一条极限线。实验是测饱和溶液浓度,一般采用证法①:“纯物质的饱和溶液 $C=S-R'=2-1=1$ ($R'=1$, 溶液浓度在一定 T, p 下满足溶解度公式或函数曲线), $\Phi=1, f=C-\Phi+2=1-1+2=2$, 即溶解度 $c_B=f(T, p)$, 恒温恒压下溶解度是确定的。证法②:参照相图中溶解度曲线看作在两相共存的区域,定温定压则相律公式 $n=0$, 溶液组分 $C=2$, 故条件自由度 $f^{**}=C-\Phi+n=2-2+0=0$ 。因无变量,定律成立。

(2)纯物质 $C=1, \Phi=1$ 定温定压 $n=0, f^{**}=1-1+0=0$ 。

(3) $C=2, \Phi=2$ [$C=1$ 则 $\Phi=1$ 参照(1)题], $f^*=2-2+1=1$ (恒温下), $c_B=f(p_B)$ 即符合亨利定律 $p_B=kx_B$ 。

(4) $C=3, \Phi=2, f^*=3-2+0=1$ (恒温恒压下), $c^\alpha=f(c^\beta)$, 即只要确定该物质在一液层中的浓度,则在另一液层中的浓度也随之而定,即符合分配定律 $C_{\text{分配因子}}=c^\alpha/c^\beta$ 。

【点评】证法固然可以有所不同,只要从相平衡的基本概念和基

本公式出发,求证定律所表达的函数关系,应是殊途同归。解
题思考中参照相图的理解可使概念、定律和公式的关系达到融会贯通。

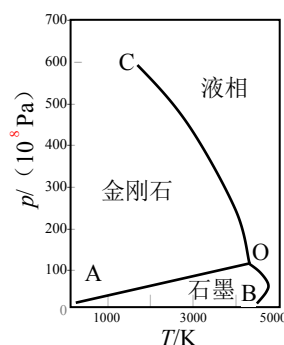
例 4-5 试由题 5 图碳的相图回答下列问题:

(1)指出 O 点和曲线 OA, OB, OC 分别表示什么?

(2)在常温常压下石墨和金刚石何者稳定?

(3)在 2000K 时,将石墨变为金刚石最低需要多大压力?

(4)在任意给定的温度和压力下,石墨和金刚石的密度何者大?



题 5 图 碳的相图

解 (1)O 点是石墨、金刚石和液相三相共存的三相点。曲线 OA 表示石墨和金刚石之间相变压力随温度的变化关系,即石墨与金刚石的两相平衡线;OB 表示石墨的熔点随压力的变化关系,OC 表示金刚石的熔点随压力的变化关系。(2)在常温常压下,石墨具有较小的吉布斯自由能,在热力学上较稳定。但是金刚石处于介稳状态,从金刚石转变成石墨的速度非常缓慢。(3)在 OA 曲线上找出 2000K 时的压力约为 $6.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。(4)

曲线 OA 上不管在哪里都具有正的斜率,即 $\frac{dp}{dT} > 0$ 。因此,根据勒夏特列平衡移动原理,在高温下稳定相石墨具有较大的摩尔体积。换言之,金刚石具有较高的密度。

【点评】勒夏特列平衡移动原理,增加压力,有利于体积减小的过程,所以才不管两相平衡线的斜率是正或是负总是线上方相的密度大。

例 4-6 下表表示四氯化碳的蒸气压 p_1^* 和四氯化锡的蒸气压 p_2^* 在不同温度下的测定值,假

定两组分能形成理想液态混合物，绘出温度-组成（沸点）图。由所得四氯化碳—四氯化锡系统的沸点图，解答以下问题：将四氯化碳的摩尔分数为 0.2 的溶液在 1 个标准压力下蒸馏时，在什么温度时开始沸腾，最初出来的馏分含四氯化碳的摩尔分数是多少？将此馏分再蒸馏时情况如何？

温度/K	350	353	363	373	383	387
p_1^*/kPa	100	110	146	191	247	
p_2^*/kPa		33.9	47.6	65.4	88.6	100

解 设 CCl_4 在液相中的摩尔分数为 x_1 ，根据拉乌尔定律，总压为

$$p = p_1 + p_2 = p_1^* x_1 + p_2^* (1 - x_1) = x_1(p_1^* - p_2^*) + p_2^*$$

处在总压 p 为 p^θ 时的溶液的沸点下，液相的组成是

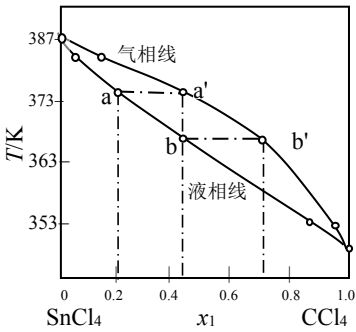
$$x_1 = (p^\theta - p_2^*) / (p_1^* - p_2^*)$$

在相同温度下与此相应的气相中 CCl_4 的摩尔分数 x_1' 为 $x_1' = p_1 / p^\theta = p_1^* x_1 / p^\theta$

溶液的沸点/K	350	353	363	373	383	387
x_1	1	0.868	0.531	0.274	0.072	0
x_1'	1	0.955	0.776	0.523	0.178	0

以组成为横坐标，以温度为纵坐标作图。如题 6 图所示，下方的曲线是液相线，上方的曲线就是气相线。

将此溶液加热，达图中的 a 点开始沸腾。从图可读出沸腾温度为 376K。此时出来的蒸气的组成可由 a 点引水平线和气相线的交点 a' 读出。将蒸气冷却，凝结为初馏分。它的组成是 CCl_4 的摩尔分数 0.43。若将此馏分再蒸馏，在 b 点开始沸腾(温度 367K)，b' 点给出蒸气的组成。将此蒸气冷凝，所得馏分的组成是 CCl_4 的摩尔分数为 0.70。如此反复蒸馏，馏分中挥发性组分 CCl_4 愈加富集。

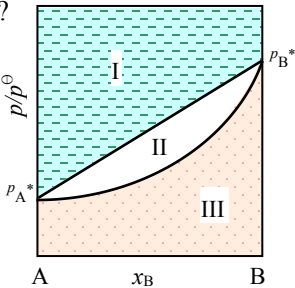


题 6 图

【点评】 本题首先是练习如何由符合拉乌尔定律的理想液态混合物的 p - T 实验数据制作沸点-组成即 T - x 图，其次是熟悉据气-液相图所进行的分馏原理。

例 4-7 试由中 A、B 二组分形成的理想液态混合物系统的压力-组成相图（题 7 图）回答：

- (1) 能否根据这类图的形状判断其属于二组分系统的哪类相图？
- (2) 如何运用相律对其区、线、点的自由度数进行分析？
- (3) 指出各相区内有几个独立变量。



题 7 图

解 (1) A、B 形成理想液态混合物， p - x 图中液相线系直线，因

为溶液蒸气压符合拉乌尔定律。表示液相组成和气相总压的关系。下边的曲线是气相线，表示和液相共存的气相的组成和总压的关系。

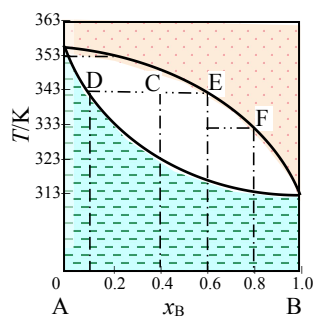
(2) I 单相区 (液态混合物)、II 两相共存区 (气相与液相)、III 单相区 (气相)。

(3) 两端竖线 A 及 B 纯组分，除在凝结点自由度 $f^*=0$ 外，线上其它 $f^*=1$ ；I、II、III 区自由度 f^* 分别为 2, 1, 2。而气相线与液相线是作为自由度变化的过渡阶段。

【点评】据相似相溶原理组成的理想液态混合物，其 $p-x$ 图具有液相线符合拉乌尔定律因而是直线的特征。同时了解二组分相图中代表的相区和相线以及自由度变化的具体意义。

例 4-8 试由题 8 图中 A、B 二组分形成的理想液态混合物系统沸点—组成图回答：

- (1) 指出图中 C 点所代表的系统总组成及平衡相的组成；
- (2) 指出 C 点所代表的气、液两相的物量比。
- (3) 若将组成为 $x=0.4$ 的溶液进行一次简单蒸馏。在加热到 343K 时，停止蒸馏。则馏出液中 B 含量和残液中含 A 量与原液相比较有什么变化？
通过这样一次简单蒸馏可否将 A、B 完全分开？
- (4) 将由(3)所得的馏出液重新加热到 333K，所得馏出液的组成为多少？与原馏出液有何不同？
- (5) 将由(3)所得的残液重新加热到 353K，所得残液的组成为多少？与原馏出液有何不同？
- (6) 欲将 A、B 完全分离，则需采取怎样的步骤？



题 8 图

答 (1) C 点系统组成 $x_B=0.4$ ，液相点 $x_B=0.1$ ，气相点 $y_B=0.6$ ；

$$(2) \text{C 点物量比 } \frac{w_g}{w_l} = \frac{DC}{CE} = 1.5$$

(3) 液相中含 A 由 0.6 增加到 0.9；气相中含 B 由 0.4 增加到 0.6，一次简单蒸馏是不能将 A 和 B 分开的。(4) 馏出液含 B 为 0.8，含低沸点组分再次增加。(5) 含 A 量增加到 0.98 以上，残液中含高沸点成分越来越多。(6) 多级蒸馏，即工业上传统采用的塔板式连续的分馏，称为精馏。

【点评】 $T-x$ 图中学习判断二相区结线所连接的系统点与相点的组成，及演习杠杆规则；理解工业上利用此类相图进行的蒸馏和精馏原理。

例 4-9 在 333K 时，部分互溶的苯酚-水双液系的水相含 0.168 (质量分数) 苯酚，苯酚相含 0.449 水，如果此双液系含 90 克水和 60 克苯酚，试求各相的质量。在 333K 下每 100 克含质量分数 0.8 苯酚的双液系中需要加入多少克水，才能使溶液变浑浊？

解 由题意可自画草图 (略)

(a) 由草图可知，333K 下，双液系含 90g 水和 60g 苯酚，即含苯酚 40%，该系统点位于两相共存区，利用杠杆规则：

$$W_{\text{水层}}(0.40-0.168)=W_{\text{酚层}}(55.1\%-40\%) \quad (1)$$

又

$$W_{\text{水层}}+W_{\text{酚层}}=(90+60)\text{g}=150\text{g} \quad (2)$$

故由(1)(2)可得: $W_{\text{水层}}=59.1\text{g}$

$$W_{\text{酚层}}=90.9\text{g}$$

(b) 含 80% 苯酚即在两相共存区的右边, 当其加水至 $W_{\text{苯酚}}=0.551$ 时, 即进入两相共存, 所以 333K 下每 100 克含 80% 苯酚溶液应加水量 $=\{(80/0.551)-100\}\text{g}=45.2\text{g}$

【点评】本题学习部分互溶液-液系相图, 了解不同原液量条件下关于共轭双液层的物量比是可以通过杠杆规则列式算出的。并熟悉使溶液变浑浊是导致产生双液层的配制依据。

例 4-10 1 个标准压力下, A、B 形成的部分互溶系统的 $T-x$ 相图如附图所示, 对于 30 克 A 和 70 克 B 的混合液, 问:

- (1) 此液分馏能否得纯 A? 请标示各相区;
- (2) 1 个标准压力下混合液的沸点是多少? 完全汽化的温度是多少?
- (3) 1 个标准压力下开始沸腾时, 与液相成平衡的气相的组成是多少?
- (4) 假定纯液体符合 Trouton 规则, 纯液体的蒸发热在所考虑的温度范围内可视为与温度无关, 求上述平衡系统中 B 的活度和活度因子。
- (5) 分馏混合液能得到的纯 B 量最多是多少?

解 (1) 此液分馏得不到纯 A。

(2) 0.7 处作垂线, 与液相线相交得沸点约为 388K。完全汽化的温度是 420K (查图从 D 点得到)。

(3) 由上述交点引水平线与气相线相交, 查交点组成约为 0.39。

(4) $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}=T\Delta S=(436\times 88)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,

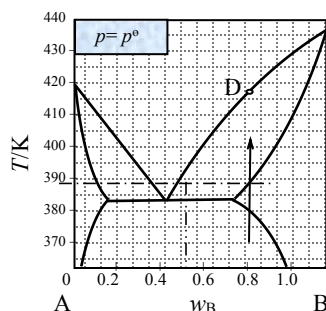
$$\ln \frac{p_{\text{B}}^{\text{l}}}{p_{\text{B}}^*} = -\frac{436\times 88}{8.314}\left(\frac{1}{388}-\frac{1}{436}\right),$$

$$\frac{p_{\text{B}}^{\text{l}}}{p_{\text{B}}^*}\cdot y_{\text{B}}=0.27$$

$$\gamma_{x(\text{B})}=\frac{a_{x(\text{B})}}{x_{\text{B}}}=\frac{0.27}{0.70}=0.39$$

$A_{x(\text{B})}$ 为摩尔分数表示的组分活度, 本题是对拉乌尔定律进行校正的。

(5) 精馏所得馏出物组成含纯 B 36%, 残液含纯 B 为 100%。设馏出物重为 W_{c} , 残液纯 B 重为 W_{B} , 则



题 10 图

$$\begin{array}{ccc} 0.36 & 0.70 & 1.00 \\ \hline & \Delta & \\ \downarrow & & \downarrow \\ W_{\text{c}} & & W_{\text{B}} \\ 47\text{g} & & 53\text{g} \\ 0.34\times 47 & = & 0.30\times 53 \\ \text{力偶矩规则} & & \end{array}$$

$$\begin{cases} W_C + W_B = (30 + 70) \text{g} \\ 0.36W_C + 1.00W_B = 70 \text{g} \end{cases}$$

$$0.36(100 - W_B) + 1.00W_B = 70 \text{g}, \quad 0.64W_B = 34 \text{g}, \quad W_B = 53 \text{g(B)}$$

【点评】本题是集精馏产物计算、气液复合类相图及相变过程中的

一些假定进行蒸气压法计算活度等内容所作的比较综合的练

习。本题重点是采用杠杆规则计算精馏出最大纯物质的量。杠杆规则解答可以列方程组，

也可以简便地从力偶矩规则图仅一线性方程得到解，力的支点视计算便利也可以移至两端。而活度概念和计算有一定难度。

例 4-11 设有一不溶于水的有机液体与水混合物，压力为 98.7kPa 时于 363.4K 沸腾，在该温度纯水蒸气压为 79.0kPa，馏出物中含有机物 0.71（质量分数）。

(1) 估算该有机物的摩尔质量；

(2) 水蒸气的热容为 $2.09 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ，有机液体的汽化热为 $326 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，如果有有机液体共 500 克，水蒸气温度为 372K，欲在 363.4K 将有机液体全部蒸出，需水蒸气多少千克？

解 (1) 据道尔顿分压定律：

$$p = p_A^* + p_B^* \quad p_A^* = 79.0 \text{kPa} \quad p_{\text{总}} = 98.7 \text{kPa}.$$

$$\text{故可得 } p_B^* = 19.7 \text{kPa} \quad \frac{w_B}{w_A} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*} \cdot \frac{M_B}{M_A}$$

$$\text{所以 } \frac{0.71}{0.29} = \frac{19.7}{79.0} \times \frac{M_B}{18 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad \text{得 } M_B = 176.7 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 363.4K 下，500g 有机物全部变为蒸气蒸出所需热量全部由 372K 的水蒸气提供，

$$\text{则由 } Q_{\text{吸}} = Q_{\text{放}} \text{ 关系可得：} W_{\text{水}} = \left\{ \frac{Q}{C\Delta T} = \frac{326 \times 500}{2.09 \times (372 - 363.4)} \right\} \text{g} = 9068.7 \text{g} = 9.07 \text{kg}$$

【点评】利用水蒸气蒸馏计算摩尔质量；利用热力学第一定律热量的转换关系求所需水蒸气质量。

例 4-12 试根据本章的 Bi-Cd 相图（教材图 4.20），回答以下问题：

(1) 将 200 克组成比为 1:1 的合金，冷却到略高于 413K，问能析出多少克 Cd？

(2) 300 克 $w_{\text{Cd}}=0.8$ （质量分数）的合金中，能析出若干克的共晶？

解 (1) 根据杠杆规则：

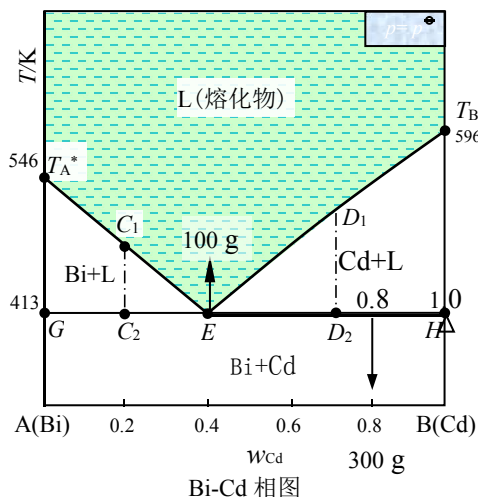
$$W_L (0.5 - 0.4) = W_{\text{Cd}} (1 - 0.5) \quad \text{①}$$

$$\text{又 } W_L + W_{\text{Cd}} = 200 \text{g} \quad \text{②}$$

故由、①、②可得 $W_{\text{Cd}} = 33.3 \text{g}$

$$(2) W_L (1 - 0.4) = \{ 300 (1 - 0.8) \} \text{g}$$

得 $W_L = 100 \text{g}$



【点评】这是依据力偶矩规则，在图示法中应用不同支点进行 2 个小题的杠杆规则的计算和比较，显然解（2）法更简便。所以应该根据已知条件选支点，目的是避免列方程组之繁。

4-13 根据以下数据

相点位置	温度	互成平衡的相
低共熔点 E	253K	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}), \text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}), \text{溶液}(x_{\text{A}}=0.1)$
$\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的不相合熔点 G	263K	$\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}), \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}), \text{溶液}(x_{\text{A}}=0.15)$
$\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的不相合熔点 H	293K	$\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}), \text{A}(\text{s}), \text{溶液}(x_{\text{A}}=0.4)$
A 在水中饱和溶液的凝固点 F	383K	$\text{A}(\text{s}), \text{溶液}(x_{\text{A}}=0.6)$

(1)画出 A-H₂O 凝聚系统的示意 T-x 图

(2)欲从 A 的水溶液中提取纯 A·H₂O(s)，道出溶液的浓度及温度应控制的范围？

解 (1) 见题 13 图

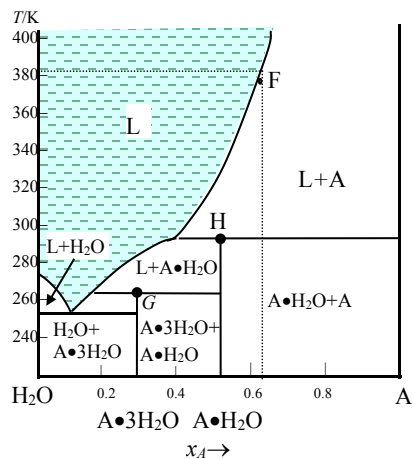
(2) 溶液的浓度 x_{A} 应控制在 0.15~0.4 之间，温度范围应不低于 363K；或处于 363~393K 的溶液。

【点评】作相图题的一般步骤：分析相图特征—作图—回答问题。

(1) 据相点位置及对应温度确定是属于有三条三相线（其中有二条处于比燕子形三相线较高位置上的 T 形线）属于生成二种不稳定化合物的二组分 T-x 图。竖线代表的两不稳定化合物分别是 A·3H₂O 和 A·H₂O，后者线更高。

(2) 确定 A-H₂O 凝聚系统坐标，作二直三平线，据饱和溶液的凝固点定 F 点，据互成平衡的相的 x 坐标位置估画 F 的下降曲线，据纯水凝固点及低共熔点作曲线

(3) 回答问题。



题 13 图

例 4-14 据本章图 4.24，在 A 中加入 B 后，熔点升高，这似乎与关于冰点降低获得结果不一致。试证明在形成固熔体的情况下，物质的凝固点也可因外加另一种物质而升高？

[提示：由理想液态化学势出发，比较 $\frac{x_i(\text{s})}{x_i(\text{l})} > 1$ 或等于、小于 1 时其对数值]

解 根据平衡条件 $\mu_i(\text{l}) = \mu_i(\text{s})$ ，对于与理想固熔体处在平衡状态的理想液态混合物可写出下列方程

$$\mu_i^*(\text{s}) + RT \ln x_i(\text{s}) = \mu_i^*(\text{l}) + RT \ln x_i(\text{l})$$

整理后得到
$$\frac{\mu_i^*(l) - \mu_i^*(s)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i}{RT} = \ln \frac{x_i(s)}{x_i(l)}$$

又
$$\frac{\mu_i^*(l) - \mu_i^*(s)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^*} \right)$$

式中 T_i^* 是纯溶剂的凝固点。解 T 的结果得到

$$T = T_i^* \left[\frac{\Delta_{\text{fus}} H_i}{\Delta_{\text{fus}} H_i + RT_i^* \ln \frac{x_i(s)}{x_i(l)}} \right]$$

当固熔体中的摩尔分数大于液相中的摩尔分数, 即: $\frac{x_i(s)}{x_i(l)} > 1$ 时, 凝固点 T 低于 T_i^* ,

看到了凝固点降低。当从熔液中结晶出纯固体 i , 即 $x_i(s) = 1$ 时, 其结果也是如此。

在相反的情况下, 即当 $\frac{x_i(s)}{x_i(l)} < 1$ 时, 则看到的是凝固点上升。比率 $\frac{x_i(s)}{x_i(l)}$ 越大 (T - x 相

图梭形区中的结线越长), T 和 T_i^* 之间差距越大。

【点评】 本题是承上启下检验知识点: ①相平衡时固-液化学势平衡条件 ②熔液化学势表达式; ③一级相变条件下熵变为零, 故 $\Delta_{\text{fus}} G_i = \Delta_{\text{fus}} H_i = \Delta \mu_i = \mu_i^*(l) - \mu_i^*(s)$; ④通常所指的凝固点下降是指不形成固熔体系统。如果形成固熔体, 便出现对 A 物质是凝固点下降而对 B 物质来说却是凝固点上升的问题, 无论是形成固熔体类的相图或者解析式都证明了这一点。

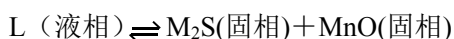
例 4-15 分析 $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 相图:

(1) 写出各水平线对应的物态和化学的转变式;

(2) 指出 I、II、III 各点条件下的共存相;

(3) 绘出质量分数 $w_{\text{SiO}_2} = 0.7$ 系统的冷却曲线。

解 (1) 温度 1588K 所在三相线



温度 1563K 所在三相线



(2) I 点: $\text{SiO}_2(\text{固相}) + L(\text{液相})$

II 点: 对 SiO_2 的饱和溶液线上的点

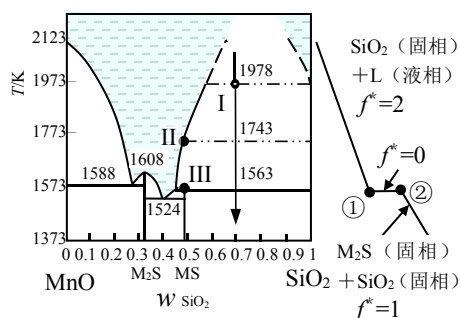
III 点: $\text{M}_2\text{S}(\text{固相}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{固相}) + L(\text{液相})$

(3) 冷却曲线如题 15 图右边曲线所示

点①处: 出现新相 $\text{M}_2\text{S}(\text{固相})$

点②处: $L(\text{液相})$ 消失

【点评】 作步冷曲线须注意过相区、相点和相线时经历的曲线转折, 旧相的消失和新相的产



生，自由度数的变化等问题。

例 4-16 对 A-B 合金系统的实验结果表明在 1273K 和 827K 各存在一条三相平衡线，而且在任何一条步冷曲线中不会出现多于一个的温度停顿点。A 和 B 的熔点分别为 1073K 和 1573K，且知 A 与 B 形成化合物 A_2B 的熔点为 973K。

(1) 据所给数据绘制相图，并说明各相区所存在的相。

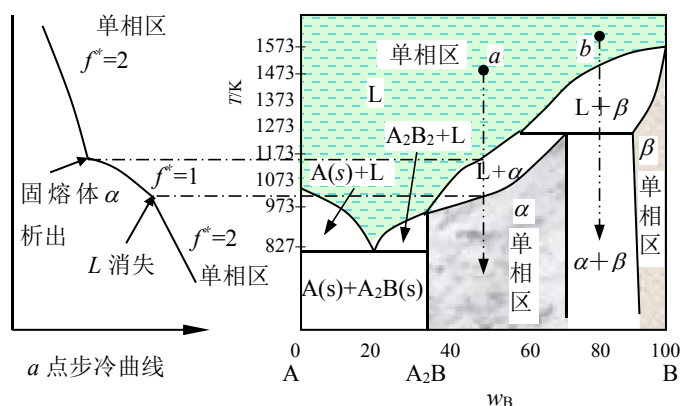
(2) 作含 A 的摩尔分数为 0.5 处的步冷曲线。

(3) 说明此实验的手段与简单原理。

解 (1) 由题意可画草图 (如题 16 图)，图中标注了各相区所存在的相。

(2) 题 16 图左边作出了 a 点的步冷曲线， b 点的步冷曲线可自行练习。

(3) 热分析法实验，可以配置不同质量分数的样品测试步冷曲线，然后绘制成相图。



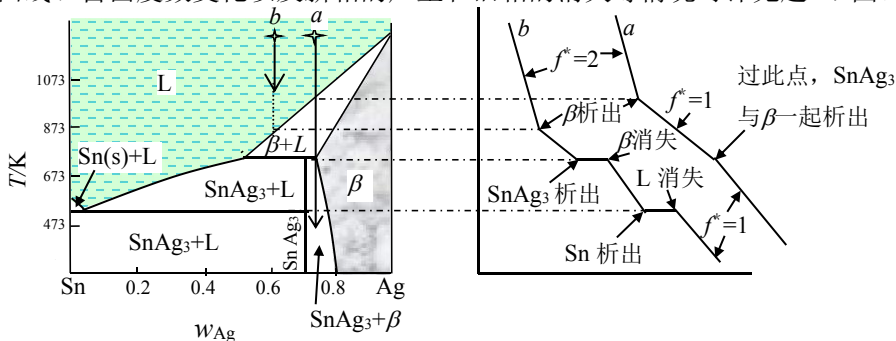
题 16 图

【点评】 本题相图是由左边简单共晶反应为特征的低共熔类与右边具有转变温度类型并形成固溶体的相图的复合。如果冷却曲线改在 b 点降温，通过 $\alpha+\beta$ 二相共存区，则还会出现内核是 β 而外壳是 α 的包晶结构。但是固溶体曲线一般实验难测。须改用 x 光衍射法 (x 射线粉晶照相得到的谱线与标准谱线对照，鉴别被测试样是什么晶体)、差热分析法或电阻法加以确定。

例 4-17 试指出 Sn-Ag 系统相图图中各区意义，当系统点 a 和 b 自液态降温时，画出其步冷曲线，标注自由度的变化。标注新相的产生和旧相的消失情况。

解 这是具有转熔温度系统的相图，三条代表纯物质的竖线中除了二单质锡和银外，还有不稳定化合物 $SnAg_3$ ，其中含 Ag (质量百分数) 0.7，其不相合熔点约为 720K。二条三相线。相图中还有固熔体区，5 个不同的二相区。

步冷曲线、自由度数变化以及新相的产生和旧相的消失等情况可详见题 17 图。



题 17 图 Sn-Ag 系统相图

例 4-18 373.2K 时水的摩尔蒸发焓为 $40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求当外压降到 $0.66 \times 101.325 \text{ kPa}$

时，水的沸点为多少？

解 液体的沸点随温度的变化可由克劳修斯—克拉贝龙方程计算。

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

已知 $T_1 = 373.2 \text{ K}$ 时， $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ 。

$$\ln \frac{0.66 \times 101.325}{101.325} = \frac{40.63 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{373.2} - \frac{1}{T_2 / \text{K}} \right)$$

$$T_2 = 361.7 \text{ K}$$

【点评】克劳修斯—克拉贝龙方程描述的是单组分系统处于气液两相平衡时，蒸气压与温度之间的关系。如果给定一个温度下的蒸气压，则可以利用该方程求算另一温度下的蒸气压。该方程在推导中作了一些近似，所以精确度不及克拉贝龙方程，但仍然非常实用。若用于计算水在 373.2K 时的蒸气压，计算的误差是 2.3%；用于计算本题中 361.7K 时的蒸气压，误差是 1.0%，这几乎就是 RT 和 pV 数值的差异。

例 4-19 家用高压锅蒸气压最高为 233 kPa ，试求当压力达到此值时锅内温度。已知 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 根据克劳修斯—克拉贝龙方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

已知 $T_1 = 373.2 \text{ K}$ 时， $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ 。

$$\ln \frac{233}{101.325} = \frac{40.69 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{373.2} - \frac{1}{T_2 / \text{K}} \right)$$

$$T_2 = 398.2 \text{ K}$$

【点评】本题定量地说明了高压锅中食物熟得快的原因。对于处在沸点下的水而言，蒸气压随温度的变化率

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T \Delta_r V_{\text{m}}} \approx \frac{p \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R (T_{\text{b}}^*)^2} = \left(\frac{101325 \times 40.63 \times 10^3}{8.314 \times (373.2)^2} \right) \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} = 3560 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

此结果表明，若压力每增加 3560 Pa ，则温度升高约 1 K 。

例 2-20 298.2K 时纯水的蒸气压 $p_{\text{v}}^* = 3167 \text{ Pa}$ ，已知水的摩尔体积

$V_m(l) = 18.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算该温度下水在压力 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 空气中的蒸气压 p_v ,

由此可以看出在通常情况下, 外压对蒸气压影响的程度。

解 根据外压 (或惰性气体) 对蒸气压影响的公式

$$\left(\frac{\partial p_v}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m(l)}{V_m(g)}$$

或
$$\ln \frac{p_v}{p_v^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p - p_v^*)$$

$$\ln \frac{p_v}{3167 \text{ Pa}} = \frac{18.0 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298.2} \times (101325 - 3167)$$

$$p_v = 3169 \text{ Pa}$$

由此可以看出, 水在压力 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 的空气中的蒸气压与纯水的蒸气压 (3167 Pa) 相差很小, 所以在通常情况下 (外压不大) 可以忽略这种影响。

【点评】 通常情况下, $V_m(l) \ll V_m(g)$, 因此 $\left(\frac{\partial p_v}{\partial p} \right)_T \approx 0$, 即可以忽略外压对蒸气压的影响。

然而随着温度的升高, $V_m(l)/V_m(g)$ 逐渐增大, 则外压对蒸气压的影响随之增大, 当达

到临界状态时, $V_m(l) = V_m(g)$, 则 $\left(\frac{\partial p_v}{\partial p} \right)_T \approx 1$ 。

例 2-21 正己烷的沸点是 342.2 K , 设它为正常液体。试估算正己烷在 298.2 K 时的蒸气压。

解 对正常液体的蒸发焓, 可用特鲁顿 (Trouton) 规则近似计算

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_m &\approx 88 T_b^* \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = (88 \times 342.2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 30.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

已知 $T_1 = 342.2 \text{ K}$ 时, $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ 。

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

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_2 / \text{kPa}}{101.325} &= \frac{30.11 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{342.2} - \frac{1}{298.2} \right) \\ &= -1.562 \end{aligned}$$

$$p_2 = 21.25 \text{ kPa}$$

【点评】 298.2 K 时正己烷蒸气压的文献值为 19.95 kPa , 本题计算结果的误差来源于特鲁顿

规则和克劳修斯-克拉贝龙方程的近似性。

特鲁顿规则仅适用于在液态和气态中没有缔合现象的液体(称为正常液体),如正丁烷、四氯化碳、苯等,对极性较大的液体或正常沸点低于 150K 的液体则误差较大。该规则最大的用途是,只根据液体的正常沸点,就能估算其饱和蒸气压。另一方面,通过实测 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 与特鲁顿规则比较,从而印证液体分子的缔合情况。

例 2-22 液态 As 的蒸气压与温度的关系为 $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = -\frac{8379}{T/\text{K}} + 22.8$, 固态 As 的蒸气压与

温度的关系为 $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = -\frac{23663}{T/\text{K}} + 36.8$ 。试求 As 的固、液、气三相共存的温度与压力。

解 当物质的固、液、气三种相态共存时(即处于三相点),则液态和固态的蒸气压相等。

$$-\frac{8379}{T/\text{K}} + 22.8 = -\frac{23663}{T/\text{K}} + 36.8$$

$$T = 1092\text{K}$$

$$\text{将 } T = 1092\text{K} \text{ 代入 } \ln(p/\text{Pa}) = -\frac{8379}{T/\text{K}} + 22.8, \text{ 得}$$

$$p = 3711\text{kPa}$$

【点评】 题中所给液态和固态的蒸气压与温度的关系,即为克劳修斯-克拉贝龙方程,由此可以分别求出 As 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 和摩尔升华焓 $\Delta_{\text{sup}}H_{\text{m}}$, 即

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = R \times 8379\text{K} = 69.66\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sup}}H_{\text{m}} = R \times 23663\text{K} = 196.73\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而 As 的摩尔熔化焓为

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} &= \Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}} - \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} \\ &= (196.73 - 69.66)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 127.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$