

第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

一、选择题

1. 已知水的六种状态: ① 100°C , p $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; ② 99°C , $2p$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; ③ 100°C , $2p$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; ④ 100°C , $2p$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; ⑤ 101°C , p $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; ⑥ 101°C , p $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。它们化学势高低顺序是 ()
(A) $\mu_2 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_1 > \mu_5 > \mu_6$; (B) $\mu_6 > \mu_5 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_2 > \mu_1$;
(C) $\mu_4 > \mu_5 > \mu_3 > \mu_1 > \mu_2 > \mu_6$; (D) $\mu_1 > \mu_2 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_6 > \mu_5$ 。
2. 在 273K 和 1atm 下, 水的化学势 $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$ 和水汽的化学势 $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ 的关系是 ()
(A). $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ (B). $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} > \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ (C). $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} < \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ (D). 无法知道
3. 在一定温度和一定压力下, 某液体与其蒸气呈平衡, 其蒸气压为 p_1 ; 若外压增大时液体与其蒸气重建平衡后其蒸气压为 p_2 , 则 ()
(A) $p_1 = p_2$, (B) $p_1 > p_2$, (C) $p_1 < p_2$, (D) 液体蒸气压与外压无关
4. 373K 、 p 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势为 μ_1 ; 373K 、 $0.5p$ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_2 , 那么:
① $\mu_1 = \mu_2$; ② $\mu_2 - \mu_1 = RT \ln 2$; ③ $\mu_2 - \mu_1 = -RT \ln 2$; ④ $\mu_2 = \mu_1 - RT \ln 0.5$ 。以上四条中正确的是: ()
(A) ①② ; (B) ①③ ; (C) ③④ ; (D) ②④
5. 对于 A、B 两种实际气体处于相同的对比状态, 对此理解中, 下列何者正确: ()
(A) A、B 两种气体处于相同的状态 ; (B) A、B 两种气体的压力相等 ;
(C) A、B 两种气体的对比参数 π 、 τ 相等 ; (D) A、B 两种气体的临界压力相等 。
6. 对于亨利定律, 下列表述中不正确的是: ()
(A) 仅适用于溶质在气相和溶液相分子状态相同的非电解质稀溶液 ;
(B) 其表达式中的浓度可用 x_B , c_B , m_B ;
(C) 其表达式中的压力 p 是指溶液面上的混合气体总压 ;
(D) 对于非理想溶液 $k_x \neq p_B^*$, 只有理想溶液有 $k_x = p_B^*$ 。
7. 25°C 时, A 与 B 两种气体的亨利常数关系为 $k_A > k_B$, 将 A 与 B 同时溶解在某溶剂中达溶解到平衡, 若气相中 A 与 B 的平衡分压相同, 那么溶液中的 A、B 的浓度为: ()
(A) $m_A < m_B$; (B) $m_A > m_B$; (C) $m_A = m_B$; (D) 无法确定 。
8. 下列气体溶于水溶剂中, 哪个气体不能用亨利定律: ()
(A) N_2 ; (B) O_2 ; (C) NO_2 ; (D) CO
9. 在恒温密封容器中有 A、B 两杯稀盐溶液, 盐的浓度分别为 c_A 和 c_B ($c_A > c_B$), 放置足够长的时间后: ()
(A) A 杯盐的浓度降低, B 杯盐的浓度增加 ; (B) A 杯液体量减少, B 杯液体量增加 ;
(C) A 杯盐的浓度增加, B 杯盐的浓度降低 ; (D) A、B 两杯中盐的浓度会同时增大 。
10. 溶液中物质 B 的化学势 $\mu_B = \mu_B(T) + RT \ln(f_B/p)$, 其标准态是温度 T , 并且: ()
(A) 标准压力 p 下的状态 ; (B) 标准压力 p 下符合理想气体行为的假想状态 ;
(C) 标准压力 p 下的纯物质 ; (D) $x_B = 1$, 且符合亨利定律的假想状态。
11. 在 298.2K 、 101325Pa 压力下, 二瓶体积均为 1dm^3 的萘溶于苯的溶液, 第一瓶中含萘

1mol; 第二瓶中含萘 0.5mol。若以 μ_1 及 μ_2 分别表示二瓶萘的化学势, 则: ()
 (A) $\mu_1 > \mu_2$; (B) $\mu_1 < \mu_2$; (C) $\mu_1 = \mu_2$; (D) 不能确定。

12. 298K、101.325kPa下, 将 50ml 与 100ml 浓度均为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 萘的苯溶液混合, 混合液的化学势 μ 为: ()
 (A) $\mu = \mu_1 + \mu_2$; (B) $\mu = \mu_1 + 2\mu_2$; (C) $\mu = \mu_1 = \mu_2$; (D) $\mu = \frac{1}{3}\mu_1 + \frac{2}{3}\mu_2$ 。

13. 100°C 时, 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的蒸汽压为 100kPa, 那么该溶液中水的活度与活度系数是: ()
 (A) $a > 1, \gamma > 1$; (B) $a < 1, \gamma > 1$; (C) $a < 1, \gamma < 1$; (D) $a > 1, \gamma < 1$ 。

14. 在非理想稀溶液中, 若 B 表示溶质, 则下列活度表示式中错误的是: ()

- (A) $a_{B,m} = \gamma_m \frac{m_B}{m}$; (B) $a_{B,m} = \gamma_m m_B$;
 (C) $m_B \rightarrow 0$ 时, $a_{B,m} = \frac{m_B}{m}$; (D) $m_B \rightarrow 0$ 时, $\gamma_m = 1$ 。

15. 已知在 318K 时纯丙酮的的蒸气压为 43.063kPa, 今测得氯仿的摩尔分数为 0.30 的丙酮-氯仿二元溶液上丙酮的蒸气压为 26.77kPa, 则此溶液: ()
 (A) 为理想液体混合物; (B) 对丙酮为负偏差;
 (C) 对丙酮为正偏差; (D) 无法确定。

16. 对于理想稀溶液中溶质B, 浓度可用 x_B 、 m_B 表示, 对应的亨利常数分别为 K_x 、 K_m , 化学势的标准态分别为 $\mu_{B,x}$ 、 $\mu_{B,m}$, 那么下列关系式正确的是: ()

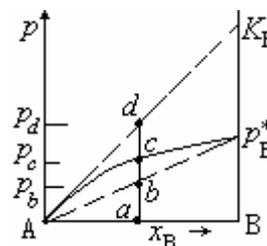
- (A) $\mu_{B,m} = \mu_{B,x} + RT \ln K_x$; (B) $\mu_{B,m} = \mu_{B,x}$;
 (C) $\mu_{B,m} = \mu_{B,x} + RT \ln \left(\frac{K_m}{K_x} \right)$; (D) $\mu_{B,m} = \mu_{B,x} + RT \ln \left(\frac{K_x}{K_m} \right)$ 。

17. 对于实际稀溶液中的溶剂与溶质的活度系数, 下列说法中正确的是: (溶质用 x_B 表示组成): ()

- (A) 当 $x_A \rightarrow 0, \gamma_A \rightarrow 0$; 当 $x_B \rightarrow 0, \gamma_B \rightarrow 1$;
 (B) 当 $x_A \rightarrow 0, \gamma_A \rightarrow 1$; 当 $x_B \rightarrow 0, \gamma_B \rightarrow 1$;
 (C) 当 $x_A \rightarrow 1, \gamma_A \rightarrow 1$; 当 $x_B \rightarrow 0, \gamma_B \rightarrow 1$;
 (D) 当 $x_A \rightarrow 1, \gamma_A \rightarrow 1$; 当 $x_B \rightarrow 1, \gamma_B \rightarrow 1$ 。

18. A、B 组成液态溶液, 恒温下, B 组分的蒸气压曲线如图, 若 B 组成为 x_B , 以 $x_B = 1$ 并符合亨利定律的状态为标准态, 那么: ()

- (A) $a_B = p_c / p_b$; (B) $a_B = p_c / K_B$;
 (C) $a_B = p_c / p_B^*$; (D) $a_B = p_d / K_B$ 。



19. 苯(A)与甲苯(B)形成理想混合物, 当把 5mol 苯与 5mol 甲苯混合形成溶液, 这时, 与溶液相平衡的蒸汽中, 苯(A)的摩尔分数是: ()
 (A) $y_A = 0.5$; (B) $y_A < 0.5$; (C) $y_A > 0.5$; (D) 无法确定。

20. 二组分理想溶液的沸点的论述正确的是: ()
 (A) 沸点与溶液组成无关; (B) 沸点在两纯组分的沸点之间;
 (C) 小于任一纯组分的沸点; (D) 大于任一纯组分的沸点。

21. 等温等压下, 1mol C₆H₆与 1mol C₆H₅CH₃形成了理想溶液, 现要将两种组分完全分离成纯组分, 则最少需要非体积功的数值是: ()
 (A) $RT \ln 0.5$; (B) $2RT \ln 0.5$; (C) $-2RT \ln 0.5$; (D) $-RT \ln 0.5$ 。
22. 由A及B二种液体组成理想溶液, A、B的饱和蒸气压分别为 p_A^* 、 p_B^* , x 为液相组成, y 为气相组成, 若 $p_A^* > p_B^*$ (*表示纯态), 则: ()
 (A) $x_A > x_B$; (B) $x_A > y_A$; (C) 无法确定; (D) $x_A < y_A$ 。
23. 液态非理想混合物中, 组分B的活度系数表示式中, 下列正确的是: ()
 (A) $\gamma_B = p_B/p$; (B) $\gamma_B = p_B/K_H$; (C) $\gamma_B = m_B/a_{B,m}$; (D) $\gamma_B = p_B/(p_B^* x_B)$ 。
24. 对于液态非理想混合物中的溶质B的活度系数 γ_B , 下列判断正确的是: ()
 (A) 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$; (B) 当 $x_B \rightarrow 1$, $\gamma_B \rightarrow 1$;
 (C) 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 0$; (D) 当 $x_B \rightarrow 1$, $\gamma_B \rightarrow 0$ 。
25. 液体A与B混合形成非理想混合物, 当A与B分子之间作用力大于同种分子之间作用力时, 该混合物对拉乌尔定律而言: ()
 (A) 产生正偏差; (B) 产生负偏差;
 (C) 不产生偏差; (D) 无法确定。
26. 挥发性溶质溶于溶剂形成的稀溶液, 溶液的沸点会: ()
 (A) 降低; (B) 升高; (C) 不变; (D) 可能升高或降低。
27. 冬季建筑施工时, 为了保证施工质量, 常在浇筑混凝土时加入盐类, 为达到上述目的, 现有下列几种盐, 你认为用哪一种效果比较理想? ()
 (A) NaCl; (B) NH₄Cl; (C) CaCl₂; (D) KCl。
28. 自然界中, 有的大树可以长到 100m 以上。其中能够从地表供给树冠养料和水分的主要动力是: ()
 (A) 因为外界大气压引起的树干内导管的空吸作用;
 (B) 树干中微导管的毛细作用;
 (C) 树内体液含盐浓度大, 渗透压高;
 (D) 水分自动向上流动。
29. B物质在 α 相中浓度大于在 β 相中的浓度, 当两相接触时: ()
 (A) B由 α 相向 β 相扩散; (B) B由 β 相向 α 相扩散;
 (C) B在两相中处于扩散平衡; (D) 无法确定。
30. 盐碱地的农作物长势不良, 甚至枯萎, 其主要原因是: ()
 (A) 天气太热; (B) 很少下雨; (C) 肥料不足; (D) 水分倒流。
31. 1 mol A与 n mol B组成的溶液, 体积为 0.65 dm^3 , 当 $x_B = 0.8$ 时, A的偏摩尔体积 $V_A = 0.090 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么B的偏摩尔 V_B 为: ()
 (A) $0.140 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $0.072 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (C) $0.028 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $0.010 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
32. 注脚“1”代表 298K、 p 的O₂, 注脚“2”代表 298K、 $2p$ 的H₂, 那么: ()
 (A) $\mu_1 \neq \mu_2$, $\mu_1 \neq \mu_2$; (B) 因为 $\mu_1 \neq \mu_2$, μ_1 与 μ_2 大小无法比较;
 (C) $\mu_1 > \mu_2$, $\mu_1 = \mu_2$; (D) $\mu_1 < \mu_2$, $\mu_1 < \mu_2$ 。

33. 气体B的化学势表达式： $\mu_B(g) = \mu_B^*(g) + RT \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) + RT \ln x_B$ ，那么：(1)上式表明气体B在混合理想气体中的化学势；(2) $\Delta\mu = \mu_B(g) - \mu_B^*(g)$ 体现在该条件下做非体积功的本领；(3) $\mu_B(g)$ 是表明做非体积功的本领；(4) $\mu_B(g)$ 是气体B的偏摩尔Gibbs自由能。上述四条中正确的是：()
- (A) (1)(2)(3) ; (B) (2)(3)(4) ; (C) (1)(3)(4) ; (D) (1)(2)(4) 。

二、填空题

- 偏摩尔熵的定义式为 _____ 。
- 293K时将压力为 p^0 、1mol气态NH₃溶解到大量组成为NH₃:H₂O=1:21的溶液中，已知此溶液上方NH₃的蒸气分压为3600Pa，则该转移过程的 ΔG 为_____ J。
- 298K时，有一能透过水的渗透膜，将0.01 mol dm⁻³和0.001 mol dm⁻³的蔗糖溶液分开，要使该体系达平衡需在_____溶液上方施加压力为_____ Pa。
- 所谓正偏差溶液是指AB分子间的引力小于同类分子AA、BB间的引力，则分子逸出液面的倾向增加，所以 p_A _____ $p_A^*x_A$ ， $\Delta_{\text{mix}}V$ _____ 0； $\Delta_{\text{mix}}G$ _____ 0(填>、=、<)。
- 在定温定压下，某物M在溶剂A和溶剂B中分别溶解达平衡时，其亨利系数 $k_A > k_B$ ，当M溶解在A和B的混合液里(A和B不互溶)达平衡后其分配系数 $K = \frac{c_M^A}{c_M^B}$ ，则K _____ 1。
- 在溶质为挥发性的理想溶液中，在温度为T的气液平衡相中，溶剂A在气相中的组成 $y_A = 0.89$ ，在液相中 $x_A = 0.85$ ，该温度时纯A的蒸汽压为50kPa。则溶质B的亨利系数为_____。
- 298K时纯碘I₂(s)在水中的溶解度为0.00132 mol dm⁻³，如以I₂浓度为1 mol dm⁻³的水溶液为参考态，且该溶液中I₂遵守亨利定律，则在此参考态时I₂的摩尔生成Gibbs自由能为_____。

三、计算题：

- 298K时，K₂SO₄在水溶液中的偏摩尔体积 V_2 与其质量摩尔浓度的关系式为： $V_2 = 32.280 + 18.22 m^{1/2} + 0.222 m$ ，已知纯水的摩尔体积 $V_{1,m} = 17.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求在该溶液中水的偏摩尔体积与K₂SO₄浓度 m 的关系式。
- 已知实际气体的状态方程为： $\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}$ ，式中 α 仅是温度的函数。试导出气体逸度与压力的关系。
- 298K时，溶液甲组成为：NH₃·17/2H₂O，其中NH₃的蒸气压为80mmHg，溶液乙的组成：NH₃·2H₂O，其中NH₃的蒸气压为27 mmHg。
 - 试求从大量溶液甲中转移2mol NH₃到大量溶液乙中的 ΔG 为多少？
 - 若将压力为 p 的2mol NH₃(g)溶于大量溶液乙中， ΔG 为多少？
- 25℃时，溴(l)在CCl₄(l)中的浓度为 $x_2 = 0.00599$ 时，测得溴的蒸气压 $p_2 = 0.319 \text{ kPa}$ ，已知同温下纯溴的蒸气压为28.40kPa，求：
 - 以纯溴为标准态，溶液中溴的活度与活度系数是多少；
 - 以无限稀CCl₄溶液中 $x_2 \rightarrow 1$ 符合亨利定律的状态为标准态，求溶液中溴的活度与活度系数，已知亨利常数为 $K_x = 53.86 \text{ kPa}$ 。

5. 97.11°C时, 含 3% 乙醇水溶液的蒸气压为 p , 该温下纯水的蒸气压为 $0.901p$, 计算 97.11°C时, 在乙醇摩尔分数为 0.02 的水溶液上面乙醇和水的蒸气压各是多少?
6. 液体A和B形成理想溶液, 把组成为 $y_A = 0.40$ 的蒸气混合物放入一带有活塞的气缸中, 进行恒温压缩, 已知该温度时 $p_A^* = 0.50p$, $p_B^* = 1.20p$, 计算:
(1) 刚开始出现液滴时体系的总压;(2) 求由 A 与 B 组成的溶液在正常沸点时气相组成。
7. 30°C时, 分子量为 60 的液体 A 在水中的溶解度为 13.3%(质量百分数)。设水在 A 中不溶解, 试计算 30°C时该液体在水的饱和溶液中的活度和活度系数。假定纯液体为 A 的标准态。
8. 25°C时, 当 1mol SO_2 溶于 1 升水中, 液面上平衡的压力为 $0.70p$, 此时 SO_2 在水中有 13% 电离成 H^+ 与 HSO_3^- ; 当 1mol SO_2 溶于 1 升 CHCl_3 中, 液面上平衡压力为 $0.53p$ 。今将 SO_2 通入一个含有 1 升 CHCl_3 与 1 升水的 5 升容器中(容器中没有空气), 在 25°C时达到平衡, 已知 1 升水中含 SO_2 总摩尔数为 0.2mol, 并有 25% 的 SO_2 电离, 求通入这 5 升容器中的 SO_2 共有多少摩尔 ?
9. 0.171kg 蔗糖和 0.100kg 水组成溶液, 100°C时渗透压 $\pi = 33226\text{kPa}$ 。求该溶液中水的活度及活度系数。已知 100°C、 $1.01 \times 10^2\text{kPa}$ 时水的比容为 $1.043\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。
10. 某物质溶于惰性溶剂中, 其亨利常数与温度 T 的关系为: $\ln K_H = -A^*/T + B^*$, 而该物质的蒸气压与温度 T 的关系为: $\ln p^* = -A/T + B$ 。证明: 此物质由纯态溶于惰性溶剂过程中摩尔熵变化: $\Delta S = R(B - B^*) - R \ln x_B$ 。

第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用参考答案

一、选择题

1-A 2-C; 3-C; ; 4-B; 5-C; 6-C; 7-A; 8-C; 9-A; 10-B; 11-A;
 12-C; 13-B; 14-B; 15-B; 16-C; 17-C; 18-B; 19-C; 20-B; 21-C;
 22-D; 23-D; 24-B; 25-B; 26-D; 27-C; 28-C; 29-D; 30-D; 31-A;
 32-B; 33-D

二、填空题

1 $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C \neq n_B}$ 2. -1830 J 3. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 22.3 kPa 4. > >
 > 5 小于 6. 35 kPa 7 -16.427 kJmol⁻¹

三、计算题

1 解:

$$V_1 = 17.96 - 0.1093m^{3/2} - 1.998 \times 10^{-4}m^2 \text{ (cm}^3\text{)}$$

2. 解:

$$f = p(1 + ap)$$

3. 解: (1)

$$\mu(\text{甲}) = \mu + RT \ln a_1 = \mu + RT \ln \left(\frac{p_1}{K_H} \right)$$

$$\mu(\text{乙}) = \mu + RT \ln a_2 = \mu + RT \ln \left(\frac{p_2}{K_H} \right)$$

$$\Delta G = 2[\mu(\text{乙}) - \mu(\text{甲})] = 2RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = 2 \times 8.314 \times 298 \times \ln \left(\frac{27}{80} \right) = -5382 \text{ J}$$

(2)

$$\Delta G = 2[\mu(\text{乙}) - \mu(\text{g})] = 2RT \ln \left(\frac{p_2}{p} \right) = 2 \times 8.314 \times 298 \times \ln \left(\frac{27}{760} \right) = -16538 \text{ J}$$

4.

解: (1) 以纯溴为标准态, 用拉乌尔定律:

$$a_2 = \frac{p_2}{p^*} = \frac{0.319}{28.40} = 0.0112, \quad \gamma = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0.0112}{0.00599} = 1.87$$

(2) 以假想态为标准态, 用亨利定律: $p_2 = K_x a_2$

$$a_2 = \frac{p_2}{K_x} = \frac{0.319}{53.86} = 0.00592, \quad \gamma = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0.00592}{0.00599} = 0.988$$

5.

解: $p = p^* \cdot x(\text{水}) + K_H \cdot x(\text{乙}) = 0.901 \times 0.988 + K_H \times 0.0120 = 1.0$

$K_H = 9.15 p$, 当 $x(\text{乙}) = 0.02$, $x(\text{水}) = 0.98$ 时

$$p(\text{乙}) = 9.15 \times 0.02 = 0.183 p, \quad p(\text{水}) = 0.902 \times 0.98 = 0.883 p$$

6.

解: (1)
$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)} = \frac{0.5x_A}{0.5x_A + 1.2(1 - x_A)} = 0.4$$

解得 $x_A = 0.6154$, $x_B = 0.3846$

即 $p \times 0.4 = p_A^* \times x_A = 0.4 \times 0.6154$, $\therefore p = 0.7693p$

(2) 正常沸点 $p = p^*$, $p_A^*(1-x_B) + p_B^*x_B = p$

$0.5(1-x_B) + 1.2x_B = 1$ 解之, $x_B = 0.7143$

气相中: $y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^*x_B}{p} = \frac{1.2 \times 0.7143}{1} = 0.8571$

7. 解: (1) 首先考虑在两相达平衡时, 液体 A 在两相中的化学势相等:

(A相中) $\mu_A = \mu_A + RT \ln a_A$ (水相中)

可解得: $RT \ln a_A = 0$ 即 $a_A = 1$

(2) 由题给条件: A 的标准态为纯液体, 故应选用摩尔分数浓度;

(3) 将质量百分数换算为摩尔分数浓度:

$$x_A = \frac{13.3/60}{86.7/18 + 13.3/60} = 0.040, \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = 25$$

8. 解: 先求亨利常数。CHCl₃中, $K_H(\text{CH}_3\text{Cl}) = p/c = 0.53/1 = 0.53$

水中, $c(\text{末电离}) = 1 \times (1 - 13\%) = 0.87 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $K_H(\text{w}) = p/c = 0.70/0.87 = 0.8046$

容器中, 气相 3 升, 水中 $n(\text{w}) = 0.2 \text{ mol}$, $c(\text{末}) = 0.2 \times (1 - 25\%) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

气相中 SO₂ 压力 $p(\text{SO}_2) = K_H(\text{w})c(\text{末}) = 0.8046 \times 0.15 = 0.1207p$

$n(\text{气}) = pV/RT = 0.1207 \times 101.325 \times 3 / (8.314 \times 298) = 0.0148 \text{ mol}$

CHCl₃ 相中, $c(\text{CH}_3\text{Cl}) = p/K_H(\text{CH}_3\text{Cl}) = 0.1207/0.53 = 0.2277 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$n = 0.2 + 0.0148 + 0.2277 = 0.4425 \text{ mol}$

9. 解:

$a_1 = 0.818$

$$x_1 = \frac{100/18}{100/18 + 171/342} = 0.9175 \quad \text{所以: } \gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = 0.892$$

10 证明: 纯物质 $\mu_B^* = \mu_B + RT \ln \left(\frac{p_B^*}{p} \right)$

溶液中 $\mu_B = \mu_B + RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right) = \mu_B + RT \ln \left(\frac{K_H x_B}{p} \right) = \mu_B + RT \ln \left(\frac{K_H}{p} \right) + RT \ln x_B$

$\Delta G = \mu_B - \mu_B^* = RT \ln K_H + RT \ln x_B - RT \ln p_B^*$

$$= RT \left(-\frac{A^*}{T} + B^* \right) + RT \ln x_B - RT \ln \left(-\frac{A}{T} + B \right)$$

$$= -RA^* + RTB^* + RT \ln x_B + RA - RTB$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = RB^* - RB + R \ln x_B = R(B^* - B) + R \ln x_B$$