第五章作业(多元系的复相平衡和化学平衡)

汪志诚书上习题：

A 4.1

若将U看作独立变量$T,V,n_1,\cdots,n_k$的函数，试证明：

(a) $U=\sum_i n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}+V\frac{\partial U}{\partial V}$

(b) $u_i=\frac{\partial U}{\partial n_i}+v_i\frac{\partial U}{\partial V}$

A 4.4

理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i=g_i(T,p)+RT\ln x_i$$

(a) 假设溶质是非挥发性的。试证明，当溶液与溶剂的蒸气达到平衡时，相平衡条件为

$$g_1'=g_1+RT\ln(1-x)$$

其中g_1'是蒸气的摩尔吉布斯函数，g_1是纯溶剂的摩尔吉布斯函数，x是溶质在溶液中的摩尔分数。

(b) 求证：在一定温度下，溶剂的饱和蒸气压随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T=-\frac{p}{1-x}$$

(c) 将上式积分，得

$$p_x=p_0(1-x)$$

其中p_0是该温度下纯溶剂的饱和蒸气压，p_x是溶质浓度为x时的饱和蒸气压。上式表明，溶剂饱和蒸气压的降低与溶质的摩尔分数成正比。该公式称为拉乌定律。

A 4.5

承 4.4 题：

(a) 试证明，在一定压强下溶剂沸点随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{RT^2}{L(1-x)}$$

其中 L 为纯溶剂的汽化热。

(b) 假设 $x \ll 1$ 。试证明，溶液沸点升高与溶质在溶液中的浓度成正比，即

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x$$

A 4.8

绝热容器中有隔板隔开，两边分别装有物质的量为 n_1 和的理想气体，温度同为 T，压强分别为 p_1 和 p_2。今将隔板抽去，

(a) 试求气体混合后的压强。

(b) 如果两种气体是不同的，计算混合后的熵增加值。

(c) 如果两种气体是相同的，计算混合后的熵增加值。

A 4.10

物质的量为 $n_0\nu_1$ 的气体 A_1 和物质的量为 $n_0\nu_2$ 的气体 A_2 的混合物在温度 T 和压强 p 下体积为 V_0，当发生化学变化

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0$$

并在同样的温度和压强下达到平衡时，其体积为 $\tilde{V}$ 。证明反应度 ε 为

$$\varepsilon = \frac{\tilde{V} - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}$$