

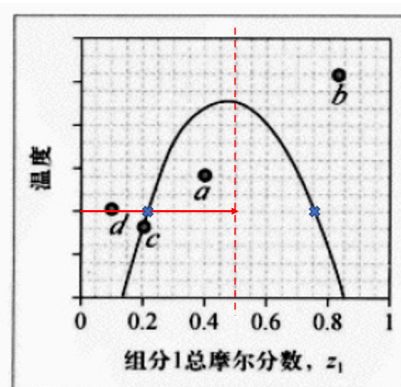
秋学期第七次作业参考答案

溶液与多相混合物、表面

2022 年 10 月 29 日

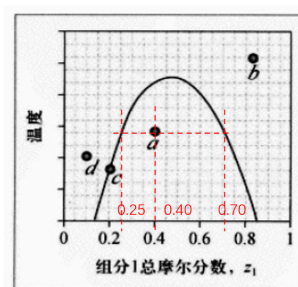
1 (教材 P386 7) 已知组分 1 和组分 2 的液态混合物属于最高共溶点的溶液类型，并假定其相图如下图所示。在室温（图中 d 点对应的 T_1 ）和给定压强条件下，两种液态不完全互溶，把 1 L “组分 1” 逐滴（每一滴小于 0.01 mL）加入到 1 L 纯净的“组分 2”中。请将该过程（包括起点和终点）在相图中标示出来。

解 混合过程对应于图中的红色箭头。终态为两相平衡，总组成相点为箭头终点，两平衡相分别用“ \times ”标记在图中。（题中没有给出两种组分的摩尔体积，在此假设两种物质的摩尔体积相同）



2 (教材 P386 8) 对上题中相图里的“ a ”相点，请计算对应两相的“组分 1”和“组分 2”的物质的量。已知，该二元系统总的物质的量等于 10 mol。

解 根据杠杆规则, $n_{\text{左}}l_{\text{左}} = n_{\text{右}}l_{\text{右}}$, 其中 $l_{\text{左}} = 0.40 - 0.25 = 0.15$, $l_{\text{右}} = 0.70 - 0.40 = 0.30$ 。综合 $n_{\text{左}} + n_{\text{右}} = 10 \text{ mol}$, 得 $n_{\text{左}} = 6.7 \text{ mol}$, $n_{\text{右}} = 3.3 \text{ mol}$ 。其中曲线左侧点对应的是“1 的 2 溶液”(组分 2 为溶剂), 曲线右侧点对应的是“2 的 1 溶液”。组分 1、2 在前者中的物质的量分别为 $n_1 = 6.7 \times 0.25 \text{ mol} = 1.7 \text{ mol}$, $n_2 = 6.7 \times 0.75 \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$ 。同理, 二组分在后者中的物质的量分别为 2.3、1.0 mol。



3 (教材 P388 21) 在 25 °C 的标准状态下, NaCl 水溶液中水的活度（由饱和蒸气压换算而来）随 NaCl 质量摩尔浓度变化的数据如下：

m_{NaCl}	2.29	2.76	3.26	3.66	3.97	4.47	4.67	4.91	5.37	5.78	6.15
$\alpha_{\text{水}}$	0.92	0.90	0.88	0.87	0.85	0.83	0.82	0.81	0.79	0.77	0.75

上表中最后一个浓度为 NaCl 的饱和溶液。请计算：

(1) 饱和条件下, NaCl 的活度系数。

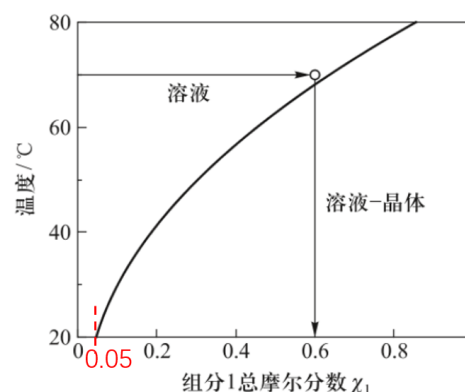
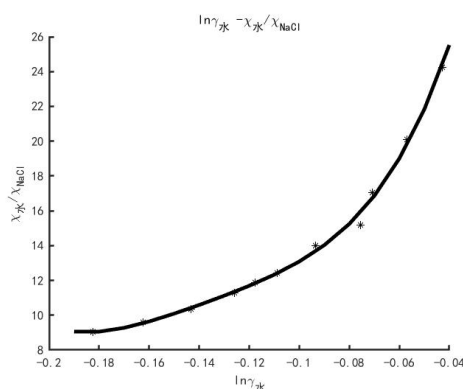
(2) 分别计算 NaCl 质量摩尔浓度等于 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, NaCl 在溶液中的活度系数。(提示: 本题计算需要用到 Excel 拟合法)

解 (1) 饱和条件下, $\gamma_{\text{NaCl}} = \frac{1}{\chi_{\text{NaCl}}} = \frac{1}{\frac{6.15}{6.15 + \frac{10^3}{18.02}}} = \frac{1}{0.0998} = 10.0$ 。

(2) 已知从吉布斯-杜亥姆公式 $\chi_{\text{NaCl}} d \ln \gamma_{\text{NaCl}} + \chi_{\text{水}} d \ln \gamma_{\text{水}} = 0$, 可推导得到:

$$\ln \gamma_{\text{NaCl}} = \ln \gamma_{\text{NaCl, 饱和}} - \int_{\text{饱和}}^{\chi_{\text{水}}} \frac{\chi_{\text{水}}}{1 - \chi_{\text{水}}} d \ln \gamma_{\text{水}}$$

为积分方便, 可令 $y = \frac{\chi_{\text{水}}}{1 - \chi_{\text{水}}}$, $x = \ln \gamma_{\text{水}}$ 。拟合得到: $y = 53.28 + 1036x + 1.040 \times 10^4 x^2 + 4.956 \times 10^4 x^3 + 8.988 \times 10^4 x^4$ (拟合曲线如下图所示)。NaCl 质量摩尔浓度等于 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的 $\frac{\chi_{\text{水}}}{1 - \chi_{\text{水}}}$ 分别为 22、11, 由拟合式得到对应的 $\ln \gamma_{\text{水}}$ 为 -0.0489、-0.131。饱和溶液的 $\ln \gamma_{\text{水}}$ 可直接通过 $\ln \frac{a_{\text{水}}}{\chi_{\text{水}}} = \ln \frac{0.75}{\frac{10^3}{10^3 + 18.02 \times 6.15}}} = -0.183$ 计算得到。另外, $\ln \gamma_{\text{NaCl, 饱和}} = \ln(10.0) = 2.30$ 。代入, 得到 NaCl 质量摩尔浓度等于 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\ln \gamma_{\text{NaCl}} = 0.57$, $\gamma_{\text{NaCl}} = 1.8$; NaCl 质量摩尔浓度等于 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\ln \gamma_{\text{NaCl}} = 1.8$, $\gamma_{\text{NaCl}} = 6.0$ 。



4 (教材 P388 23) 假定一个固-液系统得到局部相图和图 9.15 一致, 请为溶质设计一个重结晶系统。因为杂质的溶解性、实验条件所限, 温度反应应该在 $20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 之间, 产品效率不能低于 80 %。请为你的同学提供一个合理的操作步骤, 并把相关过程在相图中标示出来。

解 为使得收率尽可能高, 在 70°C 时配制饱和溶液 ($z_1 = 0.6$), 降温至 20°C , 此时饱和溶液中溶质的摩尔分数约为 0.05。根据杠杆规则, $n_{\text{左}} l_{\text{左}} = n_{\text{右}} l_{\text{右}}$, 其中 $l_{\text{左}} = 0.6 - 0.05 = 0.55$, $l_{\text{右}} = 1 - 0.6 = 0.40$ 。得 $\frac{n_{\text{溶液}}}{n_{\text{固体}}} = \frac{8}{11}$ 。得到收率 $\eta = \frac{11}{0.6} = 0.96 > 0.8$, 满足题目要求。(对应相图如上图所示)

5 (教材 P427 1) 课文中提到, 一般情况下, 液体表面与体相差别不如固体表面和固相差别那么大。当然, 这里的固体是指离子晶体、共价晶体、金属晶体等由强相互作用键合的固体。我们可以用具体数据来验证这个说法。考虑液态水 (一种常温条件下分子间相互作用较强的液体), 在 300 K 时形成小液滴。如果小液滴不发生任何表面重组而采用体相水的结构, 那么, 请计算一个水分子处于表面与位于体相之间的概率比。已知, 在常温常压下, 液体水的结合能大约为 44 kJ/mol 。

解 $\frac{p_{\text{表面}}}{p_{\text{体相}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ 。若认为液体中水分子的排列仍按照冰中层状结构进行, 则表面层的水分子将缺失一个氢键, $\Delta E = \frac{1}{4} E_{\text{结合}} = 11 \text{ kJ/mol}$ 。代入, 得 $\frac{p_{\text{表面}}}{p_{\text{体相}}} = e^{-\frac{11 \times 10^3}{8.314 \times 300}} = 0.012$ 。

6（教材 P427 6）在研究院学习期间，本书著者从事 LB 膜研究。刚接触 LB 膜时，注意到人们都是在水面上铺展表面活性剂，得到疏水端指向空气的单分子膜。为了做点“与众不同”的研究，著者有了一个想法，何不把体相液体换成不挥发的非极性液体（例如十八烯），而把表面活性剂在这样的表面铺展？这样，就可能得到亲水端指向空气的单分子膜，这样的膜将具有疏水膜所没有的表面活性。你认为这个“奇妙的”想法可行么？为什么？

解 不可行。原因有：（1）非极性分子间的相互作用较弱；（2）空气自身也是疏水环境，表面活性剂的亲水端也不倾向于指向空气排列。因此表面活性剂在非极性液体中更倾向于形成胶束或双（多）层膜结构。