

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Л.П. Шиляева, Н.Н. Судакова,
В.Н. Белоусова, И.А. Курзина**

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Учебное пособие

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 544.3 (075.8)
ББК 24.5я73
Т352

Т352 **Шиляева Л.П., Судакова Н.Н., Белоусова В.Н., Курзина И.А.** Термодинамика растворов неэлектролитов : учебное пособие. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2015. – 168 с.

ISBN 978-5-94621-513-8

В пособии рассматриваются теоретические вопросы и методы расчета свойств растворов, таких как парциальные молярные величины, активности и коэффициенты активностей, составы равновесных фаз при различных температурах и давлениях, коэффициенты распределения, молярные массы, понижение и повышение температуры кипения и замерзания растворов.

Для студентов химических специальностей университетов и слушателей ФПК.

УДК 544.3 (075.8)
ББК 24.5я73

Рецензенты:

Е.Н. Гудымович, кандидат химических наук

С.В. Романенко, доктор химических наук

ISBN 978-5-94621-513-8 © Шиляева Л.П., Судакова Н.Н.,
Белоусова В.Н., Курзина И.А., 2015
© Томский государственный университет, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое Вашему вниманию пособие соответствует программе одного из разделов курса физической химии, описывающего свойства растворов неэлектролитов, осуществляемого в течение многих лет на химическом факультете Томского государственного университета. Знания о свойствах растворов необходимы не только специалистам, работающим в области химии, но и в биологии, геохимии и в других смежных областях.

Термодинамический подход к описанию свойств веществ и процессов, протекающих между ними, является важной составляющей химического образования. Детальное рассмотрение вопросов, относящихся к термодинамическим свойствам растворов неэлектролитов, в которых можно не учитывать ион-ионное и ион-дипольное взаимодействие из-за их незначительной величины или полного отсутствия, необходимо для решения научных и прикладных задач.

Пособие состоит из 9 глав, в которых рассмотрены способы выражения состава раствора, дано представление о парциальных молярных свойствах компонентов раствора и способах их определения; описаны законы, которым подчиняются свойства идеальных и реальных растворов; законы, описывающие равновесие пара с бинарным раствором. Особое внимание уделено анализу диаграмм состояния в координатах «температура кипения – состав раствора» или «давление насыщенного пара – состав раствора», имеющих важное значение при рассмотрении вопроса о разделении жидких бинарных смесей методом перегонки. В каждой главе дан теоретический материал в объеме, достаточном для решения задач в аудитории и самостоятельно. Представлены тестовые задания для проверки знаний.

В 8-й главе приведено описание лабораторных работ. Основное внимание уделено характеристике экспериментальных методик исследования свойств растворов, используемых в лабораторных работах.

В 9-й главе даны индивидуальные задания, включающие теоретические вопросы и расчетные задачи, позволяющие более глубоко освоить материал раздела.

В приложениях дан список основных формул, используемых в расчетах, фундаментальные физические постоянные, единицы измерения физических величин, а также криоскопические и эбуллиоскопические константы. Пособие может быть полезно студентам химического, биолого-почвенного и геолого-географического факультетов, а также сотрудникам, желающим освежить свои знания в области свойств растворов.

Авторы с благодарностью примут пожелания и замечания, направленные на улучшение содержания пособия.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

U – внутренняя энергия, Дж, кДж
 H – энтальпия, Дж, кДж
 G – энергия Гиббса, Дж, кДж
 S – энтропия, Дж/моль·К
 R – универсальная газовая постоянная
 T – абсолютная температура, К
 t – температура, °С
 ρ – плотность, г/мл, г/см³, кг/м³
 K – коэффициент распределения
 M – молярная масса вещества, г/моль
 n_i – число моль i -компонента
 x_i – молярная доля i -компонента
 P – давление, Па, атм.
 V – объем, мл, см³, м³
 π – осмотическое давление, Па, атм.
 f – летучесть
 P_i – парциальное давление i -компонента над раствором, Па
 P_i° – давление насыщенного пара над чистым компонентом, Па
 μ_i – химический потенциал i -компонента
 m_i – молярная концентрация, моль/1 000 г растворителя
 w_i – массовая доля, %
 C_i – молярная концентрация, моль/л
 α – степень диссоциации

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Раствором называется однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами и способная в известных пределах непрерывно изменять свой состав. Важнейшей характеристикой раствора является его состав и концентрация веществ, которая может быть выражена различными способами.

1. Молярная доля (x_i), или молярное содержание данного компонента, выраженное в процентах:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_1 n_{\text{общ}}} \cdot 100\%, \quad (1.1)$$

где n_i – количество молей i -го компонента.

2. Массовая доля w_i , или массовое содержание данного компонента, выраженное в процентах:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_1 m_{\text{общ}}} \cdot 100\%, \quad (1.2)$$

где m_i – масса i -компонента, г.

3. Молярная концентрация (C_i), или молярность, – количество i -го компонента в молях (n_i) в 1 л раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{V \cdot M_i}, \quad (1.3)$$

где m_i – масса растворенного вещества, г; M_i – его молярная масса, г/моль; V – объем раствора, л.

Раствор, содержащий один моль эквивалентов в 1 л, называется «нормальным». Единицей измерения концентрации нормального раствора является моль-экв./л (моль-экв./м³). Отношение молярной концентрации к нормальной концентрации данного раствора назы-

ваются фактором эквивалентности. Использовать термин «нормальный раствор» имеет смысл, когда фактор эквивалентности меньше единицы.

4. Моляльная концентрация (m_i), или моляльность, – количество i -го компонента в молях в 1 000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{G} 1000, \quad (1.4)$$

где G – масса растворителя, г.

Пример 1.

При 293 К плотность 50%-го водного раствора AgNO_3 – 1,668 г/мл. Выразить концентрацию раствора через молярность, моляльность, молярные доли.

Решение:

1. Расчет молярности:

$$C = \frac{1000 \cdot \rho \cdot g_2}{M_2 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1,668 \cdot 50}{180 \cdot 100} = 4,633 \text{ моль/л},$$

где g_2 и M_2 – масса и молярная масса растворенного вещества.

2. Расчет моляльности:

$$m = \frac{1000 \cdot g_2}{M_2(100 - g_2)} = \frac{1000 \cdot 50}{180(100 - 50)} = 5,55 \text{ моль/кг}.$$

3. Расчет концентрации в молярных долях:

$$x_2 = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{100 - g_2}{M_1}} = \frac{\frac{50}{180}}{\frac{50}{180} + \frac{100 - 50}{180}} = 0,1.$$

Задачи

1. При 293 К плотность 30 % (масс.) водного раствора CaCl_2 равна $1,282 \text{ г/см}^3$. Пересчитать указанную концентрацию этого раствора на молярную, моляльную концентрацию, концентрацию в молярных долях.

(3,86 моль/1 000 г H_2O ; 3,46 моль/л; 0,065)

2. В $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора бромида натрия содержится 0,3219 кг NaBr . Плотность раствора при 293 К равна $1238,2 \text{ кг/м}^3$. Выразить концентрацию водного раствора: 1) в молях соли в $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора; 2) в молях соли на 1 кг воды; 3) в молярных долях; 4) в массовых долях (в %).

(3,125 моль/л; 3,41 моль/1 000 г H_2O ; 0,058; 26 %)

3. Плотность 60%-го (масс.) раствора ортофосфорной кислоты при 293 К равна 1426 кг/м^3 . Определить количество молей H_3PO_4 : а) в 1 л раствора; б) на 1000 г растворителя. Чему равна молярная доля кислоты в растворе?

(8,76 моль/л; 15,3 моль/1 000 г H_2O ; 0,2)

4. При 293 К плотность $1,185 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3$ водного раствора хлорида алюминия равна 1129 кг/м^3 . Выразить концентрацию этого раствора в массовых долях (в %); в молях соли на 1 кг воды, в молярных долях.

(14 %; 1,22 моль/1000 г H_2O ; 0,02)

5. Концентрация водного раствора хлорида меди (II) составляет 1,86 моль/кг H_2O , плотность которого при 293 К 1205 кг/м^3 . Пересчитать концентрацию этого раствора через массовые доли (в %), молярность и молярные доли.

(20 %; 1,8 моль/л; 0,03)

6. Молярная доля соляной кислоты в водном растворе составляет 0,05. При 293 К плотность этого раствора равна 1050 кг/м^3 . Выразить концентрацию через массовые доли (в %), молярность и моляльность.

(9,2 %; 2,65 моль/л; 2,78 моль/1 000 г H_2O)

7. Вычислить молярную долю HCl в одномолярном растворе HCl. Плотность раствора принять равной 1 г/см^3 .

(0,018)

8. Концентрация водного раствора нитрата меди (II) $1,33 \text{ моль/1000 H}_2\text{O г}$, плотность его при 293 К равна 1189 кг/м^3 . Выразить концентрацию через массовые доли (в %), молярность, молярные доли.

(20 %; $1,26 \text{ моль/л}$; $0,023$)

9. Молярная доля хлорида алюминия в водном растворе составляет $0,083$. При 293 К плотность этого раствора 1341 кг/м^3 . Выразить концентрацию раствора через массовые доли (в %), молярность и моляльность.

($38,1 \%$; $3,8 \text{ моль/л}$; $4,6 \text{ моль/1 000 г H}_2\text{O}$)

10. При 288 К 20% -й (масс.) раствор серной кислоты имеет плотность 1145 кг/м^3 . Пересчитать концентрацию этого раствора на молярную, моляльную и концентрацию в молярных долях.

($2,3 \text{ моль/л}$; $2,5 \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$; $0,043$)

11. Плотность 30% -го водного раствора сульфата алюминия при 292 К равна $1,226 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Выразить концентрацию раствора через массовые доли (в %), молярность и молярные доли.

($1,075 \text{ моль/л}$; $1,25 \text{ моль/1 000 г H}_2\text{O}$; $0,022$)

12. Раствор CuSO_4 имеет моляльность, равную $1,37 \text{ моль/1000 г H}_2\text{O}$. Плотность раствора $1,206 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярность, молярную и массовую доли сульфата меди в этом растворе.

($1,355 \text{ моль/л}$; $0,024$; 18%)

Тестовые задания

1. Моляльность раствора – это:

- а) количество растворенного вещества (моль) в 100 г раствора;
- б) количество растворенного вещества (моль) в 1 л раствора;

в) количество растворенного вещества (моль) в 1 000 г растворителя;

г) количество растворенного вещества (моль) в 1 000 моль растворителя.

2. Выберите формулы, при помощи которых можно рассчитать молярную долю растворенного веществ (x_2):

а) $x_2 = 1 - x_1$;

в) $x_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$;

б) $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$;

г) $x_2 = \frac{g_2 M_1 M_2}{M_2 (g_1 M_2 + g_2 M_1)}$.

3. Массовая доля растворенного вещества – это:

а) масса растворенного вещества в 100 мл раствора;

б) масса растворенного вещества в 1 000 г растворителя;

в) масса растворенного вещества в 1 л раствора;

г) масса растворенного веществ в 100 г раствора.

4. Для приготовления 0,01 М водного раствора глюкозы необходимо растворить:

а) 1,8 г глюкозы в 100 мл воды;

б) 1,8 г глюкозы в таком объеме воды, чтобы общий объем раствора был равен 1 л;

в) 0,01 моль глюкозы в 1 л воды;

г) 0,01 моль глюкозы в 1 000 г воды.

5. Для приготовления водного раствора с массовой долей поваренной соли, равной 20 %, Вы бы растворили:

а) 20 г NaCl в 100 г воды;

б) 20 г NaCl в 1 л воды;

в) 20 г NaCl в 80 мл воды;

г) 20 г NaCl в 100 мл воды.

2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Для установления зависимости равновесных свойств раствора от состава и свойств компонентов пользуются парциальными молярными величинами.

Парциальной молярной величиной компонента Г. Льюис назвал частную производную от какой-либо экстенсивной величины g по числу молей n_i этого компонента при постоянных P , T и числах молей остальных компонентов (n_j , $j \neq i$):

$$\bar{g} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} . \quad (2.1)$$

Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если к большому объему раствора данной концентрации при постоянных $P_{\text{общ}}$ и T добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменяется, и соответствующее изменение свойства раствора будет парциальной молярной величиной добавленного компонента. Поэтому можно дать еще одно определение:

Парциальной молярной величиной i -го компонента раствора называется изменение экстенсивного свойства (V , S , U , H , G , F , C_p) при изменении количества этого компонента на 1 моль при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов.

Например, для двухкомпонентного раствора парциальный молярный объем первого компонента равен частной производной от общего объема раствора по числу молей первого компонента при постоянных P , T , n_2 :

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} . \quad (2.2)$$

Введение парциальных молярных величин вызвано тем, что экстенсивные свойства раствора не складываются аддитивно из свойств чистых компонентов. Так, например, при смешении

100 мл воды и 100 мл серной кислоты суммарный (общий) объем равен 182 мл, а не 200 мл, т.е. происходит сжатие (электрострикция) раствора. Поэтому для раствора экстенсивные свойства определяются P , T и количеством каждого компонента, а интенсивные – P , T и составом.

Следует отметить, что молярные объемы чистых компонентов всегда положительны, в то время как парциальные молярные объемы могут иметь отрицательное значение. Например, при добавлении 1 моля $MgSO_4$ к большому объему воды общий объем уменьшается на $1,4 \text{ см}^3$. Согласно определению это означает, что парциальный молярный объем $MgSO_4$ в чистой воде равен $-1,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Сжатие происходит из-за того, что соль разрушает структуру воды и происходит уменьшение объема на небольшую величину.

Среди парциальных молярных величин наибольшее значение имеет парциальный молярный изобарный потенциал, который тождествен химическому потенциалу:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_j}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i. \quad (2.3)$$

Однако следует отметить, что парциальные молярные величины отличны в общем случае от химических потенциалов, поскольку для химического потенциала производная берется при постоянных естественных переменных, например

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j},$$

а в случае парциальных молярных величин – при постоянных P и T .

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}.$$

Только для изобарного потенциала по определению $\bar{G}_i = \mu_i$.

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются те же по форме термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами, и с их помощью можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики. Например, если в известном соотношении

$$G = H - TS$$

взять производную от изобарного потенциала по числу молей n_i при постоянстве P, T, n_j , то получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j},$$

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i, \quad (2.4)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента; \bar{H}_i – парциальная молярная энтальпия и \bar{S}_i – парциальная молярная энтропия i -компонента.

Парциальные молярные величины компонентов, образующих раствор, связаны между собой уравнением Гиббса–Дюгема, которое в интегральной форме записывается так:

$$\sum n_i dg_i = 0 \quad (P \text{ и } T = \text{const}), \quad g = \sum n_i \bar{g}_i; \quad (2.5)$$

для двухкомпонентного раствора:

$$g_{\text{общ}} = n_1 \bar{g}_1 + n_2 \bar{g}_2. \quad (2.6)$$

Это уравнение позволяет найти парциальную молярную величину одного компонента, если известны общее свойство раствора, парциальная молярная величина другого компонента и состав раствора.

Следует напомнить определение понятия «моль раствора». *Модем раствора* называется такое его количество, при котором число молей каждого компонента равно его молярной доле. Масса моля (средняя молярная масса) раствора определяется следующим образом:

$$\bar{M} = \sum M_i x_i. \quad (2.7)$$

Свойство одного моля раствора g_m связано с парциальными молярными величинами соотношением

$$g_m = x_1 \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2, \quad (2.8)$$

где x_1 и x_2 – молярные доли компонентов.

Свойство раствора называется аддитивным, если оно связано с составом раствора соотношением

$$g_m = x_1 g_1 + x_2 g_2, \quad (2.9)$$

где g_1 и g_2 – свойство одного моля чистых компонентов.

Для расчетов в двухкомпонентных системах (особенно в разбавленных растворах) применяются так называемые кажущиеся молярные свойства. Если g – экстенсивное свойство раствора, содержащего n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества, а g_1° – молярное свойство чистого растворителя, то кажущееся свойство Φ_2 будет определяться по формуле

$$\Phi_2 = \frac{g_{\text{общ}} - n_1 \cdot g_1^\circ}{n_2}. \quad (2.10)$$

Экстенсивные свойства для двухкомпонентного разбавленного раствора могут быть определены по уравнению

$$g_{\text{общ}} = n_1 \cdot g_1^\circ + n_2 \cdot \Phi_2. \quad (2.11)$$

Методы определения парциальных молярных величин

Методы определения парциальных молярных величин делятся на аналитические и графические.

Аналитические методы:

1. Если известна зависимость $g_{\text{общ}} = f(n_i)$, то \bar{g}_1 определяют дифференцированием $g_{\text{общ}}$ по n_i и, подставляя соответствующие значение n_i в полученное уравнение, вычисляют парциальную мо-

лярную величину i -го компонента для раствора данного состава (см. пример 1).

2. Парциальную молярную величину одного из компонентов можно рассчитать по уравнению Гиббса – Дюгема, если известны парциальная молярная величина другого компонента и общее значение свойства раствора (см. пример 2).

Графические методы имеют две разновидности:

1. *Метод касательной.* Если известны свойства раствора (например, объемы раствора, содержащие в одинаковом количестве растворителя различные количества растворенного вещества n_2), то строят кривую $g_{\text{общ}}$ от n_2 . К точке С (рис. 2.1), соответствующей количеству растворенного вещества n'_2 , проводят касательную, тангенс угла наклона которой будет соответствовать парциальной молярной величине растворенного вещества в указанном количестве n'_2 .

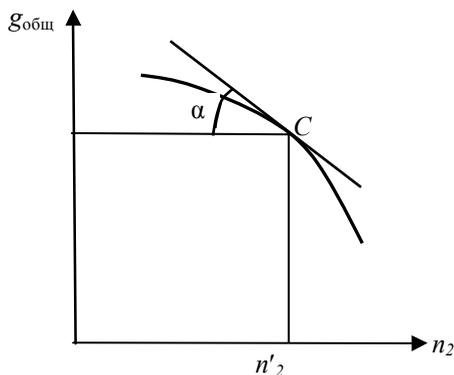


Рис. 2.1. Определение парциальной молярной величины по методу касательной

2. Если известна зависимость экстенсивной величины от состава, выраженного в молярных долях, то расчет парциальной молярной

величины проводится по *методу пересечений* (метод отрезков, отсекаемых от оси ординат) (рис. 2.2).

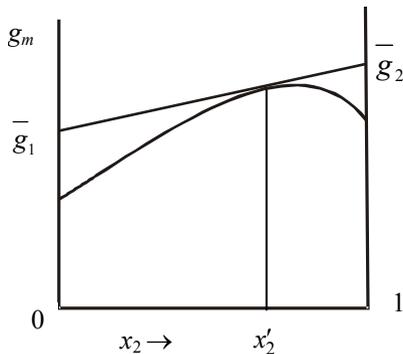


Рис. 2.2. Определение парциальной молярной величины по методу пересечений

Строят зависимость g_m от x_2 из опытных данных и при выбранном x'_2 проводят касательную к экспериментальной кривой. Отрезок, отсекаемый по оси ординат при $x_2 = 0$, будет \bar{g}_1 , а отрезок, отсекаемый на оси g_m при $x_2 = 1$, будет \bar{g}_2 .

Пример 1.

Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ общий объем раствора как функция состава определяется уравнением

$$V_{\text{общ}} = 55,55 \cdot V(\text{H}_2\text{O}) + 16,4 C \cdot 2,5 C^2 - 1,2 C^3,$$

где C – молярная концентрация растворенного вещества.

Определить парциальный и кажущийся молярные объемы 0,5 М раствора хлорида натрия, если $V_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 18 \text{ см}^3$.

Решение:

В данном случае известна зависимость общего свойства раствора от его концентрации, поэтому, продифференцировав исход-

ное уравнение по C , получим уравнение для расчета парциального молярного объема NaCl

$$\frac{dV_{\text{общ}}}{dC} = \bar{V}_2 = 16,4 + 5C - 3,6C^2; \quad C = 0,5; \quad \bar{V}_2 = 18 \text{ см}^3.$$

Для определения кажущегося молярного объема воспользуемся уравнением

$$\Phi_2 = \frac{V_{\text{общ}} - n_1 \cdot V_1^0}{C}.$$

Из уравнения условия задачи вычисляем $V_{\text{общ}} = 1008,67 \text{ см}^3$ и находим:

$$\Phi_2 = \frac{1008,67 - 55,5 \cdot 18}{0,5} = 19,34 \text{ см}^3.$$

Пример 2

Рассчитать плотность 20%-го (по массе) метанола в воде, если парциальные молярные объемы спирта и воды равны 37,8 и 18 см³.

Решение:

Для решения воспользуемся уравнением Гиббса – Дюгема (2.6):

$$V_{\text{общ}} = \bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_2 \cdot n_2,$$

$$\text{где } n = \frac{m}{M}, \quad n_1 = \frac{20}{32}, \quad n_2 = \frac{80}{18}.$$

100 г данного раствора имеют общий объем: $V = 37,8 \cdot 20/32 + 18 \cdot 80/18 = 103,6 \text{ (см}^3\text{)}$, тогда плотность раствора $\rho = m/V = 100/103,6 = 0,965 \text{ г/см}^3$.

Пример 3.

Зависимость давления насыщенного пара (Па) от температуры чистого магния и магния над раствором Mg–Ni с концентрацией никеля 23,6 % масс. описывается уравнениями

$$\lg P^\circ = \frac{6560}{T} + 9,723, \quad \lg P = \frac{6610}{T} + 9,599.$$

Рассчитать парциальную молярную энтропию растворения магния.

Решение:

Известно, что $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$. (а)

Дифференцируя это равенство по температуре при постоянном давлении и составе раствора, имеем

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j}, \quad (б)$$

где $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$; (в)

парциальная молярная энтропия компонентов в растворе

$$\frac{\partial S}{\partial n_i} = \bar{S}_i. \quad (г)$$

Следовательно, $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\bar{S}_i$.

Тогда для парциальной молярной энтропии растворения $\Delta \bar{S} = \bar{S} - S_0$ получаем

$$\bar{S} = - \left(\frac{\Delta \mu_i}{\partial T} \right); \quad (д)$$

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \ln P_i,$$

где $\Delta\mu_i$ – относительный химический потенциал компонента в растворе.

Известно, что $\Delta\mu_i = RT \ln P_i - RT \ln P_i^\circ$. (е)

Подставляем (е) в (д) и дифференцируем, после чего имеем

$$\Delta\bar{S}_1 = -RT \ln P_i + RT \ln P_i^\circ - RT \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} + RT \frac{\partial \ln P_i^\circ}{\partial T}. \quad (\text{ж})$$

Подставляем в последнее уравнение $\ln P^\circ$ и $\ln P$:

$$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} = 2,3R \left(\frac{6610}{T} - 9,599 - \frac{6560}{T} + 9,723 - \frac{T \cdot 6610}{T^2} + \frac{T \cdot 6560}{T^2} \right) = 2,4 \text{ Дж/моль}.$$

Пример 4.

На рис. 2.3 представлена зависимость интегральной теплоты растворения 1 моля серной кислоты (1) в воде (2) от числа молей воды при 291 К; при $n_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ тангенс угла наклона касательной к кривой в точке В равен 804 Дж/моль. Определить парциальную молярную теплоту растворения кислоты в растворе, содержащем 1 моль кислоты в 10 молях воды.

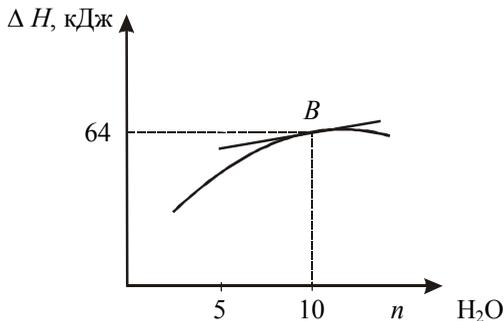


Рис. 2.3. Зависимость молярной теплоты растворения H_2SO_4 от количества молей воды

Решение:

В этом примере имеем дело с первой разновидностью графического метода определения парциальных молярных величин: известна зависимость общего свойства от числа молей второго компонента (воды). Тогда тангенс угла наклона касательной к интегральной кривой дает парциальную энтальпию растворения воды при данном составе. В данном случае $\Delta\bar{H}_2 = -804$ Дж/моль.

Тогда парциальная молярная энтальпия растворения серной кислоты определяется из уравнения Гиббса – Дюгема (2.6):

$\Delta H_{\text{общ}} = \Delta\bar{H}_1 n_1 + \Delta\bar{H}_2 n_2$, и будет равна

$$\Delta\bar{H}_1 = \frac{\Delta H_{\text{общ}} - \Delta\bar{H}_2 n_2}{n_1} = \frac{-64000 + 804 \cdot 10}{1} = -55960 \text{ Дж/моль.}$$

Задачи

1. Зависимость молярной теплоты растворения от молярной доли кремния в растворе Si–Mn описывается уравнением

$$\Delta H_m = -104,7x_{\text{Si}} + 104,7x_{\text{Si}}^3 \text{ кДж/моль.}$$

Определить парциальную молярную теплоту растворения кремния в растворе, содержащем 25 % (атом.) Si.
(–85,07 кДж/моль)

2. Зависимости парциальных молярных теплоты и энтропии растворения железа от состава раствора Fe–Ni описываются уравнениями

$$\Delta\bar{H}_{\text{Fe}} = -2095x_{\text{Ni}}^2 \text{ Дж/моль;}$$

$$\Delta\bar{S}_{\text{Fe}} = -R \ln x_{\text{Fe}} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Вывести уравнение зависимости химического потенциала железа от состава раствора.

3. Объем водного раствора хлорида натрия при 297 К описывается уравнением

$$V(\text{см}^3) = 1003 + 16,62m + 1,77m^{3/2} + 0,12m^2,$$

где m – моль/кг; V – объем раствора, образованного из 1 кг воды. Найти парциальный молярный объем компонентов при $m = 0,1$ моль/кг.

$$(17,48 \text{ см}^3/\text{моль}; 18,04 \text{ см}^3/\text{моль})$$

4. При 291 К и до 0,1 моль/кг объем раствора сульфата магния в 1 кг воды дается формулой

$$V(\text{см}^3) = 1001,21 + 34,69(m - 0,07)^2.$$

Каков парциальный молярный объем соли и растворителя в этом растворе при концентрации 0,05 моль/кг?

$$(-1,39 \text{ см}^3/\text{моль}; 18,02 \text{ см}^3/\text{моль})$$

5. Рассчитать объем смеси, полученный из 30 см³ этанола ($\rho = 0,785 \text{ г/см}^3$) и 70 см³ воды, если парциальные молярные объемы воды и этанола в этом случае равны соответственно 18 см³/моль и 52,6 см³/моль.

$$(96,83 \text{ см}^3)$$

6. В какой пропорции нужно взять этанол и воду, чтобы образовалось 100 мл смеси, содержащей 50 % этанола по массе? Парциальные молярные объемы этанола и воды в этом случае равны 55,9 и 17,6 см³/моль.

$$(58,0 \text{ мл}; 45,6 \text{ мл})$$

7. Раствор, содержащий 40 масс. % метанола в воде, имеет плотность 0,934 г/см³ при 293 К. Парциальный молярный объем воды в растворе этого состава равен 17,5 см³/моль. Рассчитать парциальный молярный объем спирта.

$$(49,4 \text{ см}^3)$$

8. Рассчитать парциальную молярную энтальпию растворения уксусной кислоты, если при смешении 79,4 г ее с 20,6 г воды вы-

деляется 805,00 Дж тепла. Парциальная молярная энтальпия растворения воды в этом растворе составляет $-133,9$ Дж/моль.

($-494,2$ Дж/моль)

9. Определить парциальную молярную энтальпию растворения ацетона, если при смешении 83,3 г изопропилового спирта с 16,7 г ацетона при 20°C выделяется 1443,5 Дж теплоты. При добавлении 1 моля изопропилового спирта к большому объему раствора этого состава выделяется 83,68 Дж теплоты. Сколько теплоты выделится при добавлении 10 г ацетона к большому объему раствора этого состава?

($-4610,5$ Дж/моль; $-794,9$ Дж)

10. В системе таллий (1) – ртуть (2) парциальные молярные величины компонентов при 298 К для раствора с молярной долей ртути 0,55 следующие:

$$\Delta\bar{G}_1 = -163,3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta\bar{G}_2 = -2130 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta\bar{S}_1 = 3,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta\bar{S}_2 = 5,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при образовании 1 кг раствора данной концентрации из чистых компонентов.

($-6156,8$ Дж/моль; $22,2$ Дж/моль \cdot К; $739,6$ Дж/моль)

11. В системе таллий (1) – ртуть (2) парциальные молярные величины компонентов при 298 К для раствора с молярной долей таллия 0,45 равны

$$\Delta\bar{H}_1 = 874 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta\bar{H}_2 = 521 \text{ Дж/моль}.$$

Рассчитайте тепловой эффект получения 1 кг раствора указанной концентрации.

(3360,17 Дж)

12. Парциальные молярные энтропии и теплоты растворения компонентов в твердом растворе Ni–Au, содержащем 80 % (мол.) никеля, равны $\Delta\bar{H}_{\text{Ni}} = 2390$ Дж/моль, $\Delta\bar{H}_{\text{Au}} = 28150$ Дж/моль, $\Delta\bar{S}_{\text{Ni}} = 2,86$ Дж/моль·К, $\Delta\bar{S}_{\text{Au}} = 28,30$ Дж/моль·К. Определить изменение изобарного потенциала при образовании 1 моля раствора этого состава. Возможно ли образование раствора этого состава при 873 К?

(603,4 Дж/моль)

13. Парциальные молярные объемы ацетона (1) и хлороформа (2) в растворе, содержащем молярную долю хлороформа 0,4693, составляют соответственно 74,166 и 80,235 см³/моль. Каков объем раствора массой 1 кг?

(886,5 см³)

14. Зависимость давления (Па) насыщенного пара чистого серебра и серебра над твердым раствором Ag–Au, содержащим 30 % (мол.), от температуры описывается уравнениями

$$\lg P^\circ = -\frac{6560}{T} + 9,723; \quad \lg P = -\frac{6610}{T} + 9,599.$$

Определить парциальную молярную энтропию растворения серебра.

(2,44 Дж/моль·К)

15. Изменение изобарного потенциала при образовании 1 кг раствора таллия в ртути с молярной долей таллия 0,45 при 298 К равно –6150 Дж/кг. Изменение изобарного потенциала при прибавлении 1 моля таллия к большому объему раствора этого состава равно –163,3 Дж/моль. Найти парциальный молярный изобарный потенциал ртути в этом растворе.

(–2128,3 Дж/моль)

16. Рассчитать объем раствора, полученного при растворении 1 моля C₂H₅OH в 3 молях воды, если парциальные молярные объемы этанола и воды равны 55,9 и 17,6 см³/моль соответственно.

(108,7 см³)

17. Рассчитать плотность 50 % (масс.) раствора этанола в воде, если парциальные молярные объемы этанола и воды равны 55,9 и 17,6 см³/моль соответственно.

$$(0,91 \text{ г/см}^3)$$

18. Найти интегральную теплоту растворения 1 моля серной кислоты в 10 молях воды, если парциальные теплоты растворения кислоты и воды соответственно равны -55,960 и -804,0 Дж/моль.

$$(-8095,96 \text{ Дж})$$

19. Определить парциальный молярный объем азотнокислого аммония в воде, если объем раствора, содержащего 20 г нитрата аммония в 100 г раствора, равен 92,35 см³, а объем растворителя в растворе $V = 80,14 \text{ см}^3$.

$$(48,83 \text{ см}^3/\text{моль})$$

20. Плотность водного раствора, содержащего 30 масс. % NH₃, при 288 К составляет 0,895 г/см³, а парциальный молярный объем воды равен 18,0 см³. Рассчитать парциальный молярный объем аммиака в этом растворе.

$$(23,64 \text{ см}^3/\text{моль})$$

21. Зависимость химического потенциала компонента A в растворе $A-B$ от состава (x_A) выражается уравнением

$$\mu = \mu_1^0 + RT \ln x_A + C \cdot x_B^2.$$

Вывести уравнение зависимости относительной парциальной молярной энтропии этого компонента от состава раствора.

$$(\Delta \bar{S} = R \ln x_A + 2C \cdot x_B)$$

22. Плотность водных растворов метанола при 293 К такова:

| | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $C_{\text{мет}}, \text{ масс. \%}$ | 0 | 20 | 40 | 60 |
| $\rho, \text{ г/см}^3$ | 0,9982 | 0,9666 | 0,9345 | 0,8946 |
| $C_{\text{мет}}, \text{ масс. \%}$ | 80 | 90 | 100 | — |
| $\rho, \text{ г/см}^3$ | 0,8469 | 0,8202 | 0,7917 | — |

Вычислить с помощью метода отрезков парциальные молярные объемы метанола и воды для раствора с молярной долей метанола $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,5$.

($38 \text{ см}^3/\text{моль}$; $17,0 \text{ см}^3/\text{моль}$)

23. На рис. 2.4 представлена зависимость теплоты образования растворов Au–Sn от состава при 873 К.

Касательная к кривой в точке $x_{\text{Sn}} = 0,6$ отсекает на оси $x_{\text{Sn}} = 1$ отрезок, соответствующий $5,6 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать парциальную молярную теплоту растворения Au в данном растворе, если теплота образования раствора равна $8,8 \text{ кДж/моль}$.

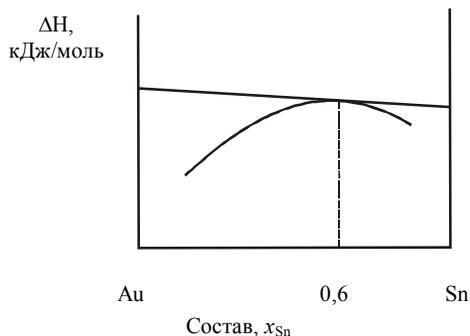


Рис. 2.4. Зависимость теплоты образования раствора Au–Sn от его состава

($13,6 \text{ кДж/моль}$)

Тестовые задания

1. Утверждения, справедливые для парциальных молярных величин, описывающих раствор данной концентрации:

- экстенсивная величина;
- интенсивная величина;
- функция состояния;

- г) функция процесса;
- д) характеристика вклада компонента в соответствующее свойство раствора;
- е) свойство раствора в целом, не зависящее от его концентрации.

2. Парциальный молярный объем i -компонента – это:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \bar{V}_i = \left(\frac{dV_{\text{общ}}}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} ; & \text{в) } \bar{V}_i = \left(\frac{dV_{\text{общ}}}{dn_i} \right)_{S,P,n_j} ; \\ \text{б) } \bar{V}_i = \left(\frac{dV_{\text{общ}}}{dn_i} \right)_{V,T,n_j} ; & \text{г) } \bar{V}_i = \frac{V_i}{\sum V_i} . \end{array}$$

3. Для расчета парциальной молярной величины g графическим методом пересечений (методом отрезков) необходимы экспериментальные данные:

- а) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от числа моль i -компонента;
- б) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от молярной концентрации i -компонента;
- в) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от молярной доли i -компонента;
- г) значения $g_{\text{общ}}$ от молярной концентрации i -компонента.

4. При смешении некоторых объемов метанола и воды объем получившегося раствора оказывается меньше суммы объемов компонентов. Выберите справедливые утверждения, характеризующие данный раствор:

- а) при образовании раствора поглощается теплота;
- б) при образовании раствора выделяется теплота;
- в) изменение энергии Гиббса при образовании раствора меньше нуля;
- г) измерение энергии Гиббса при образовании раствора больше нуля;
- д) раствор проявляет отрицательные отклонения от закона Рауля;

- е) раствор проявляет положительные отклонения от закона Рауля;
- и) рациональные коэффициенты активности компонентов меньше единицы;
- к) рациональные коэффициенты активности компонентов больше единицы.

5. Для расчета парциальной молярной величины i -компонента (g) графическим методом касательной необходимо иметь экспериментальные данные:

- а) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от числа молей i -компонента при постоянном количестве молей всех других компонентов;
- б) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от молярной концентрации i -компонента;
- в) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от числа молей i -компонента в постоянном объеме раствора;
- г) значения $g_{\text{общ}}$ в зависимости от молярной доли i -компонента.

6. Выберите выражения, соответствующие закону Гиббса – Дюгема для бинарного раствора (x_1 и x_2 – молярные доли, n_1 и n_2 – числа молей компонентов):

а) $V_{\text{общ}} = \bar{V}_1 \cdot x_1 + \bar{V}_2 \cdot x_2$;

в) $V_{\text{общ}} = \bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_2 \cdot n_2$;

б) $V_{\text{общ}} = \sum \bar{V}_i \cdot x_i$;

г) $\bar{V}_i = (V_{\text{общ}} + \bar{V}_2 \cdot n_2) / n_1$.

7. Парциальная молярная энергия Гиббса i -компонента соответствует:

- а) тепловому эффекту смешения компонентов;
- б) химическому потенциалу i -компонента в растворе;
- в) изменению энтропии при растворении i -компонента;
- г) изменению внутренней энергии i -компонента при растворении.

3. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

В теории растворов рассматриваются два основных класса: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы подразделяются на разбавленные, в которых молярные доли всех растворенных веществ близки к нулю, и совершенные, которые остаются идеальными при любых концентрациях. Совершенные растворы образуют вещества, близкие по своим физическим и химическим свойствам. Бесконечно разбавленные, или предельно разбавленные, растворы являются моделью, на которой были установлены законы идеальных растворов.

При образовании раствора из чистых компонентов изменение энергии взаимодействия между однородными $A-A$ и $B-B$ и разнородными молекулами $A-B$ равно

$$\Delta U = U_{A-B} - \frac{U_{A-A} + U_{B-B}}{2}. \quad (3.1)$$

Образующийся раствор будет идеальным, если соблюдаются следующие условия:

1. $\Delta U = 0$, т.е. изменения внутренней энергии при смешении не происходит.

2. $\Delta V = 0$, т.е. объем раствора равен сумме объемов исходных веществ.

3. $\Delta H = 0$, т.е. теплота не поглощается и не выделяется при образовании раствора.

4. $\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ – изменение энтропии при смешении компонентов такое же, как при смешении газов.

Химический потенциал компонента в идеальном растворе можно представить в виде:

$$\mu_{i(\text{идеал})}(P, T, x) = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln x_i, \quad (3.2)$$

где μ_i° – химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии; x_i – молярная доля i -го компонента в растворе.

Член $RT \ln x_i$ соответствует изменению химического потенциала i -го компонента в результате смешения при образовании идеального раствора.

Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из этих условий, называются неидеальными. Среди неидеальных растворов обычно выделяют две группы с относительно простыми свойствами – регулярные и атермальные растворы. Каждая из этих групп характеризуется отклонением от идеальности какого-либо из свойств: ΔH или ΔS смешения. Растворы, при образовании которых изменение энтальпии отличается от нуля, изменение энтропии следует уравнению (пункт 4), а изменения объема не происходит, называются регулярными. Растворы, образующиеся без изменения энтальпии, но изменение энтропии которых отличается от вычисленного по (3.2), называются атермальными.

3.1. Закон Рауля

За изменением термодинамических свойств раствора трудно следить, исследуя сам раствор. Проще для этой цели использовать пар, который находится в равновесии с раствором. Поскольку при равновесии $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{пар}}$, то можно определить химический потенциал раствора, определив химический потенциал смеси паров над раствором, этот потенциал связан с давлением или летучестью пара.

В общем случае пар над жидким раствором нескольких компонентов содержит все компоненты. Общее давление пара складывается из парциальных давлений компонентов. Для идеального раствора давление насыщенного пара каждого компонента пропорционально его молярной доле x_i в растворе и давлению пара над чистым компонентом P_i° :

$$P_i = P_i^{\circ} \cdot x_i. \quad (3.3)$$

Выражение (3.3) представляет собой запись закона Рауля. В соответствии с этой зависимостью давление насыщенного пара компонента P_i является линейной функцией молярной доли x_i

(рис. 3.1, прямые 1, 2). Общее давление пара над двухкомпонентной системой равно

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1) = P_2^0 + x_1(P_1^0 - P_2^0)$$

и также является линейной функцией молярной доли компонентов x_1 или x_2 (рис. 3.1, прямая 3). Уравнение (3.3) можно записать в иной форме:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2, \quad (3.4)$$

т. е. относительное понижение давления пара растворителя $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$ над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

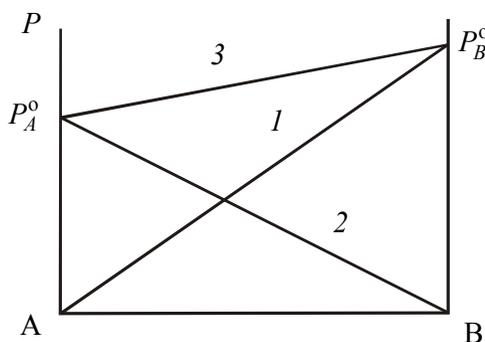


Рис. 3.1. Зависимость общего (3) и парциального (1, 2) давлений насыщенного пара А и В компонентов от состава идеального раствора

С ростом давления пара и с увеличением концентрации раствора наблюдаются отклонения от уравнения (3.3). При больших давлениях пара отклонения вызваны неидеальностью самого пара (неподчинением пара законам идеальных газов) и не зависят от природы и концентрации раствора. Эти отклонения учитываются при замене давления пара на летучесть, тогда

$$f_1 = f_1^0 \cdot x_1; \quad (3.5)$$

$$\frac{f_1^0 - f_1}{f_1^0} = x_2. \quad (3.6)$$

Это обобщенный закон Рауля. Растворы, подчиняющиеся (3.5), (3.6) при всех температурах и концентрациях, называются идеальными. Практически закон Рауля может быть применен и к реальным растворам в некоторой узкой области концентраций. Экспериментально установлено, что закон Рауля выполняется по отношению к растворителю при достаточно малой концентрации растворенного вещества. Для растворенного вещества закон Рауля, как правило, не выполняется, так как молекулы растворенного вещества попадают в среду, отличную от него по свойствам. Можно показать, что для растворенного вещества выполняется закон Генри в той области концентраций, где для растворителя выполняется закон Рауля (рис. 3.2):

$$P_2 = K \cdot x_2, \quad (3.7)$$

где x_2 – молярная доля растворенного вещества; K – коэффициент Генри.

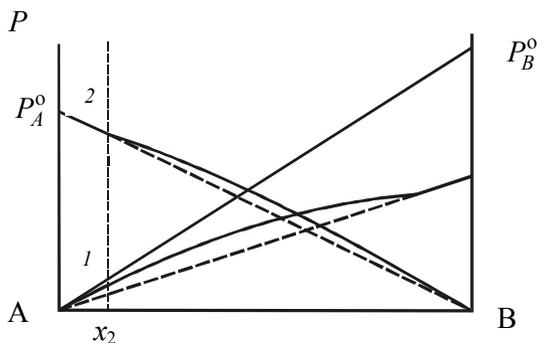


Рис. 3.2. Области применения законов Генри (1) и Рауля (2) в неидеальных растворах

Уравнение (3.7) представляет собой математическую запись закона Генри: парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его молярной доле. Этот закон установлен опытным путем для растворов газов в жидкостях. Коэффициент Генри зависит только от природы растворенного вещества при данной температуре; с ростом температуры он возрастает. Оба закона – и закон Рауля, и закон Генри – выражают прямую пропорциональную зависимость между давлением и составом.

3.2. Температура кипения и замерзания идеального раствора

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. В обычных условиях это $P = 1,013 \cdot 10^5 = 1$ атм. Если один из компонентов раствора нелетуч, то молярная доля его в паре настолько мала, что пар можно считать состоящим только из растворителя. Такой раствор кипит, находясь в равновесии только с парами растворителя. Из закона Рауля (3.3) следует, что давление пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества меньше, чем над чистым растворителем при той же температуре. Отсюда температура кипения такого раствора будет выше, чем температура кипения чистого растворителя. При этом повышение точки кипения раствора ΔT пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T = K_3 \cdot x_2. \quad (3.8)$$

На рис. 3.3 кривая AC показывает зависимость давления насыщенного пара чистого жидкого растворителя, кривые C_1A_1 и C_2A_2 – давление пара растворителя над растворами нелетучего вещества с концентрациями x_2' и x_2'' , при этом $x_2'' > x_2'$. Точки T_0 , T_1 и T_2 – температуры кипения чистого растворителя и растворов с концентрациями x_2' и x_2'' соответственно.

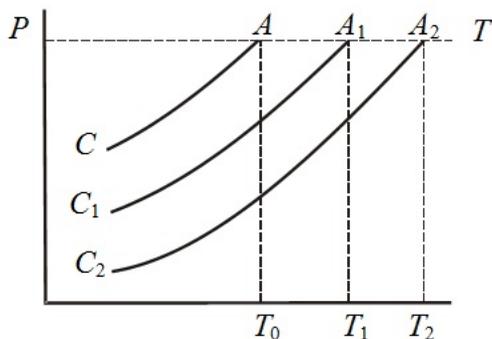


Рис. 3.3. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения от концентрации растворенного вещества

Используя уравнение Шредера

$$\lg x_1^{\text{ж}} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}(T_{\text{кип}}^0 - T_1)}{RT_0 \cdot T_1}, \quad (3.9)$$

где x_1 – молярная доля растворителя, $T_{0\text{кип}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ – температура кипения и энтальпия испарения чистого растворителя, можно показать, что повышение точки кипения равно

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{(RT_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_2. \quad (3.10)$$

Переходя к моляльной концентрации, имеем

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{(RT_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000} m_2. \quad (3.11)$$

Примем $K_3 = \frac{(RT_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000}$ и получим

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot m_2. \quad (3.12)$$

Здесь K_3 – эбулиоскопическая постоянная, или молекулярное повышение температуры кипения.

Таким образом, повышение температуры кипения раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного нелетучего вещества и не зависит от его природы.

Рассмотрим теперь равновесие идеального раствора с твердой фазой. Примем, что твердая фаза также является идеальной, тогда, используя уравнение (3.10), можно получить для понижения температуры замерзания раствора

$$\Delta T_3 = \frac{(RT_3^0)^2}{\Delta H_{\text{пл}}} x_2, \quad (3.13)$$

где T_3^0 – температура замерзания чистого растворителя, $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления чистого растворителя.

Из этого уравнения следует, что раствор будет затвердевать всегда при более низкой температуре, чем растворитель, а понижение температуры замерзания раствора будет пропорционально концентрации растворенного вещества x_2 . Этот вывод можно проиллюстрировать графически на примере водных растворов (рис. 3.4).

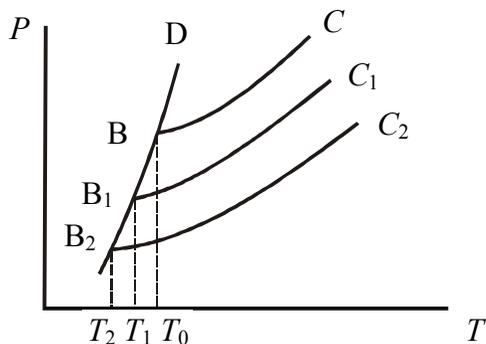


Рис. 3.4. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры замерзания от концентрации раствора

В точке затвердевания раствор становится насыщенным относительно твердого растворителя и находится с ним в равновесии.

При этом давления насыщенного пара растворителя над раствором и над твердым растворителем должны быть равны. Поскольку давление пара растворителя над раствором согласно закону Рауля всегда меньше, чем над чистым жидким растворителем при той же температуре, то раствор будет затвердевать при более низкой температуре, чем растворитель.

На рис. 3.4 кривая BC показывает зависимость давления насыщенного пара чистого жидкого растворителя от температуры, B_1C_1 и B_2C_2 – давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества с постоянными концентрациями x_2' и x_2'' , где BD – давление пара чистого твердого растворителя, $x_2'' > x_2'$.

Точки пересечения кривых BC, B_1C_1 , B_2C_2 с кривой DB определяют температуры затвердевания соответственно чистого растворителя и растворов с концентрациями x_2' и x_2'' .

Из рис. 3.4 видно, что понижение температуры начала затвердевания становится все более значительным по мере увеличения концентрации раствора. Используя уравнение Шредера для равновесия раствор – твердый растворитель, можно получить

$$\Delta T_3 = \frac{(RT_3^\circ)^2}{\Delta H_{\text{пл}}} x_2. \quad (3.14)$$

Переходя к молярной концентрации и обозначив

$$K_{\text{к}} = \frac{(RT_3^0)^2}{\Delta H_{\text{пл}} \cdot 1000}. \quad (3.15)$$

или

$$K_{\text{к}} = \frac{(RT_3^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{пл}} \cdot 1000},$$

здесь $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления растворителя, M_1 – молярная масса растворителя, $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа, получим

$$\Delta T_3 = K_k \cdot m_2. \quad (3.16)$$

Таким образом, понижение температуры замерзания раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы. Из (3.16) следует, что при $m_2 = 1$ $\Delta T_3 = K_k$ – криоскопическая постоянная, зависящая только от свойств чистого растворителя, или молярное понижение точки затвердевания. Следует помнить, что криоскопическая или эбулиоскопическая постоянные не равны наблюдаемым понижениям температуры отвердевания (повышения температуры кипения) раствора при концентрации, равной единице, а являются экстраполяционными постоянными, т.е. равны понижению температуры отвердевания (повышения температуры кипения) идеально разбавленного раствора, пересчитанному на концентрацию, равную единице.

Уравнения (3.12) и (3.16) лежат в основе эбулиоскопического и криоскопического методов определения молярных масс.

Моляльность растворенного вещества определяется следующим образом:

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}, \quad (3.17)$$

где g_2 – навеска растворенного вещества; g_1 – навеска растворителя; M_2 – молярная масса растворенного вещества.

Из уравнений (3.16) и (3.17) получаем

$$\Delta T_3 = K_k \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}.$$

$$\text{Отсюда } M_2 = K_k \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot g_1}. \quad (3.18)$$

Аналогично можно получить

$$M_2 = K_e \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot g_1}. \quad (3.19)$$

Приведенные рассуждения справедливы для растворов неэлектролитов.

3.3. Осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, называется осмосом, а силу, заставляющую растворитель переходить через полупроницаемую перегородку, стали называть осмотическим давлением.

Я.Х. Вант-Гофф показал, что осмотическое давление π в разбавленных растворах подчиняется уравнению

$$\pi = CRT,$$

где π – осмотическое давление; R – универсальная газовая постоянная; C – молярная концентрация растворенного вещества (моль/л, моль/м³)

Если выразим $C = \frac{g_2}{M_2 \cdot V}$, то уравнение примет вид

$$\pi = \frac{g_2}{M_2 \cdot V} RT,$$

где V – объем раствора.

Если растворенное вещество диссоциирует, то для бесконечно разбавленного раствора такого вещества можно использовать законы Рауля и Вант-Гоффа в виде

$$P_i = iP_i^o x_i \quad \text{и} \quad \pi_i = iCRT,$$

где i – изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа). Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз возросло число частиц в растворе вследствие диссоциации:

$$i = \frac{\text{общее число частиц после диссоциации}}{\text{общее число молекул до диссоциации}}.$$

Коэффициент Вант-Гоффа связан со степенью диссоциации следующим уравнением:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

где α – степень диссоциации; ν – число частиц, на которые диссоциирует молекула.

Пример 1.

Вычислить давление пара 3%-ного раствора анилина в этиловом эфире при 293 К. Давление пара чистого эфира при этой температуре равно $5,90 \cdot 10^4$ Па.

Решение

Согласно уравнению (3.4)

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Решив это уравнение относительно давления P_1 , находим

$$P_1 = \frac{P_1^o \cdot n_1}{n_1 + n_2}.$$

Так как это 3%-ный раствор, то, следовательно, он состоит из 3 г анилина и 97 г эфира, или $n_2 = \frac{3}{93}$ молей анилина и $n_1 = \frac{97}{74}$ молей эфира (93 и 74 – молярные массы анилина и эфира соответственно).

Подставив значения n_1 , n_2 и P_1^o , получаем

$$P_1 = \frac{5,90 \cdot 10^4 \cdot \frac{97}{74}}{\frac{97}{74} + \frac{3}{93}} = 5,75 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Пример 2.

Раствор, содержащий $0,3363 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры в $45,825 \cdot 10^{-3}$ кг бензола, затвердел при 278,454 К. Определить молярную массу камфоры, если температура замерзания чистого бензола 278,7 К.

Решение:

В уравнение $M_2 = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T \cdot g_1}$ подставляем значение g_1 , g_2 и $\Delta T = 278,8 - 278,454 = 0,246$ и определяем молярную массу камфоры:

$$M_2 = \frac{5,12 \cdot 0,3363 \cdot 1000}{0,246 \cdot 45,285} = 152,74 \text{ г/моль.}$$

Пример 3.

Раствор, содержащий 0,8718 моля тростникового сахара в $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ при 291 К, изосмотичен с раствором хлорида натрия, содержащим $29,232 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ соли в $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора. Определить кажущуюся степень диссоциации.

Решение:

Осмотическое давление сахара $\pi_1 = 0,8718 \cdot RT \cdot 10^{-3}$; раствора NaCl – $\pi_2 = i \frac{29,232 \cdot 10^{-3}}{58,5} RT$. Так как эти растворы имеют одинаковое осмотическое давление, то

$$0,8718 RT \cdot 10^{-3} = i \frac{29,232 \cdot 10^{-3}}{58,5} RT.$$

Для хлорида натрия $i = 1 + \alpha$, следовательно,

$$\alpha = \frac{0,8718 \cdot 58,5}{29,232} - 1 = 0,744.$$

Пример 4.

Давление пара раствора, содержащего $20 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ азотной кислоты в $80 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ воды при 373,2 К, равно $0,8828 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найти точку кипения этого раствора, если $K_{\%} = 0,512^\circ/\text{моль}$.

Решение.

Из закона Рауля $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = i \frac{n_2}{n_1 + n_2}$; пренебрегая значением n_2 в знаменателе, находим изотонический коэффициент:

$$i = \frac{(1,013 \cdot 10^5 - 0,8828 \cdot 10^5) 80 \cdot 63}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 18} = 1,78;$$

$$\Delta T = \frac{i \cdot K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} = \frac{1,78 \cdot 0,512 \cdot 20 \cdot 1000}{80 \cdot 63} = 3,61;$$

$$T_{\text{кип}} = 373,15 + 3,61 = 376,76 \text{ К } (3,61^\circ\text{C}).$$

Пример 5.

Определить температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над раствором хлоруксусной кислоты с концентрацией 0,08 моль/1 000 г-Н₂О при 298,15 К, если она диссоциирует на 13 %. Давление паров воды при 298,2 К равно $31,667 \cdot 10^2$ Па. Эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,512°/моль, криоскопическая постоянная равна 1,86°/моль.

Решение:

1. Найдем массу растворенного вещества и растворителя в 100 г 0,08 М раствора. Из уравнения (1.2):

$$g_2 = \frac{0,08 \cdot 94,5 \cdot 100}{1000 \cdot 1} = 0,756 \text{ г,}$$

$$g_1 = 100 - 0,756 = 99,244 \text{ г.}$$

2. Вычислим изотонический коэффициент. Хлоруксусная кислота диссоциирует в растворе на два иона.

Тогда $i = 1 + 0,13 = 1,13$.

3. Определим температуру замерзания раствора:

$$\Delta T_3 = i \cdot K_{\text{к}} \cdot m = 1,13 \cdot 1,86 \cdot 0,08 = 0,168^\circ,$$
$$T_3 = 273,15 - 0,168 = 272,982 \text{ K}.$$

4. Определим $\Delta T_{\text{кип}} = 1,13 \cdot 0,512 \cdot 0,08 = 0,046^\circ$,

$$T_{\text{кип}} = 373,15 + 0,046 = 373,196 \text{ K}.$$

5. Определим давление пара над раствором по уравнению

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = i \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{i \cdot n_2}{n_1} \approx \frac{i \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot M_2}.$$

Отсюда найдем

$$P_1 = P_1^0 - \frac{P_1^0 i g_2 M_1}{g_1 M_2} = \frac{P_1^0 (g_1 M_2 - i g_2 M_1)}{g_1 M_2},$$

$$P_1 = \frac{31,667 \cdot 10^2 (99,244 \cdot 94,5 - 1,13 \cdot 0,756 \cdot 18)}{99,244 \cdot 94,5} = 31,56 \cdot 10^2 \text{ Па}.$$

Пример 6.

Вычислить осмотическое давление раствора сахара, температура кипения которого 373,27 К. При этой температуре плотность воды 987 кг/м³, а удельная теплота испарения воды 2263,8 · 10³ Дж/кг.

Решение:

Осмотическое давление раствора определяется по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT,$$

$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, C – молярная концентрация сахара (моль/м³). Концентрацию найдем из (3.12):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot m,$$

где m – моляльная концентрация сахара (моль/1 000 г · Н₂О);

$$K_3 = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}},$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения воды (Дж/г).

$$K_3 = \frac{8,314 \cdot (373,15)^2}{1000 \cdot 2263,8} = 0,515^0 / \text{моль}.$$

Отсюда

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_3} = \frac{(373,27 - 373,15)}{0,515} = 0,233 \text{ моль} / 1000 \text{ г Н}_2\text{О}.$$

От моляльной концентрации перейдем к молярности, при этом объем раствора примем равным объему воды.

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{g_{\text{Н}_2\text{О}}}{\rho_{\text{Н}_2\text{О}}} = \frac{1 \text{ кг}}{987 \text{ кг} / \text{м}^3} = 1,013 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$$

$$C = \frac{0,233}{1,013 \cdot 10^{-3}} = 230 \text{ моль} / \text{м}^3.$$

Осмотическое давление

$$\pi = 230 \cdot 8,314 \cdot 373,27 = 7,138 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Задачи

1. Давление паров воды при 313,15 К равно $7,374 \cdot 10^3$ Па. Вычислить при той же температуре давление пара раствора, содержащего 9,2 г глицерина и 360 г воды.

$$(7,337 \cdot 10^3 \text{ Па})$$

2. Давление пара диэтилового эфира при 293,15 К равно $5,892 \cdot 10^4$ Па, а давление пара раствора, содержащего 6,1 г бен-

зойной кислоты в 50 г эфира, равно $5,479 \cdot 10^4$ Па при той же температуре. Найти молекулярную массу бензойной кислоты в эфире и вычислить относительную ошибку опыта (в процентах) по сравнению с табличной величиной.

(119,9 г/моль; 1,7 %)

3. Давление пара, содержащего 6,69 г нитрата кальция в 100 г воды, равно $9,96 \cdot 10^4$ Па при 373,15 К. Вычислить кажущуюся степень диссоциации.

(0,7)

4. Какова должна быть концентрация, выраженная в массовых процентах водного раствора глицерина, чтобы давление пара этого раствора было равно давлению пара раствора, содержащего 8,49 г нитрата натрия в 1 кг воды? Кажущаяся степень диссоциации нитрата натрия в указанном растворе равна 64,9 %.

(1,5 %)

5. Давление пара ртути над амальгамой, содержащей 1,142 г олова, растворенного в 0,1 кг ртути, равно $1,005 \cdot 10^5$ Па, а давление пара над чистой ртутью при той же температуре – $1,025 \cdot 10^5$ Па. Вычислить молекулярную массу олова.

(112,25 г/моль)

6. 7,5%-ный раствор хлорида кальция в воде кипит под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па при 374,15 К. Найти коэффициент Вант-Гоффа. Давление пара воды при этой температуре равно $1,0497 \cdot 10^5$ Па.

(2,7)

7. Давление пара эфира P , выраженное в Па, в интервале от 273,15 до 313,15 К имело следующие данные:

| | | | | | |
|---------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| T, K | 273,15 | 283,15 | 293,15 | 303,15 | 313,15 |
| P, Pa | $24,65 \cdot 10^3$ | $26,9 \cdot 10^3$ | $48,97 \cdot 10^3$ | $89,84 \cdot 10^3$ | $122,8 \cdot 10^3$ |

В пределах указанных температур вычертить кривую давления пара 5%-ного раствора анилина в эфире. При помощи полученной кривой определить, при какой температуре раствор будет кипеть под давлением $99,98 \cdot 10^3$ Па.

8. Как велико атмосферное давление, если раствор, содержащий 8,11 г хлорида калия в 0,1 кг воды, кипит при 373,55 К? Давление пара воды при этой температуре $1,028 \cdot 10^5$ Па. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в растворе указанной концентрации 75,6 %.
($9,93 \cdot 10^4$ Па)

9. Температура отвердевания чистого бензола 278,65 К, а раствор, содержащий 0,2242 г камфоры в 30,55 г бензола, замерзает при 278,404 К. Криоскопическая постоянная для бензола $5,12^\circ/\text{моль}$. Определить молекулярную массу камфоры.
(152,7 г/моль)

10. Вычислить массу глицерина, которую нужно прибавить в 100 г воды, чтобы раствор не замерзал до 268,15 К.
(24,7 г)

11. Какова концентрация в массовых процентах водного раствора сахара, если он замерзнет при 272,15 К? Криоскопическая константа для воды равна $1,86^\circ/\text{моль}$.
(16 %)

12. Раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ моля хлорида цинка в 1 кг воды, замерзает при 273,1445 К, а раствор, содержащий $8,19 \cdot 10^{-2}$ моль также в 1 кг воды, – при 272,7446 К. Найти коэффициент Вант-Гоффа. Криоскопическая константа для воды равна $1,86^\circ/\text{моль}$.
(2,74)

13. Раствор, содержащий 0,065 моль нитрата цинка в 1 дм^3 воды, замерзает при 272,896 К. Считая, что раствор занимает объем, также равный 1 дм^3 , вычислить кажущуюся концентрацию ионов цинка в растворе. Криоскопическая постоянная для воды равна $1,86^\circ/\text{моль}$.
(0,036 моль/дм³)

14. Температура замерзания разбавленного водного раствора сахара равна 272,161 К. Давление пара чистой воды при этой температуре равно 567,19 Па, а скрытая теплота плавления льда 6020,91 Дж/моль. Вычислить давление пара раствора.

(561,8 Па)

15. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 7,308 г хлорида натрия на 250 г воды, если при 291,15 К осмотическое давление этого раствора равно $21,07 \cdot 10^5$ Па. Плотность раствора принять равной 1 г/см³. Теплота плавления H₂O равна 333,49 Дж/г.

(271,53 К)

16. Температура кипения уксусной кислоты 391,15 К, а раствора, содержащего 0,3027 г антрацена в 628,95 г уксусной кислоты, – 391,334 К. Эбулиоскопическая константа для уксусной кислоты равна 3,1°. Определить молекулярную массу антрацена.

(178 г/моль)

17. Найти температуру кипения раствора, содержащего 1,0525 г нафталина в 40,55 г хлороформа. Температура кипения чистого хлороформа 334,35 К, а эбулиоскопическая константа для хлороформа 3,66°/моль.

(335,3 К)

18. Если атмосферное давление таково, что чистая вода кипит при 372,755 К, то при какой температуре будет кипеть раствор, содержащий 3,291 г хлорида калия в 0,1 кг воды? Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в указанном растворе 68 %. Эбулиоскопическая константа для воды 0,512°.

(373,135 К)

19. Температура кипения слабого раствора хлорида натрия в воде превышает точку кипения чистой воды на 0,074. Вычислить отношение $\Delta P/P_0$ в процентах для этого раствора.

(0,26 %)

20. Давление пара раствора, содержащего 0,63 моля сахара в 1 кг воды, составляет 98,88 % давления пара чистой воды при той же температуре. Вычислить точку кипения и осмотическое давление этого раствора при 373,15 К. $\Delta H_{\text{плН}_2\text{О}} = 2259,7 \cdot 10^3$ Дж/кг.

$$(373,5 \text{ К}; 1,954 \cdot 10^6 \text{ Па})$$

21. При 290,15 К осмотическое давление раствора, содержащего $0,125 \cdot 10^{-3}$ кг мочевины в $0,025 \cdot 10^{-3}$ м³ воды, равно $2,077 \cdot 10^5$ Па. Вычислить молекулярную массу мочевины.

$$(58 \text{ г/моль})$$

22. Будут ли изосмотичны 2%-ные растворы свекловичного сахара, глюкозы и мочевины? Ответ подтвердите расчетом.

$$(\pi_{\text{сахара}} : \pi_{\text{глюкозы}} : \pi_{\text{мочевины}} = 58,5 : 111,1 : 344,8)$$

23. Осмотическое давление разбавленного раствора глюкозы в воде при 283,15 К равно $2,421 \cdot 10^5$ Па. Вычислить относительное понижение давления пара этого раствора в процентах. Плотность раствора принять равной 1.

$$(0,18 \%)$$

24. Осмотическое давление разбавленного раствора маннита при 283,15 К равно $7,032 \cdot 10^5$ Па. Определить давление пара этого раствора при 283,15 К. Давление пара чистой воды при 283,15 К равно $1228,15 \cdot 10^3$ Па. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

$$(1221,58 \cdot 10^3 \text{ Па})$$

25. При 298,15 К давление паров воды равно $3,167 \cdot 10^3$ Па, а давление пара разбавленного раствора глицерина $3,156 \cdot 10^3$ Па, плотность раствора равна 1,0017 г/см³. Вычислить осмотическое давление этого раствора при 310,15 К.

$$(4,3 \cdot 10^5 \text{ Па})$$

Тестовые задания

1. Выберите выражения, справедливые для идеального бинарного раствора:

а) $\Delta U_{\text{раст}} = \Delta U_1 + \Delta U_2$; г) $\Delta S_{\text{раст}} = \Delta S_{\text{смешения газов}}$;

б) $\Delta H_{\text{раст}} \neq 0$; д) $\Delta H_{\text{раст}} = 0$.

в) $\Delta U_{\text{раст}} = 0$;

2. К идеальным растворам относятся:

- а) атермальные растворы;
- б) совершенные растворы;
- в) регулярные растворы;
- г) предельно разбавленные растворы;
- д) концентрированные растворы.

3. Выберите выражения, описывающие коллигативные свойства растворов:

- а) свойства растворов, не зависящие от природы растворителя, а только от природы растворенного вещества;
- б) свойства растворов, не зависящие от природы растворенного вещества, а только от природы растворителя;
- в) свойства растворов, зависящие от природы растворителя и растворенного вещества;
- г) свойства растворов, зависящие от количества растворенного вещества и природы растворителя.

4. Выберите выражения, соответствующие закону Рауля для раствора, содержащего летучий растворитель и нелетучее растворенное вещество (x_1 и x_2 – молярные доли соответственно растворителя и растворенного вещества):

а) $P_1 = P_1^\circ x_1$;

в) $P_1 = K \cdot x_1$;

б) $P_{\text{общ}} = P_1^\circ x_1$;

г) $\frac{\Delta P}{P_1^\circ} = x_2$.

5. Температура кипения водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество:

- а) ниже температуры кипения растворителя;
- б) выше температуры кипения растворителя;
- в) равна температуре кипения растворителя;
- г) равна 100°C .

6. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем описывается формулой

$$\Delta T_3 = K_{\kappa} m,$$

где m :

- а) молярная концентрация растворенного вещества;
- б) масса растворенного вещества в 100 г раствора;
- в) число моль растворенного вещества в единице объема;
- г) число моль растворенного вещества в 1 000 г растворителя.

7. Утверждения, справедливые для эбуллиоскопической константы:

- а) зависит от свойств растворителя и растворенного вещества;
- б) зависит от температуры и концентрации раствора;
- в) увеличивается с ростом отношения удельной теплоты испарения к квадрату температуры кипения растворителя;
- г) уменьшается с ростом отношения удельной теплоты испарения к квадрату температуры кипения растворителя;
- д) зависит от природы растворителя.

8. Криоскопические константы для бензола и воды соответственно равны 5,13 и $1,86^{\circ}/\text{моль}$. Молекула вещества в водном растворе полностью диссоциирует на 2 частицы, а в бензольном растворе не диссоциирует и не ассоциирует. Укажите, во сколько раз будут различаться понижения температуры начала кристаллизации раствора одного и того же вещества в бензоле и воде при одинаковых моляльных концентрациях (ответ дайте цифрой).

9. Метод исследования разбавленных растворов, основанный на сравнении температуры начала кипения раствора и растворителя при постоянном давлении, называется:

- а) калориметрия;
- б) криоскопия;
- в) осмометрия;
- г) эбулиоскопия;
- д) фотометрия.

10. 10%-ный (масс.) водный раствор какого вещества кипит при более высокой температуре:

- а) $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342$ г/моль);
- б) $C_6H_{12}O_6$ ($M = 180$ г/моль);
- в) $C_3H_8O_2$ ($M = 76$ г/моль);
- г) C_2H_5OH ($M = 46$ г/моль).

11. Метод исследования разбавленных растворов, основанный на измерении избыточного давления, прилагаемого к раствору и останавливающего самопроизвольный переход молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор, называется:

- а) тензиометрия;
- б) калориметрия;
- в) осмометрия;
- г) фотометрия;
- д) криоскопия.

12. Выберите выражение, которое может быть использовано для расчета кажущейся молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом:

- а) $M = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2$;
- б) $M = \frac{g_2 RT}{\pi V}$;
- в) $M = \frac{1000K \cdot \Delta H_{пл}}{RT_{кр}^2}$;
- г) $M = \frac{1000\Delta H_{исп}}{RT_{кип}^2}$.

13. Выберите выражение, которое может быть использовано для определения кажущейся молекулярной массы растворенного вещества по результатам измерений осмотического давления:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } M = M_1x_1 + M_2x_2; & \text{в) } M = \frac{1000Eg_2}{g_1\Delta T_{\text{кип}}}; \\ \text{б) } M = \frac{g_2RT}{\pi V}; & \text{г) } M = \frac{1000Kg_2}{g_1\Delta T_{\text{кр}}}. \end{array}$$

14. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа – это поправка, учитывающая:

- а) увеличение равновесного давления пара над чистым растворителем при нагревании;
- б) непостоянство давления при растворении и нагревании;
- в) различие молекулярных масс растворителя и растворенного вещества;
- г) изменение числа частиц в растворе при диссоциации или ассоциации молекул.

4. РАВНОВЕСИЕ ПАР – ЖИДКИЙ РАСТВОР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей

Идеальные растворы. Если раствор образован из двух летучих жидкостей, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента.

Для изучения равновесия пар – жидкий раствор применяется два типа диаграмм состояния:

1. Диаграммы давление пара – состав ($T = \text{const}$).
2. Диаграммы температура кипения – состав ($P = \text{const}$).

Диаграмма давления пара – состав ($T = \text{const}$).

Для системы, состоящей из двух компонентов 1 и 2, общее давление, согласно закону Дальтона, выражается суммой парциальных давлений:

$$P = P_1 + P_2 = x_1^{\text{ж}} \cdot P_1^\circ + (1 - x_1^{\text{ж}}) P_2^\circ, \quad (4.1)$$

где $x_1^{\text{ж}}$ и $x_2^{\text{ж}}$ – молярные доли компонентов 1 и 2 в жидкости. После преобразования уравнения (4.1) получим

$$P = P_1^\circ + x_2^{\text{ж}} (P_2^\circ - P_1^\circ). \quad (4.2)$$

Молярная доля компонента в паре равна доле, которую составляет его давление от общего давления пара:

$$P_1 = x_1^{\text{пар}} \cdot P; \quad P_2 = x_2^{\text{пар}} \cdot P,$$

где $x_1^{\text{пар}}$ и $x_2^{\text{пар}}$ – молярные доли компонентов 1 и 2 в паре. Поскольку для идеальных растворов парциальные давления компонентов легко рассчитать, пользуясь уравнениями (3.3) и (3.4), молярная доля компонентов в паре может быть рассчитана по уравнениям

$$x_1^{\text{пар}} \cdot P = x_1^{\text{ж}} \cdot P_1^{\circ}; \quad (4.3)$$

$$x_2^{\text{пар}} \cdot P = x_2^{\text{ж}} \cdot P_2^{\circ}. \quad (4.4)$$

Из уравнений (4.3) и (4.4) можно получить соотношение, выражающее зависимость общего давления от состава паровой фазы для изотермических условий:

$$P = \frac{P_2^{\circ} \cdot P_1^{\circ}}{P_1^{\circ} - x_1^{\text{пар}} (P_1^{\circ} - P_2^{\circ})}. \quad (4.5)$$

Таким образом, зависимость общего давления пара над идеальным раствором от состава жидкости выражается уравнением

$$P = P_1^{\circ} + x_2^{\text{ж}} (P_2^{\circ} - P_1^{\circ}) - \text{линия кипения,}$$

а от состава пара

$$P = \frac{P_2^{\circ} \cdot P_1^{\circ}}{P_1^{\circ} - x_1^{\text{пар}} (P_1^{\circ} - P_2^{\circ})} - \text{линия конденсации.}$$

Из этих уравнений видно, что в идеальном растворе зависимость давления пара от состава жидкости (линия кипения) является прямой (рис. 4.1, $P_1^{\circ}MP_2^{\circ}$).

В то же время зависимость общего давления пара от состава пара (линия конденсации) является гиперболой (рис. 4.1, $P_1^{\circ}NP_2^{\circ}$).

Если чистые жидкости обладают одинаковыми давлениями пара ($P_1^{\circ} = P_2^{\circ}$), обе кривые вырождаются в одну горизонтальную линию (рис. 4.2). Чем больше разница между давлениями паров компонентов при данной температуре, тем сильнее отклоняется линия конденсации от прямой.

Диаграмма (рис. 4.1) может быть рассмотрена как фазовая диаграмма при постоянной температуре. Между прямой и кривой находится область гетерогенного равновесия жидкость – пар. Если взять точку О, лежащую в этой области, и провести ноду MN, то точка N характеризует состав пара, а точка М – состав жидкости.

Из приведенной диаграммы (рис. 4.1) видно, что пар обогащен более летучим компонентом (компонентом 2, который обладает большим давлением насыщенного пара при данной температуре) – 1-й закон Гиббса – Коновалова.

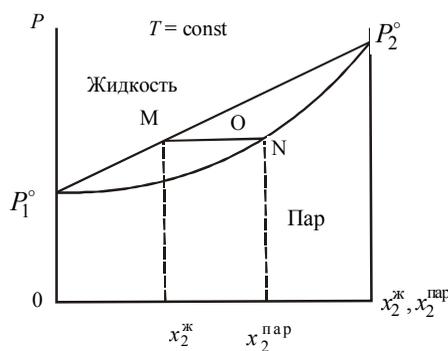


Рис. 4.1. Зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости ($P_1^\circ MP_2^\circ$) и от состава пара ($P_1^\circ NP_2^\circ$)

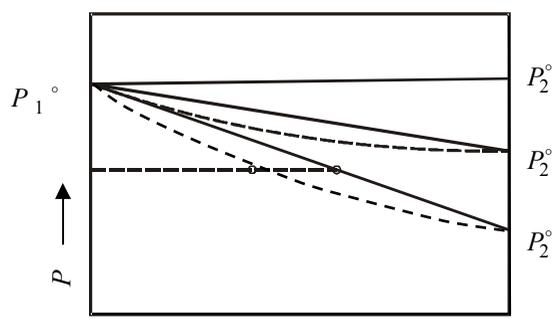


Рис. 4.2. Влияние соотношения давлений насыщенных паров над чистыми компонентами на равновесие жидкость – пар в бинарных системах

Для изучения равновесия жидкость – пар применяют не только диаграммы, выражающие зависимость общего давления пара от

состава при $T = \text{const}$, но и диаграммы температура кипения раствора – состав при $P = \text{const}$.

Диаграмма температура кипения – состав ($P = \text{const}$).

Рассмотрим систему при постоянном давлении. В этом случае в уравнении (4.1)

$$P = P_1 + P_2 = x_1^{\text{жк}} \cdot P_1^\circ + (1 - x_1^{\text{жк}}) P_2^\circ$$

необходимо учесть зависимость давления насыщенного пара от температуры. Если зависимость давления паров чистых компонентов 1 и 2 выражается в рассмотренном интервале температур уравнениями Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2}, \quad P_i^\circ = A_i \cdot e^{-\Delta H_i/RT}, \quad (4.6)$$

где ΔH_i – теплота испарения, A_i – константа, то уравнение (4.1) принимает вид

$$P = x_1^{\text{жк}} \cdot A_1 \cdot e^{-\Delta H_1/RT} + (1 - x_1^{\text{жк}}) A_2 \cdot e^{-\Delta H_2/RT}. \quad (4.7)$$

Уравнение (4.7) дает зависимость температуры кипения от состава жидкой фазы в идеальном двойном растворе. Для кривой «пар», которая дает состав паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, имеем при любой температуре

$$x_1^{\text{пар}} = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1^{\text{жк}} \cdot P_1^\circ(T)}{P};$$

$$x_2^{\text{пар}} = \frac{P_2}{P} = \frac{x_2^{\text{жк}} \cdot P_2^\circ(T)}{P}. \quad (4.8)$$

Из уравнений (4.7) и (4.8) можно получить зависимость $T = (x^{\text{жк}}, x^{\text{пар}})$ при $P = \text{const}$. Аналитические уравнения, выражающие эти зависимости, довольно громоздки для идеальных систем. На рис. 4.3 представлена зависимость температур кипения для идеальной двойной системы от $x^{\text{жк}}$ и $x^{\text{пар}}$.

Неидеальные растворы. В том случае, если хотя бы одно из условий идеальности не выполняется, раствор является неидеальным. Для неидеального раствора состав пара находится не по уравнению (4.4), а экспериментальным путем. Большинство реальных растворов не подчиняются приведенным соотношениям (уравнения (4.3)–(4.5)), так как свойства жидкой и паровой фаз отличаются от свойств идеального газа и идеального раствора. Основные типы диаграмм для двухкомпонентных двухфазных систем приведены на рис. 4.4. В случае I общее давление насыщенного пара над бинарным раствором выше, чем это следует из закона Рауля, – положительные отклонения, а в случае II оно ниже – отрицательные отклонения. Для неидеальных растворов при незначительном отклонении от закона Рауля справедлив первый закон Гиббса – Коновалова. Различием в составах пара и жидкостей, из которых пар получен, пользуются для разделения смесей жидкостей методом перегонки. Смеси, представленные на рис. 4.4 (I–II), методом фракционной перегонки можно практически полностью разделить на чистые компоненты.

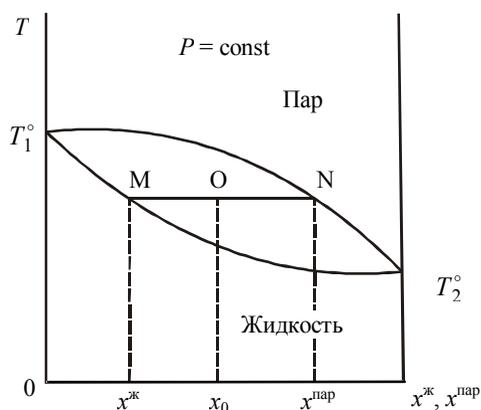


Рис. 4.3. Зависимость температуры кипения идеального раствора от состава жидкости и от состава пара

При наличии значительных отклонений от закона Рауля на диаграммах давление пара – состав ($T = \text{const}$) и температура кипения – состав ($P = \text{const}$) появляются экстремальные точки. В экстремальных точках кривые жидкости и пара касаются одна другой, и состав жидкой и парообразной фаз одинаков (второй закон Гиббса – Коновалова). Смеси, отвечающие по составу экстремальным точкам, называют азеотропными или нераздельнокипящими.

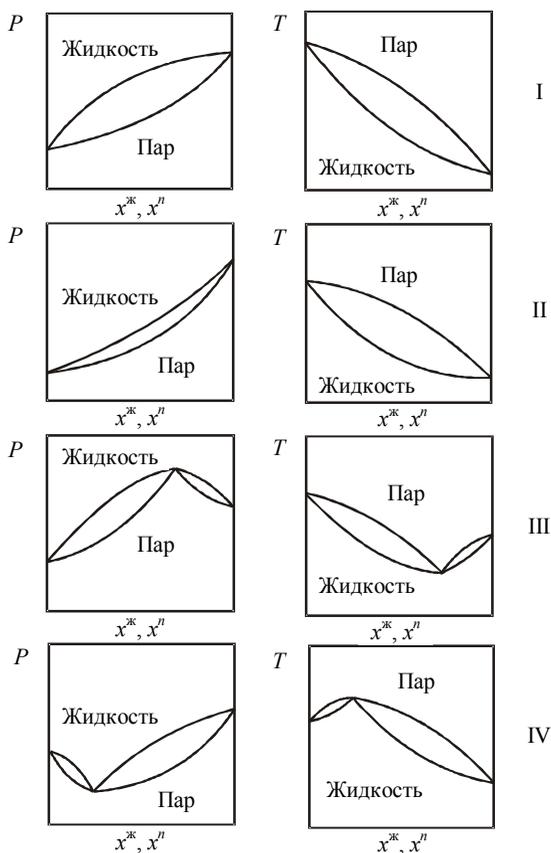


Рис. 4.4. Различные типы диаграмм равновесия пар – жидкий раствор

В растворах со значительным положительным отклонением от закона Рауля азеотропная смесь имеет самую низкую температуру кипения (рис. 4.4, случай III).

В растворах со значительным отрицательным отклонением от закона Рауля азеотропная смесь характеризуется самой высокой температурой кипения (случай IV). Состав азеотропного раствора не изменяется при его кипении, и температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ. Однако при изменении внешнего давления меняется не только температура кипения, но и состав азеотропного раствора. Это указывает на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением. Образование азеотропов наблюдается не только в системах со значительным отклонением от закона Рауля, но и у смесей, компоненты раствора которых имеют почти одинаковое давление пара ($P_1^\circ = P_2^\circ$), т.е. близкие температуры кипения. Поэтому незначительные отклонения от идеальности приводят к появлению экстремума, лежащего в нижней точке диаграммы.

Если две жидкости образуют азеотропный раствор, то независимо от состава исходной смеси его нельзя методом перегонки разделить на два чистых компонента. В системах с минимальной температурой кипения (случай III) азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить азеотропная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять тот чистый компонент, которым богаче исходный раствор. В системах с максимальной температурой кипения азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить чистый компонент, которым богаче исходная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять азеотропную смесь (случай IV).

Правило рычага

Относительное количество пара и жидкости при некотором давлении для данного общего состава можно определить с помо-

щью правила рычага. Фигуративная точка O распадается на две равновесные фазы: жидкую – фигуративная точка M и парообразную – фигуративная точка N (см. рис. 4.3). *Количество равновесных фаз обратно пропорционально отрезкам, на которые делит линию MN фигуративная точка O .* В зависимости от единиц, в которых выражается состав жидкого раствора и состав пара правило рычага может быть записано так:

$$\frac{\text{Масса жидкости (количество жидкости, моль)}}{\text{Масса пара (количество пара, моль)}} = \frac{ON}{OM}.$$

4.2. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с несмешивающимися жидкостями

Если взаимная растворимость жидкостей очень мала (практически взаимно нерастворимые жидкости), то давление пара каждого компонента над смесью близко к давлению пара двух чистых жидкостей.

$$P = P_1 + P_2 = P_1^\circ + P_2^\circ, \quad (4.9)$$

где P_1 и P_2 – парциальные давления компонентов; P_1° и P_2° – давление пара над чистыми жидкостями.

Температура кипения смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей ниже температуры кипения отдельных составных частей. Состав пара не зависит от состава жидкости и может быть найден из соотношения

$$\left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{\text{пар}} = \left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{\text{пар}} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ}, \quad (4.10)$$

где x_1 и x_2 – молярные доли компонентов в паре; n_1 и n_2 – количество молей компонентов в паре.

Малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура её кипения, путем сов-

местного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью. С этой целью используют перегонку с водяным паром. При перегонке двух взаимно нерастворимых жидкостей их относительные массовые количества $\frac{g_1}{g_2}$ в конденсате определяют давлениями насыщенных паров P_1° , P_2° при данной температуре и молярными массами M_1 и M_2 .

Учитывая, что $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$ и $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$, из уравнения (4.10) получим

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \frac{M_1}{M_2}. \quad (4.11)$$

Соотношение $\frac{g_1}{g_2}$ характеризует количество водяного пара, необходимое для перегонки единицы массы перегоняемого вещества, и называется расходным коэффициентом водяного пара. Этот коэффициент будет тем меньше, чем выше давление насыщенного пара перегоняемого вещества и чем больше его молекулярная масса.

Пример 1

Хлорбензол и бромбензол неограниченно растворимы друг в друге. Зависимость давления пара этой смеси при 409,85 К от ее состава выражается прямой линией.

Давление пара чистого хлорбензола при этой температуре равно $1,1504 \cdot 10^5$ Па, а бромбензола – $6,0385 \cdot 10^4$ Па.

Определить:

1. Какого состава смесь кипит при 409,85 К под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па.
2. Отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола над смесью, содержащей: а) 1 % (мол.) хлорбензола и б) 1 % (мол.) бромбензола.
3. В каком направлении будет меняться состав смеси при изотермической перегонке.

Решение

1. Воспользуемся формулой (4.2):

$$P_{\text{общ}} = P_2^\circ + (P_1^\circ - P_2^\circ)x_{1(\text{ж})};$$

$$1,013 \cdot 10^5 = 6,0385 \cdot 10^4 + (1,1504 \cdot 10^5 - 6,0385 \cdot 10^4)x_{1(\text{ж})};$$

$$x_{1(\text{ж})} = \frac{1,013 \cdot 10^5 - 6,083 \cdot 10^4}{1,1504 \cdot 10^5 - 6,083 \cdot 10^4} = 0,750.$$

Следовательно, смесь, кипящая при 409,85 К, содержит 75 % (мол.) хлорбензола и 25 % (мол.) бромбензола.

2а. Вычислим парциальное давление паров хлорбензола и бромбензола над смесью, состоящей из 1 % (мол.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и 99 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

По закону Рауля находим

$$P_1 = x_1^{\text{ж}} \cdot P_1^\circ; P_2 = x_2^{\text{ж}} \cdot P_2^\circ = P_2^\circ (1 - x_1^{\text{ж}});$$

$$P_1 = 0,01 \cdot 1,1504 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P_2 = 0,99 \cdot 6,0385 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Отношение числа молей $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ к числу молей $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ в парах:

$$\left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{\text{пар}} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{\text{жид}};$$

$$\left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{\text{пар}} = \frac{0,01 \cdot 1,1504 \cdot 10^5}{0,99 \cdot 6,0385 \cdot 10^4} = 0,019.$$

2б. Аналогично находим отношение при составе 99 % (мол.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и 1 % (мол.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$:

$$\left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{\text{пар}} = \frac{0,99 \cdot 1,1504 \cdot 10^5}{0,01 \cdot 6,0385 \cdot 10^4} = 188,6.$$

3. Из уравнения

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{пар}} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{жид}},$$

подставляя значения парциальных давлений, получаем

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{пар}} = \frac{1,1504 \cdot 10^5}{6,0385 \cdot 10^4} \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{жид}} = 1,905 \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{жид}},$$

т.е. отношение число молей компонента $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ к числу молей $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ в парах в 1,905 раза больше, чем соответствующие отношения в жидкой фазе, вследствие чего при любом составе смеси в дистилляте в конце концов соберется чистый хлорбензол, а в перегонном сосуде останется чистый бромбензол.

Пример 2.

Определить массу водяного пара, необходимую для перегонки 10 кг бензола, если смесь бензола и воды кипит при 342,35 К при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. При этой температуре давление пара бензола $P_1^\circ = 7,1315 \cdot 10^4$ Па и давление пара воды $P_2^\circ = 2,9992 \cdot 10^4$ Па.

Решение:

Из уравнения (4.11)

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{M_1 \cdot P_1^\circ}{M_2 \cdot P_2^\circ} = \frac{7,3115 \cdot 10^4 \cdot 78}{2,9992 \cdot 10^4 \cdot 18} = \frac{10}{1},$$

т.е. для перегонки 10 кг бензола требуется 1 кг водяного пара.

Пример 3.

На рис. 4.5 изображена диаграмма зависимости точки кипения водного раствора азотной кислоты от его состава, имеющей максимум. На этом же рисунке указан и состав пара над смесью различного молярного состава.

Пользуясь приведенной диаграммой:

1. Найти точку кипения и состав постоянно кипящего азеотропного раствора.

2. Определить состав раствора, кипящего при 388 К.

3. Определить, какой компонент и в каком количестве при помощи дистилляции может быть выделен в чистом виде из раствора, состоящего: а) из 10 молей HNO_3 и 40 молей H_2O ; б) из 30 молей HNO_3 и 20 молей H_2O .

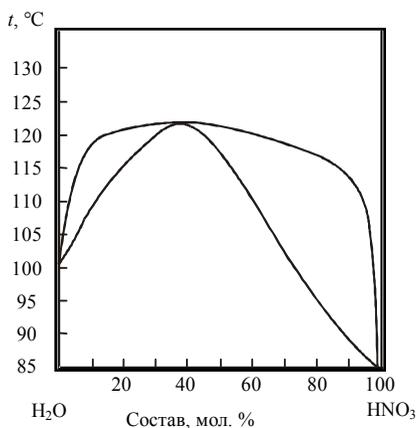


Рис. 4.5. Зависимость температуры кипения раствора азотной кислоты от состава раствора и от состава пара

Решение:

1. Точка кипения азеотропного раствора равна 125°C . Азеотропный раствор азотной кислоты состоит примерно из 35 % (мол.) HNO_3 и 65 % (мол.) H_2O .

2. Существует два раствора различного состава, кипящих при 115°C , первый из них содержит 17 % (мол.) HNO_3 , второй – 53 % (мол.) HNO_3 .

3. Раствор, содержащий 10 молей HNO_3 и 40 молей H_2O , содержит, очевидно, 20 % (мол.) HNO_3 и 80 % (мол.) H_2O ; кипит при 117°C , а пары его содержат около 5 % (мол.) HNO_3 , т.е. они

беднее HNO_3 , чем жидкая фаза. При фракционной перегонке вода будет собираться в дистилляторе, а в перегонном сосуде будет возрастать относительное содержание азотной кислоты. В конце концов в приемнике соберется чистая вода, а в перегонном сосуде останется азеотропный раствор, содержащий, как найдено выше, 35 % (мол.) HNO_3 и 65 % (мол.) H_2O . Так как азотная кислота войдет целиком в азеотропную смесь, то имеющиеся в исходной смеси 10 молей азотной кислоты будут составлять 35 % (мол.) раствора, а остальные 65 % (мол.) приходится на долю воды и равны $(65 \cdot 10)/35 = 18,75$ моль. Следовательно, в чистом виде можно выделить из раствора $40 - 18,75 = 21,25$ моль воды.

Второй раствор содержит 60 % (мол.) азотной кислоты и 40 % воды и кипит при температуре 384 К. Пар, выделяемый этим раствором, содержит 95 % (мол.) азотной кислоты. Раствор по сравнению с азеотропным содержит избыток азотной кислоты. При фракционной перегонке азотная кислота будет собираться в дистилляторе, а в перегонном сосуде будет убывать относительное содержание азотной кислоты. В конечном итоге в приемнике соберется чистая азотная кислота, а в перегонном сосуде останется азеотропный раствор.

20 молей воды составляет 65 % (мол.) азеотропного раствора; остальные 35 % (мол.) составляют

$$(20 \cdot 35)/65 = 10,77 \text{ моля } \text{HNO}_3.$$

Следовательно, будет отогнано $30 - 10,77 = 19,23$ моля HNO_3 .

Пример 4.

Смесь SnCl_4 (1) – CCl_4 (2) подчиняется закону идеальных растворов. При 363 К давление насыщенного пара SnCl_4 (P_1°) равно $0,430 \cdot 10^5$ Па, а давление насыщенного пара CCl_4 (P_2°) – $1,482 \cdot 10^5$ Па. Под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па SnCl_4 кипит при 387 К, а CCl_4 – при 350 К.

1. Построить диаграмму состав – парциальные давления насыщенного пара компонентов и найти по диаграмме P_1 , P_2 и $P_{\text{общ}}$ для смеси 0,7 мол. доли CCl_4 .

2. Определить состав смеси $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$, закипающей при 363 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

3. Определить состав пара при той же температуре и вычертить диаграмму состав – температура кипения.

4. Рассчитать отношение числа молей в парах и жидкой смеси по правилу рычага при 358 К в фигуративной точке 60 % (мол.) CCl_4 .

Решение:

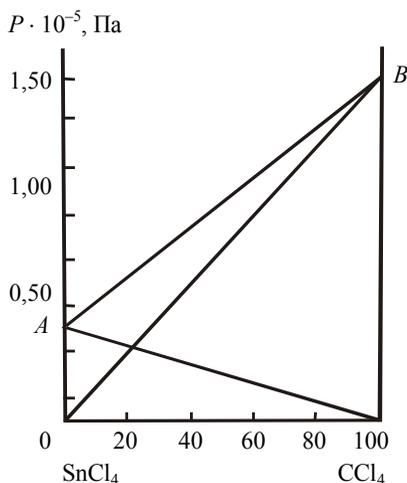


Рис. 4.6. Зависимость давления от состава $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$

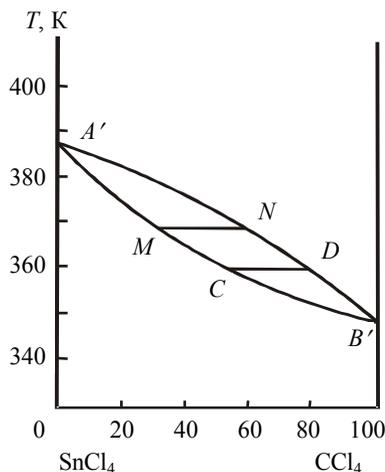


Рис. 4.7. Зависимость температуры кипения от состава $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$

1. Для построения диаграммы парциальные давления – состав смеси при 363 К (рис. 4.6) откладываем на осях координат:

$$P_1^0 = 0,430 \cdot 10^5 \text{ Па при } x_2 = 0 \% \text{ (мол.) SnCl}_4 \text{ (точка A);}$$

$$P_2^0 = 1,482 \cdot 10^5 \text{ Па при } x_2 = 100 \% \text{ (мол.) SnCl}_4 \text{ (точка B).}$$

Зависимость парциальных давлений обоих компонентов и общего давления пара от состава смеси изображена на рис. 4.6 прямыми линиями P_1 , P_2 и $P_{\text{общ}}$ в соответствии с уравнениями

$$P_i = P_i^\circ \cdot x_i; \quad P = P_1 + P_2 = x_1^{\text{ж}} \cdot P_1^\circ + (1 - x_{\text{ж}}) P_2^\circ.$$

Для построения графика температура кипения – состав смеси при $1,013 \cdot 10^5$ Па (рис. 4.7) на осях ординат откладываем температуры кипения $T_{\text{к}} = 387$ К SnCl_4 (точка A) и $T_{\text{к}} = 350$ К CCl_4 (точка B).

2. Состав жидкой смеси, кипящей при 363 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, находим из рис. 4.6.

$P_1 = 1,4 \cdot 10^4$ Па; $P_2 = 9,5 \cdot 10^4$ Па, состав жидкой смеси 64 % (мол.) CCl_4 .

Состав пара, равновесного с жидкой смесью, кипящей при 363 К, находим также из рис. 4.6:

$$P^\circ = 0,283 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

3. Температуру перегонки находим путем графической интерполяции по кривой $\left(\lg P - \frac{1}{T} \right)$

Согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса

$$\lg P = \lg C \frac{\Delta H}{2,3RT}.$$

Составим таблицу. Три температуры известны из условия задачи, а четвертая – температура кипения воды 373 К при $1,013 \cdot 10^5$ Па (табл. 4.1).

Т а б л и ц а 4.1

| | | | | |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| P , Па | $0,6998 \cdot 10^5$ | $0,7838 \cdot 10^5$ | $0,8758 \cdot 10^5$ | $1,013 \cdot 10^5$ |
| T , К | 363,00 | 366,85 | 369,00 | 373,00 |
| $\lg P$ | 5,8450 | 5,8942 | 5,9424 | 6,0055 |
| $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | 2,75 | 2,73 | 2,71 | 2,68 |

На прямой (рис. 4.8) логарифму $\lg 0,73 \cdot 10^5 = 5,8633$ соответствует $\frac{1}{T} = 2,744 \cdot 10^{-3}$, т.е. $T = 364,7$ К.

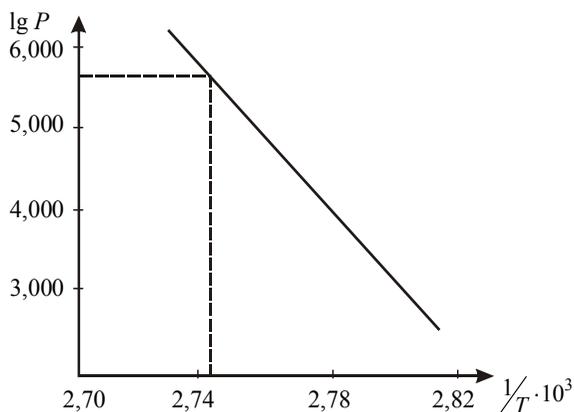


Рис. 4.8. Зависимость $\left(\lg P - \frac{1}{T}\right)$ согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса

По уравнению

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{\text{пар}}$$

$$\frac{1,4 \cdot 10^4}{9,5 \cdot 10^4} = \left(\frac{x_1}{1 - x_1} \right)_{\text{пар}} = 0,147 ;$$

$$x_1 = 0,147 - 0,147x_1 ;$$

$$1,147x_1 = 0,147 .$$

$$x_1 = \frac{0,147}{1,147} = 0,128 \text{ или } 12,8 \% \text{ (мол.) SnCl}_4 \text{ и } 87,2 \% \text{ (мол.) CCl}_4 .$$

Итак, состав жидкости 64 % (мол.) CCl_4 (рис. 4.8, точка C); состав пара 87,2 % (мол.) CCl_4 (рис. 4.8, точка D).

4. По полученным данным построим график «температура кипения – состав смеси», откладывая одновременно на оси абсцисс состав жидкой и паровой смеси.

Откладываем точки C и D на рис. 4.7. По точкам A, B, C проводим кривую температура кипения – состав жидкой смеси; по точ-

кам A , D , B проводим кривую температура кипения – состав равновесного пара.

5. Рассчитаем отношение числа молей в парах и в жидкой смеси по правилу рычага при 368 К в фигуративной точке 60 мол. % CCl_4 в жидкой фазе:

$$\frac{n_{\text{пар}}}{n_{\text{жид}}} = \frac{60 - 46}{70 - 60} = \frac{14}{10} = \frac{7}{5}.$$

Задачи

1. Смесь $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и C_6H_6 содержит 30 % (масс.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. При 303 К давление пара чистого толуола равно 48,9 гПа, а давление пара чистого бензола – 157,5 гПа. Принимая, что эти две жидкости образуют идеальный раствор, рассчитать общее и парциальные давления каждого компонента над раствором при этой температуре.

(11,051 гПа; 115,605 гПа; 126,66 гПа)

2. При 413 К давление пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (P_1°) равно 1252 гПа, а давление пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (P_2°) – 661 гПа. Принимая, что эти жидкости образуют идеальный раствор, определить состав смеси, которая кипит при 413 К и давлении 1013 гПа. Какой состав пара при этой температуре?

$$(x_1^{\text{ж}} = 0,596; x_1^{\text{пар}} = 0,736)$$

3. Зависимость давления пара смеси бензола и этилендихлорида ($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) от состава выражается прямой линией. При 323 К давление пара бензола равно $3,564 \cdot 10^4$ Па, а давление пара этилендихлорида – $3,142 \cdot 10^4$ Па. Каков состав жидкости в мольных процентах, если парциальные давления обоих компонентов равны?

$$(x_{\text{бенз}} = 46,8 \%)$$

4. Зависимость давления пара смеси бензола и этилендибромида от ее состава выражается прямой линией. При 323 К давление пара бензола равно $3,578 \cdot 10^4$ Па, а этилендибромида – $5,719 \cdot 10^3$ Па. Чему равна мольная доля бензола в парах, если в жидкости она равна 0,5? Каков должен быть состав жидкости, чтобы мольная доля бензола в парах была равна 0,5?

(0,862; 0,289)

5. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение наступает под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па при 368,45 К, так как бромбензол в воде практически нерастворим, а давление воды при указанной температуре равно $849,87 \cdot 10^2$. Вычислить, сколько килограммов бромбензола переходит в дистиллят совместно с 1 кг воды.

(1,67 кг)

6. Пользуясь данными табл. 4.2, вычислить массовую долю (в %) хлорбензола в парах над смесью хлорбензола и воды при 393; 364; 365 К. Хлорбензол и вода практически друг в друге не растворимы.

Т а б л и ц а 4.2

| T, K | Парциальные давления хлорбензола, Па | Парциальные давления воды, Па |
|--------|--------------------------------------|-------------------------------|
| 393 | $277,106 \cdot 10^2$ | $698,849 \cdot 10^2$ |
| 364 | $288,114 \cdot 10^2$ | $725,914 \cdot 10^2$ |
| 365 | $307,189 \cdot 10^2$ | $753,778 \cdot 10^2$ |

(71,25 %; 71,26 %; 71,83 %)

7. При 364 К давление пара воды равно $8,429 \cdot 10^4$ Па, а давление пара нафталина при этой температуре $20,615 \cdot 10^2$ Па. Эти два вещества практически не растворимы одно в другом. Вычислить, какая масса нафталина приходится в дистилляторе на каждые 0,100 кг воды.

(17,4 г)

8. Температура кипения смеси нафталин – вода (несмешивающиеся жидкости) при давлении 97,7 кПа равна 98,0°C. Давление пара воды при этой температуре равно 94,3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталина в дистилляте.

(20,4 %)

9. Смесь камфоры и воды кипит под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па при 372 К. Сколько дистиллята следует собрать, чтобы получить 10 г камфоры? Молекулярная масса ее равна 152. Давление пара воды при 372 К равно $9,749 \cdot 10^4$ Па. Камфору считать в воде практически не растворимой.

(40,3 г)

10. Давления паров бензола, сероуглерода и раствора, в котором мольная доля бензола равна 0,5, приведены в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3

| $T, \text{ К}$ | $P_{\text{C}_6\text{H}_6}^\circ, \text{ Па}$ | $P_{\text{CS}_2}^\circ, \text{ Па}$ | $P_{\text{раствора}}, \text{ Па}$ |
|----------------|--|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 293 | 10174,5 | 40601,0 | 27398 |
| 313 | 24605,0 | 82061,0 | 57456 |
| 353 | 100415,0 | 269990,0 | 196175 |

Каково отклонение от закона Рауля? Как оно изменяется с повышением температуры?

(Положительное отклонение. Увеличивается)

11. Воспользовавшись значениями давлений паров воды и бензола (табл. 4.4), определить графически температуру кипения двухслойной смеси этих компонентов под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Т а б л и ц а 4.4

| T, K | $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ, \text{Па}$ | $P_{\text{C}_6\text{H}_6}^\circ, \text{Па}$ |
|---------------|---|---|
| 313 | 7 316 | 24 073 |
| 323 | 11 236 | 35 777 |
| 333 | 18 620 | 51 604 |
| 343 | 31 122 | 72 751 |
| 353 | 47 215 | 100 149 |

(341 К)

12. Определить изменение энтропии при смешении 0,1 кг метанола и 0,1 кг этанола, считая, что они образуют идеальный раствор.

(5,628 Дж/моль)

13. Зависимость точки кипения смеси хлороформа и ацетона от её состава выражается кривой, имеющей максимум (рис. 4.9). На том же рисунке указан и состав пара над смесями различного состава.

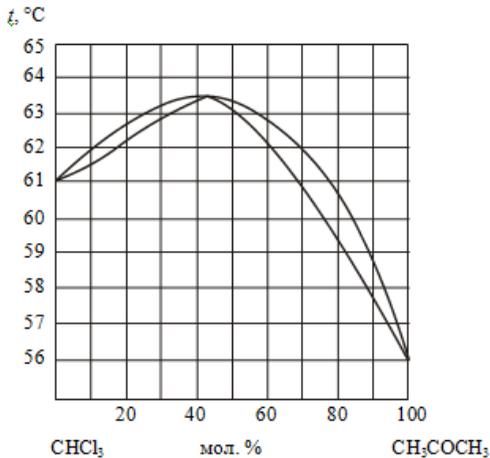


Рис. 4.9. Зависимость температуры кипения смеси хлороформа и ацетона от состава раствора и пара

Пользуясь диаграммой:

- 1) определить состав смеси, кипящей при 335,15 К;
- 2) найти температуру кипения и состав азеотропной смеси;
- 3) определить, какой компонент и в каком количестве может быть при помощи дистилляции выделен в чистом виде из смеси, состоящей: а) из 10 молей хлороформа и 40 молей ацетона; б) из 40 молей хлороформа и 10 молей ацетона.

14. Бензол и хлорбензол неограниченно взаимно растворимы, их смеси подчиняются законам идеальных растворов.

14.1. Построить диаграммы состав – парциальные давления и общее давление пара при 373,15 К и состав – температура кипения по следующим данным:

| | | | | |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Температура кипения, К | 405,15 | 393,15 | 373,15 | 353,60 |
| Давление пара C_6H_5Cl , Па | $1,013 \cdot 10^5$ | $0,724 \cdot 10^5$ | $0,39 \cdot 10^5$ | – |
| Давление пара C_6H_6 , Па | – | $2,984 \cdot 10^5$ | $1,792 \cdot 10^5$ | $1,013 \cdot 10^5$ |

14.2. Рассчитать парциальные давления и общее давление пара 373,15 К и 0,8 мол. доли бензола.

14.3. Каков состав смеси, которая закипает при 383,15 К под атмосферным давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па, и чему равна при этом мольная доля бензола в парах?

14.4. Сколько молей каждого компонента будет отогнано при 388,15 К и какова общая масса дистиллята, если 3 моля бензола смешать с 7 молями хлорбензола?

15. При температуре 373,2 К давления пара насыщенных паров $SnCl_4$ $0,663 \cdot 10^5$ Па и CCl_4 $1,939 \cdot 10^5$ Па. При давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па температура кипения $SnCl_4$ – 387,2 К; CCl_4 – 350,2 К. Смесь $SnCl_4$ (1) – CCl_4 (2) подчиняется законам идеальных газов.

Построить график давление пара P , P_1 и P_2 – состав смеси при 373,2 К; график температура кипения – состав смеси и пара при $1,013 \cdot 10^5$ Па; определить температуру кипения смеси 20 % (мол.)

CCl_4 и состав равновесного с ней пара; состав смеси, закипающей при 358,2 К, и состав равновесного с ней пара; число молей равновесных жидкости и пара из 10 молей исходной жидкой смеси в фигуративной точке 80 % (мол.) CCl_4 и 358,2 К.

$$(375 \text{ К}; 358,2 \text{ К}: x_{\text{CCl}_4}^{\text{ж}} = 0,85; x_{\text{CCl}_4}^{\text{пар}} = 0,92; \\ n (\text{жидк}) = 4,17 \text{ моль}; n (\text{пара}) = 5,83 \text{ моль})$$

16. Йодбензол (1) и бензол (2) неограниченно взаимно растворимы, их смеси подчиняются законам идеальных газов.

Определить состав смеси, если она закипает при 373 К и $1,013 \times 10^5$ Па и $P_1^\circ = 6,72 \cdot 10^3$ Па, $P_2^\circ = 1,791 \cdot 10^5$ Па. Какова при этом будет мольная доля бензола в парах?

$$(x_2^{\text{ж}} = 0,55; x_2^{\text{пар}} = 0,97)$$

17. Определить массу водяного пара, необходимую для перегонки 0,1 кг нафталина с водяным паром при нормальном давлении. При какой температуре будет происходить перегонка? Для расчета воспользоваться данными табл. 4.5.

Т а б л и ц а 4.5

| $T, \text{ К}$ | 368 | 369 | 370 | 371 | 372 | 373 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $P_{\text{воды}} \cdot 10^4, \text{ Па}$ | 8,451 | 8,767 | 9,094 | 9,430 | 9,775 | 10,132 |
| $P_{\text{нафт}} \cdot 10^4, \text{ Па}$ | 0,203 | 0,211 | 0,221 | 0,233 | 0,245 | 0,260 |

Примечание. Нафталин практически не растворим в воде.

$$(372 \text{ К}; 561 \text{ г})$$

18. Тoluол перегоняют с водяным паром при 83°C и 983 гПа; в дистиллят перешло 53,5 г толуола и 12,75 г воды. Давление насыщенного водяного пара при этой температуре равно 534,4 гПа. Компоненты взаимно нерастворимы. Чему равна молярная масса толуола? Какова относительная ошибка опыта?

$$(90 \text{ г/моль}; 2,2 \%)$$

19. На рис. 4.10 представлена зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы вода – уксусная кислота.

19.1. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если система, состоящая из 2 молей воды и 0,2 моля уксусной кислоты, нагрета до 106°C ?

19.2. Как изменится состав пара над жидкостью, содержащей 20 % (мол.) воды, если к ней прибавить некоторое количество уксусной кислоты?

19.3. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 100 % уксусной кислоты при 118°C ? Какие параметры состояния можно менять, не нарушая фазового равновесия в этой системе?

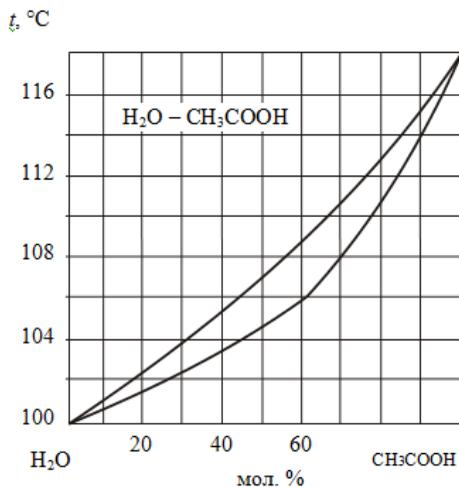


Рис. 4.10. Зависимость температуры кипения от состава пара и раствора для системы вода – уксусная кислота

19.4. Вычислите в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 106°C .

19.5. 15 молей парожидкостной смеси состава 55 % (мол.) уксусной кислоты нагреты до 107°C . Определить, сколько граммов

уксусной кислоты будет содержаться в жидкости при этой температуре.

19.6. Определить минимальное количество и какой компонент нужно добавить к 1 кг смеси, содержащей 80 мол. % уксусной кислоты при 108°C , чтобы началось кипение без изменения температуры.

20. На рис. 4.11 представлена зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и CCl_4 .

20.1. Каким отклонением от закона Рауля (положительным или отрицательным) характеризуется эта система?

20.2. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если система, состоящая из 3 молей CCl_4 и 7 молей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, нагрета до 60°C ?

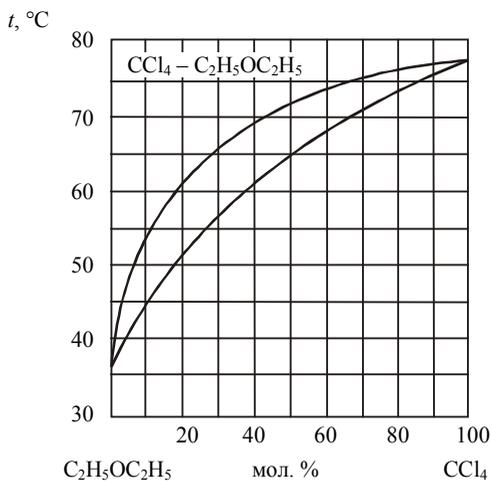


Рис. 4.11. Зависимость температуры кипения системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CCl}_4$ от состава пара и жидкого раствора

20.3. Каков состав жидкости, которая закипает при 65°C ? Каков состав первых пузырьков пара, образующихся при этом?

20.4. 10 молей парожидкостной смеси состава 60 % (мол.) CCl_4 нагреты до 70°C . Сколько граммов эфира содержится в парах при этой температуре?

20.5. Определить, какой компонент и в каком количестве нужно добавить к 1 кг жидкости, содержащей 60 мол. % CCl_4 , чтобы смесь начала кипеть при 75°C .

Тестовые задания

1. Укажите диаграммы состояния бинарной системы с азеотропом с положительным отклонением от идеальности в жидком состоянии (рис. 4.12).

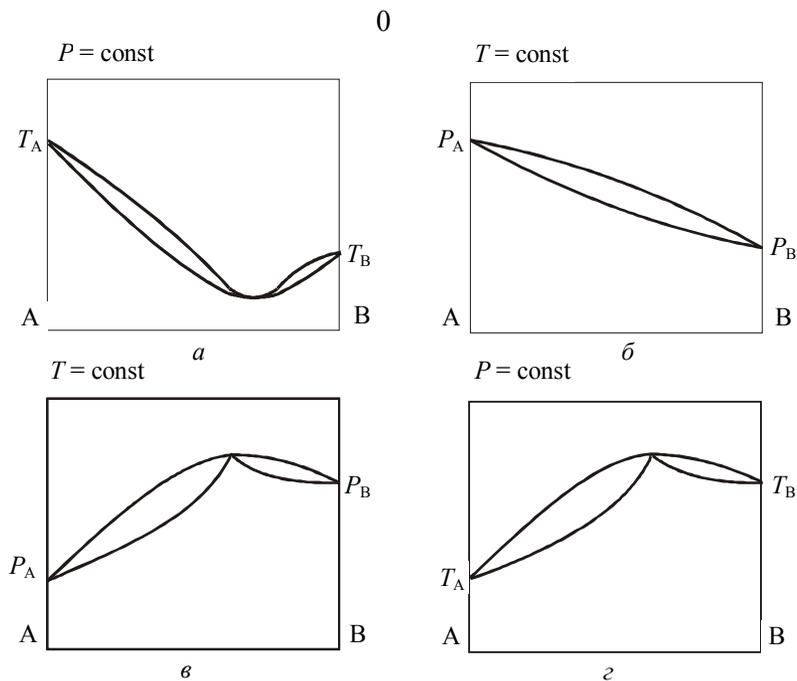


Рис. 4.12. Диаграммы состояния бинарных систем

2. Укажите диаграммы состояния азеотропной смеси с отрицательным отклонением от идеальности в жидком состоянии (рис. 4.13).

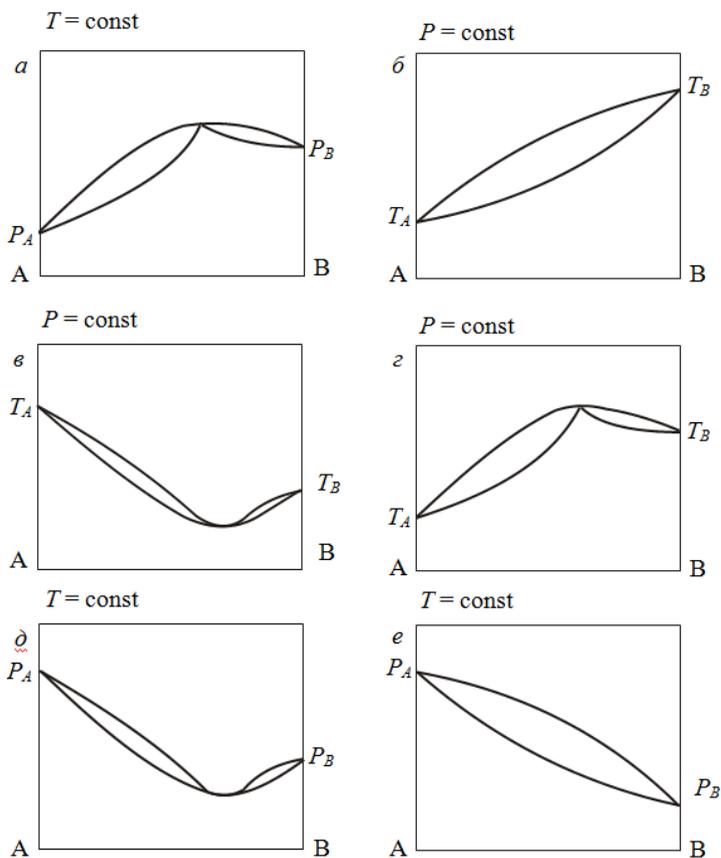


Рис. 4.13. Диаграммы состояния бинарных систем

3. Выберите выражения для расчета общего давления над смесью двух летучих жидкостей, подчиняющейся законам идеальных растворов:

$$\text{а) } P_{\text{общ}} = P_1^\circ x_1 + P_2^\circ x_2$$

$$\text{в) } P_{\text{общ}} = P_1^\circ x_2 + P_2^\circ x_1 ;$$

$$\text{б) } P_{\text{общ}} = P_1^\circ + x_2 (P_2^\circ - P_1^\circ) ;$$

$$\text{г) } P_{\text{общ}} = \frac{P_1^\circ}{x_1} + \frac{P_2^\circ}{x_2} .$$

4. Утверждения, справедливые для точки азеотропа на диаграмме кипения бинарной жидкой системы. В этой точке:

- а) линии жидкости и пара имеют излом;
- б) линии жидкости и пара имеют разрыв;
- в) линии жидкости и пара имеют минимум или максимум;
- г) концентрация летучего компонента в равновесном паре больше, чем в жидкости;
- д) концентрация летучего компонента в равновесном паре меньше, чем в жидкости;
- е) концентрации компонентов в жидкости равны соответствующим концентрациям в паре.

5. В бинарной системе А–В общего состава x_0 относительное количество жидкой и парообразной фаз выражается отношением отрезков (рис. 4.14):

$$\text{а) } MO/ON$$

$$\text{б) } ON/MO$$

$$\text{в) } MO/MN$$

$$\text{г) } OM/MN$$

$$\text{д) } MN/NO$$

$$\text{е) } MN/ON$$

$$\text{и) } T_A N / T_A T_B$$

$$\text{к) } T_A N / M T_B$$

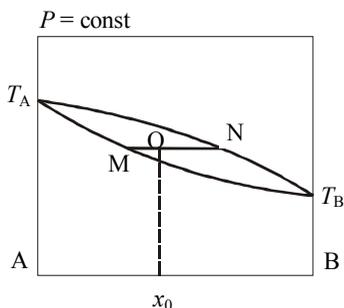


Рис. 4.14. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

6. Укажите диаграммы состояния бинарных смесей, в которых увеличение содержания компонента A приводит к росту общего давления пара при любой концентрации раствора (рис. 4.15).

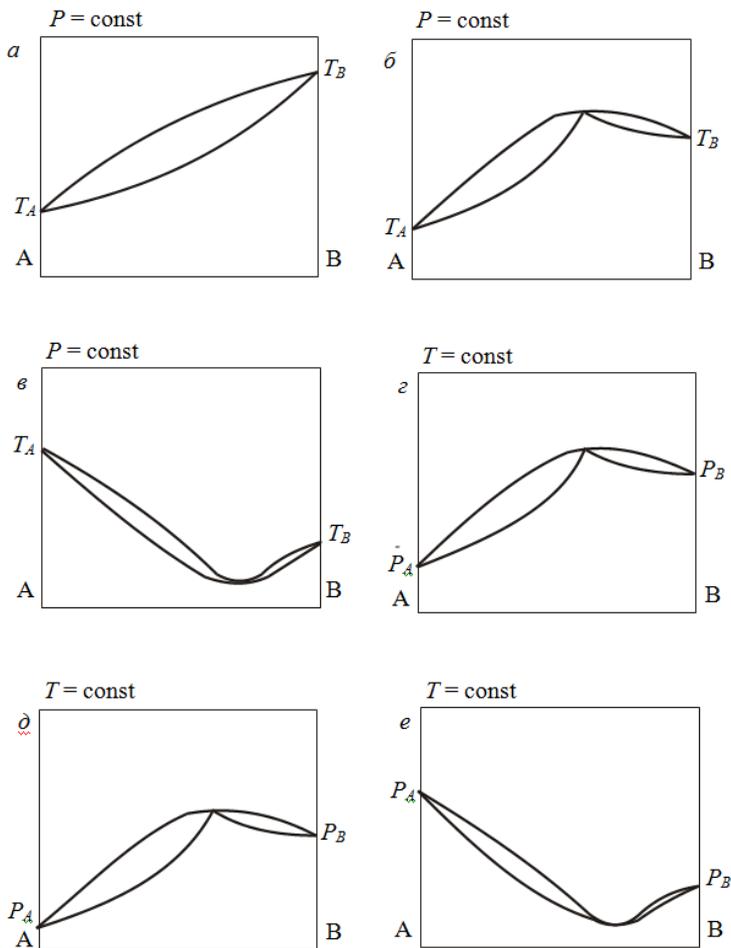


Рис. 4.15. Диаграммы состояния бинарных систем

7. Назовите номера однофазных областей, выражающих состояние жидкости, на диаграмме кипения бинарных систем (рис. 4.16):

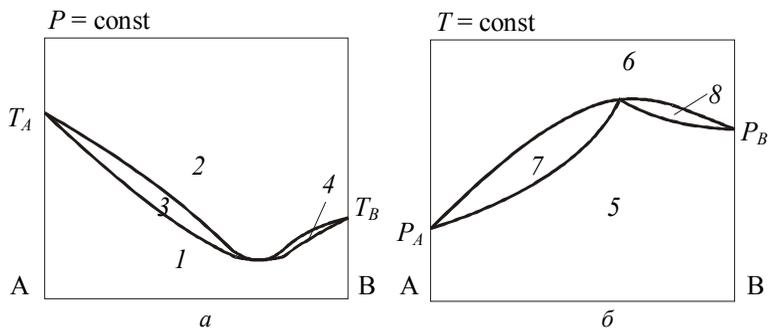


Рис. 4.16. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы

8. Посчитайте условную вариантность состояния бинарной системы в областях 1, 3, 5, 8 (рис. 4.17):

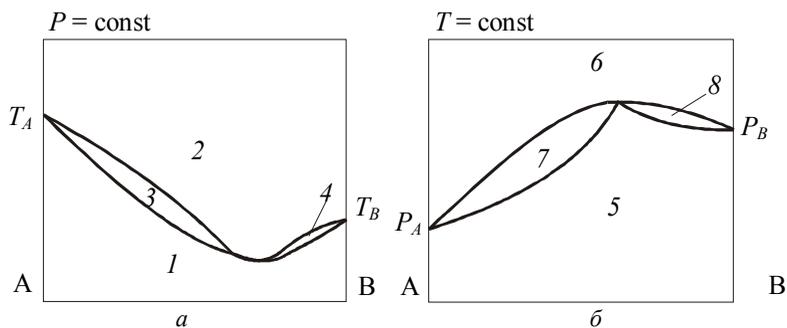


Рис. 4.17. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы

9. В соответствии с первым законом Гиббса – Коновалова в бинарной системе жидкость – пар:

а) пар всегда находится при большей температуре, чем жидкость;

б) равновесные жидкость и пар всегда имеют одинаковую концентрацию компонентов;

в) пар по сравнению с жидкостью всегда обогащен более летучим компонентом;

г) пар по сравнению с жидкостью всегда богаче компонентом, прибавление которого к равновесной системе повышает общее давление (понижает температуру кипения);

д) при концентрации 50 % система перегоняется без изменения состава;

е) в точках экстремума составы равновесных фаз совпадают.

10. В соответствии со вторым законом Гиббса – Коновалова в бинарной системе жидкость – пар:

а) равновесные жидкость и пар всегда имеют одинаковую концентрацию;

б) пар по сравнению с жидкостью обогащен компонентом, имеющим более низкую плотность;

в) при концентрации 50 % система подвергается перегонке без изменения состава;

г) в точках экстремума температуры (при $P = \text{const}$) и давления (при $T = \text{const}$) составы равновесных фаз совпадают.

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ. ЭКСТРАКЦИЯ

Если к двум соприкасающимся взаимно не растворимым или ограниченно растворимым жидкостям добавить третий компонент, то вещество, добавленное к системе, распределяется между обеими фазами в определенном, постоянном при данной температуре отношении.

Известно, что химические потенциалы одного и того же вещества, находящегося в двух равновесных фазах, одинаковы. Если в фазе I химический потенциал исследуемого вещества i

$$\mu_i^I = \mu_i^{\circ I} + RT \ln a_i^I,$$

в фазе II $\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^{\circ \text{II}} + RT \ln a_i^{\text{II}},$

то при равновесии $\mu_i^{\circ I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{\circ \text{II}} + RT \ln a_i^{\text{II}},$

$$\Delta\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ \text{II}} - \mu_i^{\circ I},$$

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{\text{II}}} = \frac{\Delta\mu_i^{\circ}}{RT} = \text{const},$$

$$\frac{a_i^I}{a_i^{\text{II}}} = e^{\frac{\Delta\mu_i^{\circ}}{RT}} = K, \quad (5.1)$$

где K – коэффициент распределения.

Из уравнения (5.1) следует, что отношение активностей вещества, растворенного в двух слоях, является постоянным при постоянной температуре.

Если растворы разбавлены и подчиняются уравнениям предельно разбавленных растворов, то коэффициент распределения может быть выражен через концентрации

$$K = \frac{C_i^I}{C_i^{\text{II}}}. \quad (5.2)$$

Концентрация может быть выражена в различных единицах (молярные доли, объемные и массовые доли, молярные концентрации).

Насыщенный раствор малорастворимого вещества является разбавленным и подчиняется законам разбавленных растворов. В этом случае коэффициент распределения может быть выражен через растворимости, т.е. концентрации насыщенных при данной температуре растворов:

$$K = \frac{S_i^I}{S_i^{II}}. \quad (5.3)$$

Уравнения (5.2)–(5.3) выполняются только тогда, когда растворяемое вещество в каждой из равновесных фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии и подчиняется законам предельно разбавленных растворов. Если же распределяемое вещество в одном из слоев изменяет молекулярную массу, то закон распределения принимает более сложный вид:

$$K = \frac{a_1}{a_2^n}, \quad K = \frac{C_1}{C_2^n}, \quad (5.4)$$

где n – отношение молярных масс растворенного вещества во втором M_2 и первом M_1 растворителях, т.е. $n = \frac{M_2}{M_1}$.

Если растворимое вещество диссоциирует, причем степень диссоциации его в первом растворителе α_1 , а во втором α_2 , то закон распределения имеет вид

$$K = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)}, \quad (5.5)$$

где $C_1(1-\alpha_1)$ и $C_2(1-\alpha_2)$ – концентрации недиссоциированной части растворенного вещества в первом и втором растворителе.

Очевидно, что если диссоциация имеет место только в первом растворителе, то закон распределения должен быть написан так:

$$K = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2}. \quad (5.6)$$

Закон распределения имеет большое значение для решения вопросов, связанных с экстрагированием веществ из раствора.

Масса вещества g_1 , которая извлекается экстрагентом, определяется по уравнению

$$g = g_0 \left[1 - \left(\frac{K \cdot V_1}{K \cdot V_1 + V_2} \right)^n \right], \quad (5.7)$$

где V_1 – объем раствора; V_2 – объем экстрагента; K – коэффициент распределения; g_0 – начальная масса вещества в растворителе; n – число экстракций.

Масса, оставшаяся в растворе после экстрагирования вещества, определяется по уравнению

$$g = g_0 \left(\frac{K \cdot V_1}{K \cdot V_1 + V_2} \right). \quad (5.8)$$

Пример 1.

0,02 М водный раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 М раствором ее в бензоле. Вычислить коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе кислота имеет нормальную молекулярную массу, а в воде частично диссоциирована, причем ее константа диссоциации равна 0,164.

Решение:

Воспользуемся уравнением (5.6):

$$K = \frac{C_1}{C_2(1-\alpha_2)} = \frac{0,07}{0,02(1-\alpha)}$$

Степень диссоциации пикриновой кислоты в 0,02 М водного раствора находим на основании закона действующих масс по уравнению

$$K = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$0,164 = \frac{0,02 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}, \text{ откуда } \alpha = 0,9.$$

Подставив значение α , находим

$$K = \frac{0,07}{0,02(1-0,9)} = 0,35.$$

Пример 2.

Приведенные ниже данные были получены при изучении распределения фенола между водой и бензолом:

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| C_1 – концентрация в воде, кмоль/м ³ | 0,051 | 0,123 | 0,327 | 0,750 |
| C_2 – концентрация в бензоле, кмоль/м ³ | 0,077 | 0,159 | 0,253 | 0,390 |

Предполагается, что в водном растворе фенол имеет меньшую молярную массу, чем в бензоле.

Вычислить K по уравнению $K = \frac{C_1}{C_2}$ и пояснить полученные результаты.

Решение:

Вычислим коэффициент распределения по уравнению

$$K = \frac{C_1}{C_2^2}.$$

$$K_1 = \frac{0,051}{(0,077)^2} = \frac{0,051}{0,00593} = 8,6;$$

$$K_2 = \frac{0,123}{(0,159)^2} = \frac{0,123}{0,0253} = 4,86;$$

$$K_3 = \frac{0,327}{(0,253)^2} = \frac{0,327}{0,064} = 5,1;$$

$$K_4 = \frac{0,750}{(0,390)^2} = \frac{0,750}{0,1521} = 4,93.$$

Анализируя полученные значения константы распределения, можно предположить, что в наиболее слабом растворе с концентрациями $C_1 = 0,051$ и $C_2 = 0,077$ кмоль/м³ ($K_1 = 8,6$) сказывается диссоциация в водном слое двойных молекул фенола на простые.

Пример 3.

При распределении салициловой кислоты между бензолом и водой при 298 К были получены данные, представленные в табл. 5.1.

Т а б л и ц а 5.1

| Концентрация кислоты, кмоль/м ³ | | $\frac{C_1}{C_2}$ |
|--|-----------------|-------------------|
| C_1 в воде | C_2 в бензоле | |
| 0,0668 | 0,0504 | 1,32 |
| 0,0940 | 0,0977 | 0,96 |
| 0,1260 | 0,1460 | 0,86 |
| 0,2100 | 0,3290 | 0,64 |
| 0,2830 | 0,5330 | 0,53 |

Очевидно, что отношение C_1 / C_2 не остается постоянным, и в данном случае следует применять закон распределения в общем виде: $K = \frac{C_1}{C_2^n}$.

Найти графическим путем значения n и K , построив зависимость $\lg C_1 - n \lg C_2$.

Решение:

Прологарифмировав выражение $K = \frac{C_1}{C_2^n}$, в логарифмическом виде

$$\lg K = \lg C_1 - n \lg C_2, \text{ или } \lg C_1 = \lg K + n \lg C_2.$$

Значения $\lg C_1$ и $\lg C_2$ сведем в табл. 5.2.

Т а б л и ц а 5.2

| | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|
| $\lg C_1$ | -1,1752 | -1,0269 | -0,8996 | -0,5482 |
| $\lg C_2$ | -1,2976 | -1,0101 | -0,8356 | -0,2733 |

Строим график $\lg C_1 - \lg C_2$, n равно тангенсу угла наклона, а $\lg K$ равно отрезку, который отсекает прямая на оси $\lg C_1$.

Из рис. 5.1 находим $n = 0,060$ и $K = 0,303$.

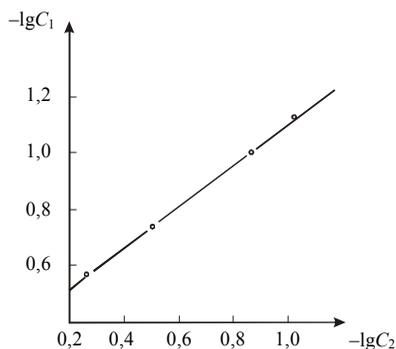


Рис. 5.1. Зависимость $\lg C_1 - \lg C_2$ согласно закону распределения Нернста

Следовательно, закон распределения для данной системы выражается уравнением $\frac{C_1}{C_2^{0,6}} = 0,303$.

Пример 4.

Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор, содержащий 1 г/л йода взбалтывается с сероуглеродом. Определить массу йода, оставшегося в водном растворе, если:

- 1) 1 л водного раствора йода взболтать с 0,05 л сероуглерода;
- 2) 1 л водного раствора йода взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода по 0,01 л каждая.

Решение:

1. По уравнению (5.8) при $n = 1$ находим массу оставшегося йода в растворе $g_{I_2} = 1 \frac{0,0017}{(0,0017 \cdot 1 + 0,05)} = 0,33$ г.

2. При $n = 5$

$$g_{I_2} = 1 \left(\frac{0,0017 \cdot 1}{0,0017 \cdot 1 + 0,01} \right)^5 = \left(\frac{0,0017}{0,0117} \right)^5 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Задачи

1. При 288 К водный раствор янтарной кислоты, содержащий 1,21 г в 10^{-4} м^3 , находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим 0,22 г в 10^{-4} м^3 . Какова концентрация эфирного раствора в г/дм^3 , который находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,484 г в 10^{-4} м^3 ? Янтарная кислота имеет нормальную молекулярную массу и в воде, и в эфире.

(0,88)

2. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие данные (C_1 – концентрация в водном слое, C_2 – концентрация в CCl_4 , кмоль/м³):

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H ₂ O | C_1 | 0,292 | 0,363 | 0,725 | 1,070 | 1,410 |
| CCl ₄ | C_2 | 4,870 | 5,420 | 7,980 | 9,690 | 10,70 |

Уксусная кислота в водном растворе имеет нормальную молекулярную массу. На основании приведенных данных показать, что при указанных концентрациях уксусная кислота растворяется в четыреххлористом углероде с образованием двойных молекул.

$$(0,0123 = C_1 / C_2^2)$$

3. К распределению йода между амиловым спиртом и водой применим закон распределения в его простейшей форме $K = C_1 / C_2$, причем K при 298 К равно 230. Вычислить, какова будет концентрация йода в воде (выраженная в моль/л), если 0,5 л спиртового раствора, содержащего 10 г/л йода, взболтать с 2 л воды.

$$(1,68 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})$$

4. При распределении уксусной кислоты между бензолом и водой получены следующие данные:

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| C_1 – концентрация в воде, кмоль/м ³ | 0,043 | 0,071 | 0,094 | 0,149 |
| C_2 – концентрация в бензоле, кмоль/м ³ | 0,245 | 0,314 | 0,375 | 0,500 |

Построить зависимость ($\lg C_1 - \lg C_2$), найти графическим путем значения n и K и пояснить полученные результаты, имея в виду, что уксусная кислота в воде растворяется с нормальной молекулярной массой.

$$(0,7 = C_1 / C_2^2)$$

5. При 25°C раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г/л фенола. Какое количество фенола будет экстрагировано из 0,5 л 0,4 М водного раствора двукратным извлечением фенола амиловым спиртом? (Для каждого экстрагирования берется 0,1 л амилового спирта).

(17,74 г)

6. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 298 К равен 85,5. В обоих растворителях йод имеет одинаковую молекулярную массу. Какой объем CCl_4 необходим, чтобы путем однократного экстрагирования извлечь из $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ водного раствора: 1) 99,9 %; 2) 99,0 %; 3) 90,0 % всего заключавшегося в нем йода?

(1,17 л; 0,12 л; 0,01 л)

7. Распределение фенола между водой и хлороформом при 25°C определяется следующими равновесными концентрациями, мг/л:

| | | | | |
|--------------|------|-----|------|------|
| В воде | 73,7 | 163 | 247 | 436 |
| В хлороформе | 254 | 761 | 1850 | 5430 |

Проверить предположение, что фенол в хлороформе существует в форме $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_x$. Чему равно x ?

(0,66)

Тестовые задания

1. Условие равновесия при растворении третьего компонента в двух несмешивающихся растворителях:

а) равенство химических потенциалов растворенного вещества в двух растворителях;

б) отсутствие теплового эффекта при растворении;

- в) равенство нулю изменения энергии Гиббса при растворении;
- г) равенство нулю изменения энтропии при растворении.

2. Запись закона распределения, когда растворяемое вещество во втором растворителе частично диссоциирует:

а) $K = \frac{C_1}{C_2}$;

в) $K = \frac{C_1^n}{C_2}$;

б) $K = \frac{C_1}{C_2(1-\alpha)}$;

г) $K = \frac{C_1(1-\alpha)}{C_2}$.

3. Коэффициент распределения зависит от:

- а) природы растворенного вещества;
- б) концентрации растворенного вещества;
- в) температуры;
- г) природы растворенного вещества, природы растворителей и температуры.

4. Экстракция растворенного вещества – это:

- а) перегонка с водяным паром;
- б) фильтрование;
- в) отделение компонента через делительную воронку;
- г) извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя, практически не смешивающегося с первым;
- д) пропускание через хроматографическую колонку с твердым адсорбентом.

5. Выберите вариант более полного извлечения йода из 100 мл водного раствора с бензолом, используя:

- а) однократную экстракцию при помощи 100 мл бензола;
- б) двукратную экстракцию по 50 мл бензола;
- в) 5-кратную экстракцию по 20 мл бензола.

Ответ подтвердите расчетом.

6. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

6.1. Активность и коэффициент активности растворов неэлектролитов

Многообразные эффекты неидеальности реальных растворов в современной термодинамике учитываются с помощью активностей. В теории конденсированных растворов понятие термодинамической активности (или просто активности) введено Г. Льюисом, оно связано с химическим потенциалом компонента раствора уравнением

$$\mu = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i, \quad (6.1)$$

где a_i – активность i -го компонента; μ_i° – химический потенциал в стандартном состоянии.

Активность – это величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнение для химического потенциала, выведенного для идеальных растворов, делает это уравнение пригодным для реальных растворов.

Активность – это эффективная или кажущаяся концентрация, с которой вещество реагирует в растворе.

При определении активности существенное значение имеет выбор стандартного состояния. В термодинамике растворов наибольшее распространение имеют две системы стандартных состояний – симметричная и несимметричная.

Для растворов, в которых оба компонента выступают как равноправные (растворы неэлектролитов), за стандартное состояние каждого из компонентов принимают состояние чистого вещества. Это симметричная система стандартных состояний.

В несимметричной системе стандартным состоянием растворителя остается его состояние как чистого вещества с активностью, равной единице. В качестве стандартного состояния растворенного вещества в несимметричной системе принимается его состояние в гипотетическом одномолярном растворе, который обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Несимметричная система применяется к растворам электролитов.

Еще одной важной характеристикой раствора служит коэффициент активности. Коэффициент активности учитывает все многообразные эффекты взаимодействия частиц в растворе, он характеризует работу, которую нужно затратить для переноса 1 моля вещества из идеального в реальный раствор той же концентрации:

$$a = f \cdot C,$$

отсюда

$$f = \frac{a}{C}. \quad (6.2)$$

Выбор стандартного состояния подразумевает соответствующую нормировку коэффициентов активности:

– в симметричной системе $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 (i = 1, 2 \dots k)$;

– в несимметричной системе $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$;

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 (i = 1, 2, 3 \dots k).$$

В каждой концентрационной шкале существует свой коэффициент активности:

$$\gamma = \frac{\alpha}{x}, \text{ где } x \text{ – молярная доля};$$

$$\gamma' = \frac{a}{m}, \text{ где } m \text{ – моляльность};$$

$$f = \frac{a}{C}, \text{ где } C \text{ – молярная концентрация}.$$

Коэффициент активности γ называется рациональным коэффициентом активности, широко используется, особенно в применении к растворам электролитов. Коэффициент γ' называется практическим коэффициентом активности. Коэффициент f называется молярным коэффициентом активности. В разбавленных растворах эти коэффициенты примерно равны друг другу.

6.2. Методы определения активности и коэффициентов активности

1. Расчет по давлению пара.

Активность и коэффициент активности можно вычислить по данным о равновесии жидкость – пар при помощи следующих соотношений:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^o}, \quad (6.3)$$

$$\gamma = \frac{a}{x_i} = \frac{P_i}{P_i^o \cdot x_i} = \frac{P_{\text{общ}} \cdot x_i'}{P_i^o \cdot x_i}, \quad (6.4)$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента; P_i^o – давление насыщенного пара i -го компонента в чистом виде; $P_{\text{общ}}$ – общее давление пара над раствором; x_i – молярная доля i -го компонента в растворе; x_i' – молярная доля i -го компонента в газовой фазе.

2. Расчет по понижению температуры замерзания.

Активность растворителя в реальном растворе можно рассчитать по уравнению

$$\Delta T_3 = -\frac{RT_1 T_1^o}{\Delta H} \ln x_1, \quad (6.5)$$

в котором молярную долю растворителя заменяют на активность

$$\Delta T_3 = -\frac{R(T_1^o)^2}{\Delta H_{\text{пл.1}}} \ln a_1. \quad (6.6)$$

Активность растворенного вещества рассчитывается из следующего соотношения:

$$\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m \frac{j}{m} dm + j, \quad (6.7)$$

где

$$j = 1 - \frac{\Delta T_3}{K_{\text{кр}} \cdot m}. \quad (6.8)$$

Для очень разбавленных растворов

$$\ln \gamma = \ln \frac{a_2}{m} = -2j. \quad (6.9)$$

Аналогично могут быть рассчитаны активности растворителя и растворенного вещества из данных эбулиоскопии.

3. Расчет по уравнению Гиббса – Дюгема.

Активность и коэффициент активности одного из компонентов бинарного раствора могут быть рассчитаны, если известны активность и коэффициент активности для другого компонента.

Уравнение Гиббса – Дюгема

$$x_1 \overline{dG_1} + x_2 \overline{dG_2} = 0 \quad (6.10)$$

может быть преобразовано:

$$dG_2 = -\frac{x_1}{x_2} dG_1.$$

Имея в виду, что $d\overline{G} = d\mu = RT \ln a$, получим

$$d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1,$$

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1.$$

После интегрирования:

$$\ln \gamma_2 - \ln \gamma'_2 = -\int_{\gamma_1}^{\gamma'_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1. \quad (6.11)$$

В симметричной системе стандартных состояний интегрирование следует проводить от x_1 , характеризующего раствор данного состава, до $x'_1 = 0$ (или, что то же, $x_2 = 1$) или $\frac{x_1}{x_2} = 0$. Интеграл может быть вычислен графически как площадь под кривой, ограниченной вышеуказанными пределами:

$$\frac{x_1}{x_2} = f(\ln \gamma_1).$$

4. Расчет по коэффициенту распределения.

Закон распределения растворенного вещества между двумя не смешивающимися растворителями для неидеальных растворов имеет вид

$$K = \frac{a_1}{a_2}, \quad (6.12)$$

где K – коэффициент распределения; a_1 и a_2 – активность растворенного вещества в двух растворителях, находящихся в равновесии.

Для расчета активности растворенного вещества в одном растворителе нужно знать активность его в другом растворителе.

Если K велико, то при увеличении общего количества растворенного вещества второй раствор может оставаться идеальным вплоть до насыщения. Тогда закон распределения можно записать так:

$$K = \frac{a_2}{m_2}. \quad (6.13)$$

5. Расчет по осмотическому давлению.

Этот метод основан на использовании уравнения, связывающего осмотическое давление с активностью растворителя (a_1) и парциальным молярным объемом растворителя (\bar{V}_1):

$$\pi = \frac{-RT}{\bar{V}_1} \ln a_1. \quad (6.14)$$

Пример 1.

Вычислить активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним $0,933 \cdot 10^5$ Па при $T = 373$ К.

Решение:

Рассчитаем активность по уравнению (6.3):

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0} = \frac{0,933 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 0,921.$$

Пример 2.

Определить коэффициент активности сахара в растворе, если температура замерзания водного раствора, содержащего 0,8 кмоль сахара в 1 000 кг воды, 271,4 К.

Криоскопическая константа воды 1,86 °/моль.

Решение:

Вычисляем j по (6.8):

$$j = 1 - \frac{\Delta T_3}{K_m} = 1 - \frac{(273,2 - 271,4)}{1,86 \cdot 0,8} = -0,21.$$

Рассчитываем коэффициент активности сахара:

$$\ln \gamma = -2j = -0,42 ; \quad \gamma = 1,208.$$

Пример 3.

При 308 К давление пара ацетона равно $0,458 \cdot 10^5$ Па, давление паров хлороформа равно $0,391 \cdot 10^5$ Па. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим 36 % (мол.) хлороформа, равны соответственно $0,2677 \cdot 10^5$ и $0,064 \cdot 10^5$ Па. Определить активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.

Решение:

Определяем активность по уравнению (6.3).

Для ацетона имеем

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = \frac{0,2677 \cdot 10^5}{0,458 \cdot 10^5} = 0,584.$$

Для хлороформа:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = \frac{0,064 \cdot 10^5}{0,391 \cdot 10^5} = 0,164.$$

Коэффициенты активности находим по уравнению (6.4):

– x для ацетона = $1 - 0,36 = 0,64$, тогда коэффициент активности для ацетона будет равен

$$\gamma_{\text{ацет.}} = \frac{a_i}{x_i} = \frac{0,584}{0,64} = 0,911;$$

– x для хлороформа = $0,36$, тогда коэффициент активности для хлороформа будет равен

$$\gamma_{\text{хлор}} = \frac{a_i}{x_i} = \frac{0,164}{0,36} = 0,456.$$

Пример 4.

Парциальные давления паров хлороформа (1) над раствором, содержащим ацетон (2), в зависимости от состава смеси меняются следующим образом (табл. 6.1)

Т а б л и ц а 6.1

| | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| x_1 , мол. доли | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| P_1 , гПа | 24 | 55 | 92 | 140 | 196 | 259 | 323 | 385 | 444 | 496 |

Определить коэффициенты активности ацетона в растворах указанных составов, если при содержании ацетона 0,34 мол. доли его коэффициент активности равен 0,49.

Решение:

Коэффициент активности ацетона находим по уравнению (6.11):

$$\lg \gamma_2 - \lg \gamma'_2 = - \int_{\gamma'_1}^{\gamma_1} \frac{x_1}{x_2} d(-\lg \gamma_1),$$

где γ'_2 – известный коэффициент активности для ацетона ($\gamma'_2 = 0,49$); γ'_1 и γ_1 – коэффициенты активности хлороформа в растворах с известным и искомым коэффициентами активности ацетона соответственно.

Для нахождения интеграла рассчитываем $\frac{x_1}{x_2}$ и $-\lg \gamma_1$. Данные представлены в табл. 6.2.

Т а б л и ц а 6.2

| x_1 | x_2 | $\frac{x_1}{x_2}$ | $a = \frac{P_1}{P_1^o}$ | $\gamma = \frac{a}{x_1}$ | $-\lg \gamma_1$ | Значение интеграла |
|-------|-------|-------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------|
| 0,1 | 0,9 | 0,11 | 0,048 | 0,480 | 0,319 | 0,175 |
| 0,2 | 0,8 | 0,25 | 0,110 | 0,560 | 0,256 | 0,171 |
| 0,3 | 0,7 | 0,43 | 0,185 | 0,617 | 0,210 | 0,153 |
| 0,4 | 0,6 | 0,66 | 0,282 | 0,705 | 0,152 | 0,122 |
| 0,5 | 0,5 | 1,00 | 0,395 | 0,790 | 0,102 | 0,800 |
| 0,6 | 0,4 | 1,50 | 0,522 | 0,870 | 0,600 | 0,028 |
| 0,7 | 0,3 | 2,38 | 0,651 | 0,930 | 0,032 | |
| 0,8 | 0,2 | 4,00 | 0,796 | 0,995 | 0,022 | |
| 0,9 | 0,1 | 9,00 | 0,895 | 0,995 | 0,022 | |

Значение интеграла находим графически как площадь под кривой зависимости коэффициента активности хлороформа от состава раствора (см. рис. 6.1), ограниченной значениями $x_2 = 0,34$ (или $\frac{x_1}{x_2} = 0,66/0,34 = 1,941$) и составом раствора x_2 , для которого рассчитывается γ_2 , или аналитически с использованием программы Mathcad. Значение $\lg \gamma_1$ для раствора состава 0,34 мол. доли ацетона находим графически (рис. 6.1).

| | | | | | | | |
|-----------------------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| $x = -\lg \gamma_1$ | 0,044 | 0,0605 | 0,102 | 0,152 | 0,2097 | 0,2560 | 0,319 |
| $y = \frac{x_1}{x_2}$ | 1,914 | 1,500 | 1,000 | 0,660 | 0,428 | 0,250 | 0,111 |

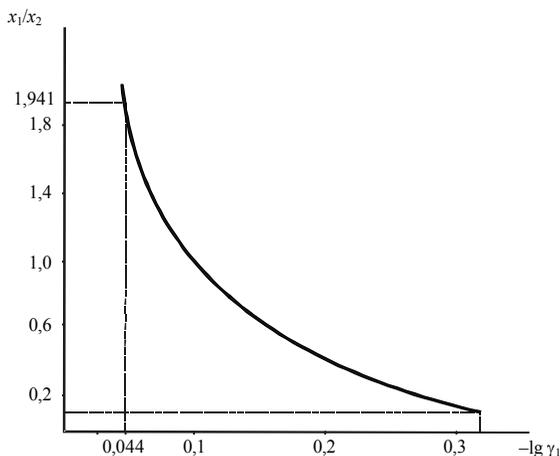


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента активности от состава раствора

В программу Mathcad вводим полученные данные.

Пример расчета коэффициентов активности компонента бинарного раствора по программе Mathcad*

Вводим экспериментальные значения как элементы двух массивов x и y (x – значения аргумента $(-\lg \gamma_1)$; y – значения функции $(\frac{x_1}{x_2})$):

* Авторы выражают благодарность доценту кафедры радиоэлектроники радиофизического факультета ТГУ Т.Д. Кочетковой за помощь в проведении расчетов.

$$x := \begin{pmatrix} 0,044 \\ 0,061 \\ 0,102 \\ 0,152 \\ 0,21 \\ 0,256 \\ 0,319 \end{pmatrix} \quad y := \begin{pmatrix} 1,914 \\ 1,5 \\ 1 \\ 0,66 \\ 0,428 \\ 0,25 \\ 0,111 \end{pmatrix}$$

Для аппроксимации экспериментальных данных полиномом k -й степени задаем ее значение k :

$k := 4$, k – степень полинома регрессии.

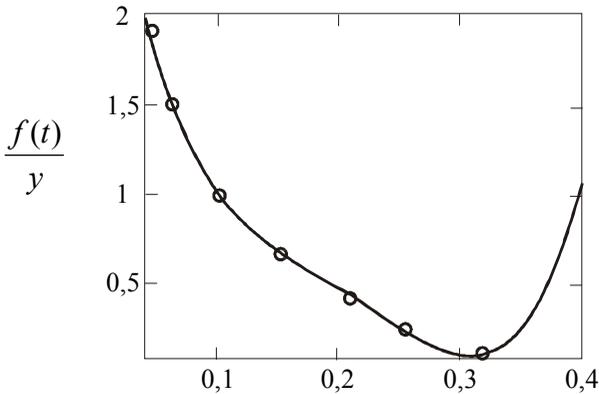


Рис. 6.2. График аппроксимирующей функции (точки – экспериментальные данные; линия – теоретические данные, рассчитанные по полиному 4-й степени)

Функция `regress` вычисляет коэффициенты полиномиальной регрессии методом наименьших квадратов:

$s := \text{regress}(x, y, k)$, s – вектор коэффициентов полинома.

Функция `interp` вычисляет значения аппроксимирующего полинома в точках из массива x :

$f(t) := \text{interp}(s, x, y, t)$, f – результат полиномиальной регрессии.

Площадь под кривой вычисляется как интеграл от аппроксимирующего полинома методом Симпсона

Задаем пределы интегрирования для молярной доли ацетона 0,9, что соответствует $-\lg 1 = 0,312$:

$$a := x_0 \quad b := 0,312 \quad \int_a^b f(t) dt = 0,175$$

Задаем пределы интегрирования для молярной доли ацетона 0,8, что соответствует $-\lg 1 = 0,280$

$$a := x_0 \quad b := 0,28 \quad \int_a^b f(t) dt = 0,171$$

Значения интеграла приведены в табл. 6.1.

Таким образом, согласно уравнению (6.11) получаем:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_2(x_2 = 0,9) &= \lg(0,490) + 0,175 = -0,3098 + 0,175 = \\ &= -0,1348 \rightarrow \gamma_2(x_2 = 0,9) = 0,733; \end{aligned}$$

$$\lg \gamma_2(x_2 = 0,8) = -0,3098 + 0,171 = -0,1388;$$

$$\gamma_2(x_2 = 0,8) = 0,726.$$

Задачи

1. Чему равна активность воды в растворе, если давление водяного пара над ним равно 93310 Па при 373,15 К?

(0,92)

2. При 308,2 К давление пара ацетона 45 922 Па, давление пара хлороформа 38 970 Па. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим 36 % (мол.) хлороформа, равны соответственно 26 766,64 и 9637,59 Па. Определить активность и коэффициенты активности компонентов в растворе.

(0,58; 0,91; 0,25; 0,69)

3. Определить активность компонентов в смеси ацетона и сероуглерода, если парциальные давления паров сероуглерода 58 385,4 Па и ацетона 28 926,1 Па, давление паров чистых сероуглерода и ацетона при этой же температуре соответственно 68 289,6 и 45 921,75 Па.

(0,63; 0,85)

4. Если 1,046 г кадмия растворить в 25,23 г ртути, то давление пара образующейся амальгамы при 305,35 К будет составлять 0,92 от давления чистой ртути. Рассчитать активность и коэффициент активности ртути в амальгаме.

(0,92; 0,988)

5. Чему равна активность бензола в растворе, если давление паров бензола над раствором 79 980 Па при 353 К? Бензол кипит при 353 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па.

(0,79)

6. При 57,2°C и давлении 1,0 атм. мольная доля ацетона в паре над раствором ацетон – метанол с мольной долей ацетона в растворе $x_{\text{ац}} = 0,4$ равна $y_{\text{ац}} = 0,516$. Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе на основе закона Рауля. Давление пара чистых ацетона и метанола при этой температуре соответственно равны 786 и 551 Торр.

(0,498; 0,668; 1,247; 1,112)

7. Для раствора этанол – хлороформ при 35°C получены следующие данные:

| | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Молярная доля этанола в растворе (x) | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| Молярная доля этанола в паре (y) | 0 | 0,1382 | 0,1864 | 0,2554 | 0,4246 | 1,0 |
| Общее давление, кПа | 39,345 | 40,559 | 38,690 | 34,387 | 25,357 | 13,703 |

насыщенного пара над раствором по сравнению с чистым растворителем:

а) $P_1 = P_1^o a$;

в) $\Delta T_{\text{кр}} = -\frac{RT_1^o T}{\Delta H} \ln a_1$.

б) $\pi = -\frac{RT}{V} \ln a_1$;

г) $P_1 = P_1^o (1 - a)$.

5. Соотнесите название коэффициента активности и способа выражения концентрации раствора, для которого используется этот коэффициент активности в качестве множителя:

| | |
|--------------|---|
| Рациональный | Молярная концентрация, C , моль/л |
| Практический | Молярная доля, x |
| Молярный | Моляльная концентрация, m , моль/1 000 г растворителя |

7. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1

1. Сформулировать 1-й закон Коновалова.

2. Определить температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над 0,08 *M* раствором хлоруксусной кислоты при 25°C, если она диссоциирует на 13 %. Давление паров воды при 25°C равно 31,66 гПа. Криоскопическая постоянная воды 1,86, эбулиоскопическая постоянная – 0,512.

(272,98 К; 373,2 К; 31,6 гПа)

3. При 17°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл воды, равно 2 006 гПа. Вычислить молярную массу мочевины.

(60 г/моль)

4. Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 % (масс.) CH_3OH , равна $834,6 \text{ кг/м}^3$, а парциальный молярный объем воды в нем – $16,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Вычислить парциальный молярный объем спирта в этом растворе.

(43,98 $\text{см}^3/\text{моль}$)

5. При 20°C давление паров воды над раствором равно 23,33 гПа, над чистыми $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 27,6 гПа, над H_2O – 19,6 гПа. Найти активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.

(0,21; 2,26; 0,84; 1,06)

6. Зависимость температуры кипения от состава жидкого раствора и находящегося с ним в равновесии пара для системы C_5H_{12} – C_6H_{14} представлена в прил. 1, рис. П. 1.2.

6.1. Определить температуру начала кипения раствора, содержащего 2 моля C_6H_{14} и 8 молей C_5H_{12} .

6.2. Рассчитать количество молей жидкости и пара, находящегося в равновесии при 60°C , если система содержит 6 молей C_5H_{12} и 14 молей C_6H_{14} .

6.3. Нагрето до 50°C 10 молей парожидкостной смеси, общий состав которой 50 % (мол.) Определить, сколько граммов C_5H_{12} будет содержаться в жидкости при этой температуре.

6.4. Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начнет кипеть при 60°C .

6.5. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 60 % (масс.) C_5H_{12} при 60°C .

6.6. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 40 % (мол.) C_5H_{12} нагреть до 55°C .

6.7. Обозначить на диаграмме точкой K систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 40 % (мол.) C_5H_{12} . При какой температуре возможно существование такой системы?

Задание 2

1. Указать, какими свойствами и какого компонента-растворителя или растворенного вещества определяется величина криоскопической постоянной.

2. Понижение давления насыщенного пара над водным раствором нитрата натрия по сравнению с чистой водой при 293 К равно 0,963 Па. Давление насыщенного пара воды при этой температуре 2 338 Па. Раствор содержит 0,0849 г NaNO_3 в 100 г воды. Рассчитать понижение температуры замерзания раствора, если при 273,15 К теплота плавления льда 6,0166 кДж/моль.

(0,0076°)

3. Давление пара воды при 20°C 23,38 гПа, а давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, – 22,95 гПа. Определить осмотическое давление раствора при 40°C , если его

плотность при этой температуре $1,01 \text{ г/см}^3$ и молекулярная масса растворенного вещества 60 г/моль .

($25,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$)

4. Раствор, содержащий 60% (масс.) метанола в воде, имеет плотность $0,895 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Парциальный молярный объем воды в этом растворе равен $16,8 \text{ см}^3$. Рассчитать парциальный молярный объем спирта.

($39,68 \text{ см}^3$)

5. Чему равна активность бензола в растворе, если давление паров бензола над раствором 800 гПа при 80°C ? Бензол кипит при 80°C и $1\,013 \text{ гПа}$.

($0,79$)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы этиловый спирт – четыреххлористый углерод представлена в прил. 1, рис. П.1.1.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 80% (мол.) этилового спирта?

6.2. Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения?

6.3. Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара?

6.4. При какой температуре вся исходная жидкость обратится в пар?

6.5. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 2 кг смеси состава $80 \text{ мол. } \%$ этилового спирта нагреть до $70 \text{ }^\circ\text{C}$?

6.6. Какой компонент и в каком количестве может быть выделен в чистом виде при ректификации 20 кг смеси, содержащей 80% (мол.) этилового спирта?

6.7. Жидкость неизвестного состава кипит при 70°C . Определить её состав, если при прибавлении к ней нескольких миллилитров четыреххлористого углерода температура её кипения понизится до 65°C .

Задание 3

1. Криоскопические постоянные воды, бензола и камфоры соответственно равны 1,86; 5,16; и 40,00. Какой из этих растворителей предпочтительней для наиболее точного определения молекулярной массы нелетучего вещества криоскопическим методом и почему?

2. Определить, на какую величину понизится давление насыщенного пара над 1 кг воды при 298 К, если в ней растворить 17,1 г сульфата алюминия. Кажущуюся степень диссоциации соли принять равной 0,5. Давление насыщенного пара воды при указанной температуре равно 3 166,3 Па.

(8,6 Па)

3. Удельная теплота испарения воды при нормальной температуре кипения равна 2 255 кДж/кг. Определить повышение температуры кипения водного раствора, содержащего 0,005 моль растворенного нелетучего вещества в 0,200 кг воды.

(0,013°)

4. Объем водного раствора хлорида натрия при 25°С был измерен в шкале моляльностей m . Было найдено, что данные можно описать выражением

$$V(\text{см}^3) = 1003 + 16,62 m + 1,77 m^{3/2} + 0,12m^2,$$

где $m \equiv m$ (моль/кг H_2O) и V – объем раствора, образованного из 1 кг воды. Найти парциальный молярный объем компонентов при $m = 0,1$.

(17,48 $\text{см}^3/\text{моль}$; 18,05 $\text{см}^3/\text{моль}$)

5. Из давлений насыщенного пара воды над раствором сахарозы при 0°С вычислить активность и коэффициенты активности компонентов раствора для $m = 3,5$ моль/1 000 г H_2O :

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $m, \frac{\text{моль } C_{12}H_{22}O_{11}}{1000 \text{ г } H_2O}$ | 0 | 1,651 | 2,372 | 3,272 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 4,579 | 4,412 | 4,339 | 4,228 |
| $m, \frac{\text{моль } C_{12}H_{22}O_{11}}{1000 \text{ г } H_2O}$ | 4,119 | 5,346 | 6,354 | – |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 4,116 | 3,958 | 3,811 | – |

(0,928; 0,265)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы метилаль – сероуглерод представлена в прил. 1, рис. П.1.4.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 20 мол. % сероуглерода?

6.2. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 50 кг смеси, содержащей 20 % (масс.) сероуглерода?

6.3. Сколько молей сероуглерода перейдет в пар, если систему, содержащую 3 моля сероуглерода и 7 молей метилала, нагреть до 44°C?

6.4. Смесь сероуглерода и метилала неизвестного состава начинает кипеть при 44°C. Определить её состав, если при добавлении к ней нескольких миллилитров метилала температура начала кипения смеси понизилась до 42°C.

6.5. Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 46°C.

6.6. Какие количества каждого из компонентов смеси, содержащей 20 % (мол.) CS_2 , будут находиться в жидкой фазе и в парах, если 2 кг смеси нагреть до 48°C.

6.7. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре 48°C, каков будет состав первых капель жидкости?

Задание 4

1. Имеется летучий растворитель, разбавленный раствор нелетучего вещества и разбавленный раствор летучего вещества с той же концентрацией. Какая из этих систем будет иметь наибольшую температуру кипения и почему?

2. Бензол и толуол образуют совершенный раствор. При 303,2 К давление насыщенного пара бензола равно $1,602 \cdot 10^4$ Па, а толуола – $0,0486 \cdot 10^4$ Па. Определить давление насыщенного пара раствора, если он получен смешением 0,100 кг бензола и 0,100 кг толуола.

($1,093 \cdot 10^4$ Па)

3. При 17°C осмотическое давление раствора некоторого органического вещества в воде равно 2,05 атм. Рассчитать молекулярную массу вещества, если его количество в 100 мл H_2O составляет 0,5 г.

(58 г/моль)

4. Когда хлороформ приливают к ацетону при 25°C, объем смеси изменяется с составом следующим образом:

| | | | | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Молярная доля хлороформа | 0 | 0,194 | 0,385 | 0,559 | 0,899 | 1,000 |
| V , см ³ /моль | 73,99 | 75,29 | 73,50 | 77,08 | 79,82 | 80,67 |

Определить парциальные молярные объемы обоих компонентов для раствора с молярной долей хлороформа, равной 0,5, и изобразить результат графически.

($V_{\text{ац}} = 72,7 \text{ см}^3/\text{моль}$; $V_{\text{хф}} = 80 \text{ см}^3/\text{моль}$)

5. Вычислите активность и рациональный коэффициент активности ацетона в водном растворе, если

$x_{\text{ац}} = 0,318$, $P_{\text{ац}} = 152$ мм рт. ст. и $P_{\text{ац}}^{\circ} = 229$ мм рт. ст.

Дайте заключение о характере отклонения раствора от идеальности.

(0,664; 2,09; положительное отклонение)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы метилаль – сероуглерод представлена в прил. 1, рис. П.1.4.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 90 мол. % сероуглерода?

6.2. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в чистом виде при ректификации 20 кг смеси, содержащей 90 масс. % сероуглерода?

6.3. Сколько молей метилаля перейдет в пар, если смесь, содержащую 10 молей метилаля и 90 молей сероуглерода, нагреть до 43°C?

6.4. Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 44 °С.

6.5. Какое количество каждого из компонентов смеси, содержащей 90 мол. % сероуглерода, будет находиться в жидкой фазе и в парах, если 1 кг смеси нагреть до 43°C?

6.6. Обозначить на диаграмме точкой *K* систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 80 мол. % сероуглерода. При какой температуре возможно существование такой системы?

6.7. Жидкость неизвестного состава кипит при 44°C. Определить её состав, если при прибавлении к ней нескольких миллилитров сероуглерода температура кипения опустится до 40°C.

Задание 5

1. При 325 К давление насыщенного пара над этилацетатом и над циклогексаном одинаково. Одинаковое количество молей нелетучего вещества растворено в одинаковом по массе количе-

стве циклогексана и этилацетата. Будут ли отличаться и как понижения давления насыщенного пара ΔP над этими растворами?

2. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего 0,2242 г камфоры и 30,55 г бензола, на 0,246°C. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна 9,8 кДж/моль. Определить молекулярную массу камфоры.

(152 г/моль)

3. Подсчитать осмотическое давление 0,05 М раствора сульфата натрия при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации Na_2SO_4 $\alpha = 0,8$.

(3422,5 гПа)

4. Рассчитать плотность 50 % (масс.) этанола в воде, если парциальные молярные объемы этанола и воды равны 55,9 и 17,6 см³ соответственно.

(0,91 г/см³)

5. Вычислите коэффициент активности брома в растворе CCl_4 , над которым парциальное давление брома составляет 10,27 Торр. Мольная доля брома в растворе равна 0,025. Давление пара чистого брома 213 Торр.

(1,93)

6. Зависимость общего давления пара от состава жидкого раствора и состава пара для системы дихлорэтан – этиловый спирт представлена в прил. 1, рис. П.1.3.

6.1. При каком давлении начнется конденсация смеси, в которой молярная доля дихлорэтана равна 0,3 и которая находится под давлением 220 мм рт. ст.? Каков состав первой капли конденсата?

6.2. Рассчитать количество молей жидкости и пара, находящегося в равновесии при 300 мм рт. ст., если система содержит 6 молей дихлорэтана и 14 молей этилового спирта.

6.3. До какого давления следует сжать пар состава, указанного в пункте А, для того чтобы половина его сконденсировалась?

6.4. При каком давлении полностью исчезнет жидкая фаза в процессе понижения давления пара системы, содержащей 80 мол. % дихлорэтана?

6.5. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 80 % (мол.) дихлорэтана, чтобы получить азеотропную смесь? Масса смеси 1 кг.

6.6. Сколько молей дихлорэтана перейдет в пар, если над жидким раствором состава 80 % (мол.) дихлорэтана понизить давление пара до 300 мм рт. ст.? Масса раствора 1 кг.

6.7. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 80 % (мол.) дихлорэтана при 200 мм рт. ст.?

Задание 6

1. В каком соотношении находятся температуры замерзания водных растворов глюкозы и сульфата натрия одинаковой молярности? Почему?

2. Удельная теплота испарения воды при нормальной температуре кипения равна 2 255 кДж/кг. Определить повышение температуры кипения водного раствора, содержащего 0,001 моль растворенного нелетучего вещества в 0,100 кг воды.

(0,00511°)

3. Раствор, содержащий 0,8718 моля тростникового сахара в 1 л при 18°С, изосмотичен с раствором хлористого натрия, содержащего 29,232 г соли в 1 л раствора. Определить кажущуюся степень диссоциации хлористого натрия.

(74 %)

4. Парциальные молярные теплоты растворения Si и Mn в растворе (расплаве) кремний – марганец, содержащем 70 % (мол.) кремния, равны соответственно 3,8 и 83,5 кДж/моль. Определить

количество теплоты, выделяющейся при образовании 1 кг раствора этого состава.

(−767,57 кДж)

5. Используя результаты криоскопических исследований, вычислить коэффициенты активности глюкозы для указанных ниже составов водного раствора глюкозы ($K_{кр} = 1,86$).

| | | | | |
|---|--------|--------|--------|-------|
| $m, \frac{\text{моль } C_6H_{12}O_6}{1000 \text{ г } H_2O}$ | 0,0198 | 0,1325 | 0,4075 | 1,102 |
| $\Delta T, ^\circ$ | 0,0363 | 0,2475 | 0,7719 | 2,117 |

(0,972; 1,008; 1,037; 1,067)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы этиловый спирт – четыреххлористый углерод представлена в прил. 1, рис. П.1.1.

6.1. При какой температуре начнется конденсация пара состава 20 % (мол.) этилового спирта?

6.2. Пар какого состава начнет конденсироваться при 66,5°C?

6.3. Обозначить на диаграмме точкой K систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 20 % (мол.) четыреххлористого углерода.

6.4. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной смеси состава 80 % четыреххлористого углерода?

6.5. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 2 кг исходной смеси состава 80 % четыреххлористого углерода нагреть до 66,5°C?

6.6. Нагреть до 66,5°C 20 молей парожидкостной смеси, общий состав которой 80 % (мол.) CCl_4 . Определить, сколько граммов CCl_4 будет содержаться в жидкости при этой температуре.

6.7. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если система 5 молей CCl_4 и 5 молей C_2H_5OH нагрета до 65°C?

Задание 7

1. Кажущаяся степень диссоциации водных 0,01 М растворов хлорида кальция, нитрата меди и сульфата алюминия одинаковы. Расположить растворы этих веществ в порядке увеличения температуры замерзания. Дать пояснения.

2. Теплота плавления металлического свинца равна 5 188 Дж/моль при температуре плавления 327,5 °С. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 1 % (мол.) примесей, которые не растворяются в твердом свинце.

(325,78 К)

3. Вычислить давление паров воды над 25%-ном по массе раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 20°С. Давление паров воды при этой температуре равно 23,1 гПа.

(22,35 гПа)

4. Раствор, состоящий из бензола и толуола, содержит 30 % толуола. Определить давление пара раствора и состав пара, выразив его в молярных долях. Давление пара бензола $1,6023 \cdot 10^4$ Па, толуола – $4,892 \cdot 10^3$ Па.

(0,88; $1,268 \cdot 10^4$ Па)

5. При 18°С общий объем раствора, образующегося при растворении m молей $MgSO_4$ в 1 кг воды, описывается уравнением $V(\text{см}^3) = 1001,21 + 34,69(m - 0,07)^2$. Рассчитайте парциальные мольные объемы компонентов при $m = 0,05$.

($-1,39 \text{ см}^3/\text{моль}$; $18,02 \text{ см}^3/\text{моль}$)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы 1,4-диоксан – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.5.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 80 % (мол.) воды при 92°С?

6.2. Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения?

6.3. Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара?

6.4. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 80 % (мол.) воды, нагреть до 91°C? Масса исходной смеси 1 кг.

6.5. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 80 % (мол.) воды при 90°C?

6.6. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной смеси состава 80 % (мол.) воды?

6.7. Жидкость неизвестного состава кипит при 90°C. Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура кипения повысится до 92°C.

Задание 8

1. Изменится ли и как величина понижения давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества в летучем растворителе при повышении температуры?

2. Понижение температуры замерзания водного раствора исследуемого вещества составляет 1,395 К, а бензольного – 1,280 К. Чем объясняется различие в ΔT , если моляльности растворов одинаковы? Какие величины, характеризующие состояние растворенного вещества, можно получить из этих данных? Для бензола криоскопическая постоянная равна 5,16, а для воды – 1,86.

$$(i_{\text{водн}} = 3,0)$$

3. Давление водного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды. Определить моляльность раствора.

$$(1,18 \text{ моль}/1000 \text{ г H}_2\text{O})$$

4. Смешаны 0,5 моля вещества A с 0,3 моля вещества B при 300 К. Вычислить изменение энтропии и изменение энергии Гиббса, если известно, что вещества A и B образуют идеальный раствор.

$$(0,616 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}; -184,8 \text{ Дж}/\text{моль})$$

5. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0,4693 равны соответственно 74,166 и 80,235 см³ · моль⁻¹. Рассчитайте объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

(886,6 см³)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы 1,4-диоксан – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.5.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 50 % (мол.) воды – азеотропная смесь при 86°C?

6.2. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 10 % (мол.) воды, нагреть до 93°C.

6.3. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной смеси состава 10 % (мол.) воды?

6.4. Жидкость неизвестного состава кипит при 92,8°C. Определить её состав, если при добавлении некоторого количества воды температура кипения опустится до 90°C.

6.5. До какой температуры нужно охладить пар состава 10 % (мол.) воды, чтобы половина сконденсировалась?

6.6. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре 92°C, каков будет состав первых капель жидкости?

6.7. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 20 молей воды и 80 молей 1,4-диоксана, нагреть до 90°C.

Задание 9

1. Кажущаяся степень диссоциации водных 0,01 М растворов хлорида калия, нитрата меди, сульфата алюминия и трихлорида лантана одинаковы. Расположить растворы этих веществ в порядке увеличения температуры кипения при атмосферном давлении.

2. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего 0,2242 г камфоры и 30,55 г бензола, на 0,246°C. Теплота плавления бензола при температуре за-

мерзания равна 9,8 кДж/моль. Температура замерзания бензола равна 5,5°C. Рассчитать молекулярную массу камфоры.

(152 г/моль)

3. При 90°C давление пара толуола равно 533 гПа, о-ксилола – 200 гПа. Каков состав жидкой смеси, которая будет кипеть при 90°C, если давление равно 0,5 атм? Каков состав образующихся паров?

$$(x_{\text{тол}}^{\text{ж}} = 0,92; x_{\text{тол}}^{\text{пар}} = 0,97)$$

4. Используя метод отрезков, отсекаемых от осей координат, определить парциальный молярный объем HNO_3 в водном растворе азотной кислоты с молярной долей HNO_3 , равной 0,3, основываясь на следующих данных (w – массовая доля):

| | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| $w, \%$ | 2,162 | 10,98 | 20,80 | 30,00 | 39,2 |
| $\rho, \text{г/см}^3$ | 1,01 | 1,06 | 1,12 | 1,18 | 1,24 |
| $w, \%$ | 62,64 | 82,33 | 93,4 | 99,60 | – |
| $\rho, \text{г/см}^3$ | 1,38 | 1,46 | 1,49 | 1,51 | – |

($\approx 48 \text{ см}^3/\text{моль}$)

5. Для раствора вода – н-пропанол при 25°C получены следующие данные:

| | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| x (н-пропанола) в растворе | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| P (воды), кПа | 3,17 | 3,03 | 2,91 | 2,89 | 2,65 | 1,79 | 0,00 |
| P (н-пропанола), кПа | 0,00 | 1,76 | 1,81 | 1,89 | 2,07 | 2,37 | 2,90 |

Рассчитать активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с молярной долей н-пропанола $x = 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8$.

Ответ:

| | | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| x (н-пропанола) | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| a (н-пропанола) | 0,624 | 0,652 | 0,714 | 0,817 |
| γ (н-пропанола) | 3,121 | 1,629 | 1,190 | 1,022 |
| a (H ₂ O) | 0,918 | 0,912 | 0,836 | 0,565 |
| γ (H ₂ O) | 1,147 | 1,519 | 2,090 | 2,823 |

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы ацетонитрил – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.6.

6.1. Указать на диаграмме точки (записать их координаты), где в равновесии находятся две фазы одинакового состава.

6.2. Жидкость неизвестного состава кипит при 78°C . Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества ацетонитрила температура кипения повысилась до 80°C .

6.3. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 90 масс. % ацетонитрила?

6.4. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 16 молей ацетонитрила и 4 моля воды, нагреть до 77°C ?

6.5. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 80 % (мол.) ацетонитрила?

6.6. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 16 моль ацетонитрила и 4 моль воды, чтобы получить азеотропную смесь?

6.7. Определить, в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг смеси, содержащей 20 мол. % ацетонитрила при 76°C , чтобы началось кипение без изменения температуры.

Задание 10

1. Что называется насыщенным паром жидкости?

2. Раствор, содержащий 0,171 г H_2SO_4 в 1 000 г воды, замерзает при $-0,0054^\circ\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86. Определить изотонический коэффициент.

(1,66)

3. Давление паров ртути над амальгамой, содержащей 1,14 г олова в 100 г ртути, равно 1 005 гПа. Определить давление паров чистой ртути при той же температуре.

(1 024 гПа)

4. Определить плотность 40%-ного раствора метилового спирта, если парциальные молярные объемы воды и спирта в этом растворе соответственно равны 17,5 и 39 cm^3 .

(0,93 г/см^3)

5. Вычислить активность и рациональный коэффициент активности ацетона в водном растворе, если $X_{\text{ац}} = 0,318$, $P_{\text{ац}} = 203$ гПа, $P_{\text{ац}}^\circ = 305$ гПа. Дать заключение о характере отклонения раствора от идеальности.

(0,666; 2,09; положительное отклонение)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы ацетонитрил – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.6.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 30 мол. % воды при 70°C (азеотропная смесь)?

6.2. Смесь ацетонитрила и воды неизвестного состава начинает кипеть при 78°C . Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура начала кипения повысилась до 83°C .

6.3. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 4 моля ацетонитрила и 16 молей воды, чтобы получить азеотропную смесь?

6.4. Каков будет в пределе состав дистиллята и кубового остатка в результате ректификационной перегонки раствора, содержащего 20 % (мол.) ацетонитрила?

6.5. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 % (мол.) ацетонитрила при 88°C?

6.6. Выразите в массовых процентах состав жидкой смеси, кипящей при 84°C.

6.7. Какое отклонение от закона Рауля имеет система ацетонитрил – вода?

Задание 11

1. Имеется совершенный раствор двух летучих веществ. Изобразить схематически график зависимости парциального давления насыщенного пара одного из компонентов этого раствора от его молярной доли.

2. Раствор, содержащий 1,5 г KCl в 100 г воды, замерзает при $-0,684^{\circ}\text{C}$. Определить изотонический коэффициент и давление паров воды над этим раствором при 25°C . Давление паров чистой воды при 25°C равно 31,66 гПа ($K_{\text{кр}} = 1,86$).

(1,838; 29,65 гПа)

3. При температуре 27°C осмотическое давление раствора сахара 1 066 гПа. Определить осмотическое давление этого раствора при 0°C .

(970 гПа)

4. Определить графически парциальный молярный объем CuSO_4 в растворе, моляльность которого $m = 0,3$. Для решения воспользоваться следующими данными:

| | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| w_{CuSO_4} в растворе, % | 1,912 | 3,187 | 4,462 | 5,737 |
| Плотность раствора, г/см ³ | 1,0190 | 1,0319 | 1,0450 | 1,0582 |

($-13,9 \text{ см}^3/\text{моль}$)

5. Какое количество йода останется в 1 л водного раствора, который был насыщен при 18°C, после взбалтывания с 100 см³ CS₂? Растворимость йода в воде при 18°C равна 0,28 г/л. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой 590.

$$(4,66 \cdot 10^{-3} \text{ г})$$

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы фтористый водород – вода представлена на рис. П.1.7.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 10 % (мол.) фтористого водорода?

6.2. Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения?

6.3. Каков состав первых пузырьков пара, и будет ли изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара?

6.4. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной жидкой смеси состава 10 % (мол.) фтористого водорода?

6.5. Как изменяется состав пара над жидкостью, содержащей 10 % (мол.) фтористого водорода, если к ней прибавить некоторое количество воды?

6.6. Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 105°C.

6.7. Нагреты до 80°C 10 молей парожидкостной смеси, имеющей состав 80 % (мол.) фтористого водорода. Определить, сколько граммов H₂O будет содержаться в жидкости при этой температуре.

Задание 12

1. Написать математическое выражение для общего давления насыщенного пара над двухкомпонентным совершенным раствором, если x_1 и x_2 – молярные доли компонентов в растворе; P_1° и P_2° – давление насыщенного пара над чистыми компонентами.

2. Давление пара бензола при $60,6^{\circ}\text{C}$ равно 533 гПа, но оно упало до 514 гПа, когда в 500 г бензола растворили 19 г нелетучего органического вещества. Какова относительная молекулярная масса этого вещества?

(80,3 г/моль)

3. Рассчитать осмотическое давление 0,05 *M* раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия $\alpha = 0,8$.

(3 242,5 гПа)

4. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе, содержащем мольную долю хлороформа, равную 0,4693, составляют соответственно 74,166 и 80,235 $\text{см}^3/\text{моль}$. Каков объем раствора массой 1 кг? Каков объем несмешанных компонентов, если молярные объемы равны соответственно 73,993 и 80,665 $\text{см}^3/\text{моль}$?

(885,7 см^3 ; 886,9 см^3)

5. Давление пара $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O при 20°C над раствором указанных ниже составов следующее:

| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, масс. % | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, мм рт. ст. | 0 | 12,6 | 20,7 | 25,7 | 31,2 | 43,6 |
| $P_{\text{H}_2\text{O}}$, мм рт. ст. | 17,5 | 15,9 | 14,7 | 14,1 | 11,3 | 0 |

Рассчитать активность и коэффициент активности каждого компонента в растворах, содержащих 40 и 60 масс. % этилового спирта.

(Для 40 %: 0,474; 2,29; 0,84; 1,06.

Для 60 %: 0,589; 1,6; 0,806; 1,28)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы фтористый водород – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.7.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 70 мол. % фтористого водорода?

6.2. Какого компонента и в каком количестве нужно добавить к смеси, содержащей 5 молей фтористого водорода и 45 молей воды, чтобы получить азеотропную смесь?

6.3. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания смеси, содержащей 80 мол. % фтористого водорода?

6.4. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если смесь 70 молей фтористого водорода и 30 молей H_2O нагрета до $90^\circ C$?

6.5. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 80 мол. % фтористого водорода?

6.6. При какой температуре вся исходная жидкость состава 80 мол. % фтористого водорода обратится в пар?

6.7. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 35 молярных % HF при температуре $112^\circ C$ (азеотропная смесь)?

Задание 13

1. Что такое моль раствора?

2. Растворение 1,2324 г нафталина в 88,23 г этилового эфира повысило температуру кипения эфира на $0,234^\circ C$ по сравнению с температурой кипения чистого эфира $34,0^\circ C$. Вычислить молярную теплоту испарения эфира.

(27,06 кДж/моль)

3. Определить расходный коэффициент водяного пара при перегонке нитробензола с водяным паром, если смесь нитробензола и воды при атмосферном давлении кипит при $99^\circ C$. При этой температуре давление насыщенного пара нитробензола 36,0 гПа, а давление насыщенного пара воды 976,8 гПа.

(3,97)

4. Найти интегральную теплоту растворения 1 моля серной кислоты в 10 молях воды, если парциальные молярные теплоты растворения кислоты и воды равны соответственно 55,96 и 804,00 Дж/моль.

(8095,96 Дж)

5. Вычислить коэффициент активности брома в растворе четыреххлористого углерода, над которым парциальное давление брома составляет 13,7 гПа. Состав раствора в молярных долях: 0,025 Br₂ и 0,975 CCl₄. Давление пара чистого брома при той же температуре 284 гПа.

(1,929)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы трихлорэтилен – этиловый спирт представлена на рис. П.1.8.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 50 мол. % этилового спирта при 70,6°C (азеотропная смесь)?

6.2. Определить, в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг смеси, содержащей 30 % (мол.) этилового спирта при 80°C, чтобы началась конденсация пара без изменения температуры.

6.3. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 20 % (мол.) этилового спирта?

6.4. Рассчитать количество пара (кг), которое получится при нагревании 10 кг раствора, содержащего 20 % (мол.) этилового спирта, до 76 °C.

6.5. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 10 % (мол.) этилового спирта и 90 % (мол.) трихлорэтилена?

6.6. Обозначить на диаграмме точкой *K* систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 20 % (мол.) трихлорэтилена.

6.7. При какой температуре вся исходная жидкость состава 20 % (мол.) трихлорэтилена обратится в пар?

Задание 14

1. В каком соотношении находятся температуры замерзания водных растворов глюкозы и поваренной соли одинаковой молярности? Ответ поясните.

2. Температура кипения раствора, содержащего 4,14 г глюкозы в 100 г воды, на $0,122^\circ\text{C}$ выше, чем температура кипения чистой воды, а раствор, содержащий 19,41 г глюкозы в 100 г воды, имеет точку кипения $373,613\text{ K}$. Подчиняются ли эти растворы закону Рауля? Теплота испарения воды при нормальной температуре кипения $-40,7\text{ кДж/моль}$.

$$(E_{\text{экср}} = 0,53^\circ)$$

3. Определить активность воды в растворах с молярной долей мочевины, равной 0,0347 и 0,0670, по представленным ниже данным:

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m, \frac{\text{моль CO(NH}_2)_2}{1000\text{ г H}_2\text{O}}$ | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 17,54 | 17,24 | 16,96 | 16,70 | 16,45 | 16,21 |

$$(0,967; 0,937)$$

4. Зависимость объема раствора NaCl в воде от числа молей хлористого натрия (n_2) на $1000\text{ г H}_2\text{O}$ выражается уравнением

$$V = 1000 + 16,63n_2 + 1,774n_2^{3/2} + 0,1194n_2^2.$$

Вывести уравнение зависимости парциального мольного объема NaCl в водном растворе от числа молей (n_2).

$$(16,63 + 2,661n_2^{1/2} + 0,2388n_2)$$

5. При 298 K давление водяного пара $31,7\text{ гПа}$, а давление пара морской воды $30,5\text{ гПа}$. Полагая, что морская вода содержит только хлористый натрий, оценить концентрацию соли (моль/л). Принять плотность морской воды равной $1,0\text{ г/см}^3$.

$$(1,94\text{ моль/л})$$

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы изобутанол – толуол представлена в прил. 1, рис. П.1.9.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 20 % (мол.) толуола?

6.2. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 1,2 кг смеси состава 20 % (мол.) толуола нагреть до 103°C?

6.3. При какой температуре вся исходная жидкость 20 % (мол.) толуола обратится в пар?

6.4. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 1,2 кг смеси состава 20 % (мол.) толуола?

6.5. Жидкость неизвестного состава кипит при 104°C. Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества изобутанола температура кипения её повысится до 106°C.

6.6. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 % (мол.) толуола при 103°C?

6.7. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 10 молей толуола и 40 молей изобутанола, чтобы получить азеотропную смесь?

Задание 15

1. Имеются данные о парциальном давлении растворителя P_1 и летучего растворенного вещества P_2 в зависимости от мольной доли растворенного вещества в растворе. Как графически определить значение константы Генри в уравнении $P_2 = k \cdot x_2$ при данной температуре? Пояснить ответ с помощью схематически построенного графика.

2. Давление пара раствора, содержащего 14,2 г сульфата натрия в 900 г воды, при 100°C равно 100 800 Па. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

(73,6 %)

3. Определить соотношение между марганцем и железом в сплаве, если данный сплав затвердевает при температуре на 4°C ниже, чем чистое железо. Криоскопическая постоянная железа равна 13,18.

$$(g_{\text{Mn}} = 0,0167g_{\text{Fe}})$$

4. При $293,2\text{ K}$ плотность 60%-ного водного раствора метилового спирта $0,8946\text{ г/мл}$. Вычислить объем 1 моля раствора.

$$(27,28\text{ см}^3)$$

5. По приведенным ниже давлениям насыщенного пара водного раствора мочевины при 25°C рассчитать активность и рациональный коэффициент активности растворителя:

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $m, \frac{\text{моль CO(NH}_2)_2}{1000\text{ г H}_2\text{O}}$ | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 23,76 | 23,35 | 22,97 | 22,61 |
| $m, \frac{\text{моль CO(NH}_2)_2}{1000\text{ г H}_2\text{O}}$ | 4,0 | 5,0 | 6,0 | – |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 22,27 | 21,94 | 21,63 | – |

Ответ:

| | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $m, \frac{\text{моль}}{1000\text{ г H}_2\text{O}}$ | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 |
| α | 0,987 | 0,966 | 0,952 | 0,937 | 0,923 | 0,910 |
| γ | 1,0004 | 1,0015 | 1,0029 | 1,0037 | 1,0065 | 1,0087 |

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы изобутанол – толуол представлена в прил. 1, рис. П.1.9.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 60 % (мол.) толуола при 104°C?

6.2. При какой температуре закипит жидкость состава 80 % (мол.) толуола?

6.3. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости состава 80 % (мол.) толуола нагреть до 103,5°C.

6.4. Определить минимальное количество и какой компонент нужно добавить к 1 кг системы, содержащей 80 мол. % толуола при 101°C, чтобы началось кипение без изменения температуры.

6.5. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 80 % (мол.) толуола?

6.6. Обозначить на диаграмме точкой *K* систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 80 % (мол.) толуола.

6.7. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 80 % (мол.) толуола при 104 °C?

Задание 16

1. Вывести выражение, связывающее понижение температуры замерзания идеального раствора с его составом.

2. Давление пара раствора, содержащего 14 г нелетучего растворенного вещества в 100 г воды, при 28°C равно 34,48 гПа. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества, считая раствор идеальным. Давление пара воды при этой температуре равно 37,40 гПа.

(30 г/моль)

3. Имеются растворы, содержащие в равных массах воды: первый – 0,25 моля сахара, второй – 0,13 моля хлорида кальция. Оба раствора кипят при одинаковой температуре. Определить кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 в растворе.

(46,2 %)

4. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0,4693 равны 74,166 и 80,235 см³/моль соответственно. Рассчитайте объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

(886,6 см³)

5. Ниже приведены парциальные давления (мм. рт. ст.) для водного раствора пропанола при 25°C. Рассчитать коэффициенты активности воды и пропанола в указанных растворах:

| | | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_{\text{пропанола}}$ | 0,00 | 0,05 | 0,20 | 0,60 | 0,90 | 1,00 |
| $P_{\text{H}_2\text{O}}$ | 23,76 | 23,20 | 21,80 | 19,90 | 8,13 | 0,00 |
| $P_{\text{пропанола}}$ | 0,00 | 10,80 | 13,60 | 15,50 | 19,40 | 21,76 |

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы изобутанол – толуол представлена в прил. 1, рис. П.1.9.

6.1. При какой температуре закипит жидкость состава 20 % (мол.) толуола?

6.2. Как будет меняться состав исходной жидкости 20 % (мол.) толуола в ходе испарения?

6.3. Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара?

6.4. При какой температуре вся исходная жидкость обратится в пар?

6.5. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 5 молей толуола и 20 молей изобутанола, чтобы получить азеотропную смесь?

6.6. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 20 % (мол.) толуола?

6.7. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 10 кг смеси состава 20 % (мол.) толуола нагреть до 103°C?

Задание 17

1. Каким из растворителей – четыреххлористый углерод, бензол или вода – целесообразнее пользоваться для определения молекулярной массы растворенного вещества эбулиоскопическим методом и почему?

2. Температура затвердевания чистого бензола $-5,5^{\circ}\text{C}$, а раствора 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола – $5,15^{\circ}\text{C}$. Подвергаются ли молекулы трихлоруксусной кислоты диссоциации или ассоциации в бензольном растворе и в какой степени?

$$(i = 0,685)$$

3. Сколько граммов глицерина должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 4,5 г формальдегида?

$$(1,38 \text{ г})$$

4. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие концентрации:

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|-------|
| $\text{В CCl}_4, \text{ г/л}$ C_2 | 2,92 | 3,63 | 7,25 | 10,7 | 14,1 |
| $\text{В H}_2\text{O}, \text{ г/л}$ C_1 | 48,7 | 54,2 | 76,4 | 93,0 | 107,0 |

Уксусная кислота в водном растворе имеет нормальную молекулярную массу. Вывести математическое выражение закона распределения для данной системы и рассчитать молярную массу уксусной кислоты в четыреххлористом углероде.

$$(28,5 = C_1/C_2^{0,5}; 30 \text{ г/моль})$$

5. При 298 К парциальное давление н-пропанола в водном растворе с мольной долей н-пропанола, равной 0,4, составляет 14,2 мм рт. ст. а парциальное давление воды – 21,7 мм рт. ст. Рассчитать активность и коэффициенты активности воды и н-пропанола в указанном растворе, если давление над чистыми

н-пропанолом и водой составляет соответственно 21,76 и 23,76 мм рт. ст.

(0,625; 1,63; 0,913; 1,52)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы фурфурол – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.10.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 60 % (мол.) фурфуrolа при 130°C?

6.2. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 80 % (мол.) фурфуrolа?

6.3. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 80 % (мол.) фурфуrolа, нагреть до 140°C.

6.4. Определить, в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг системы, содержащей 90 % (мол.) фурфуrolа при 100°C, чтобы началось кипение без изменения температуры?

6.5. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 60 % (мол.) фурфуrolа?

6.6. Жидкость неизвестного состава кипит при 115°C. Определить её состав, если при добавлении в неё некоторого количества фурфуrolа температура кипения повысится до 140°C.

6.7. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре 150°C, каков будет состав первых капель жидкости?

Задание 18

1. Имеются 0,1 М растворы AlCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и BaCl_2 . Кажущаяся степень диссоциации солей в этих растворах примерно одинакова. В какой последовательности будут замерзать указанные растворы при охлаждении?

2. Температура плавления фенола 314 К. Раствор, содержащий $0,77 \cdot 10^{-3}$ кг ацетанилида ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$)N в $1,254 \cdot 10^{-2}$ кг фенола, кристаллизуется при 310,25 К. Вычислить криоскопическую константу для фенола и теплоту плавления фенола, если молекулярная

масса ацетанилида, растворенного в феноле, соответствует его формуле.

$$(8,24 \text{ } ^\circ/\text{моль}; 99,5 \text{ Дж/г})$$

3. Мольные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны 0,09719 и 0,08927 л · моль⁻¹, а их парциальные мольные объемы в эквимольном растворе соответственно равны 0,10010 и 0,10640 л · моль⁻¹. Рассчитайте мольный объем эквимольного раствора и изменение объема при смешении.

$$(0,10325 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}; 0,01002 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1})$$

4. Какое количество йода останется в 100 мл водного раствора, который был насыщен при 25°C, после взбалтывания со 100 мл сероуглерода? Растворимость йода в воде при 25°C равна 0,34 г/л. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 590.

$$(5,8 \cdot 10^{-5} \text{ г})$$

5. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение начинается под давлением $10,132 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ при температуре 368,3 К. Бромбензол практически нерастворим в воде, а давления воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны $8,519 \cdot 10^4$ и $1,613 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$. Вычислить, какое количество бромбензола (g_1) переходит в дистиллят совместно с водой (g_2).

$$(g_1/g_2 = 1,65)$$

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы оксид серы (VI) – вода представлена в прил. 1, рис. П.1.11.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 53 мол. % воды (азеотропная смесь)?

6.2. При какой температуре начнется конденсация пара состава 80 мол. % H_2O ?

6.3. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре 326°C, каков будет состав первых капель жидкости?

6.4. Обозначить на диаграмме точкой K систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 90 % (мол.) H_2O .

6.5. Сколько молей H_2O перейдет в пар, если систему, содержащую 6 молей оксида серы (VI) и 54 моля воды, нагреть до 300°C ?

6.6. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 20 кг смеси, содержащей 80 % (мол.) H_2O ?

6.7. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 6 молей оксида серы (IV) и 54 моля воды, чтобы получить азеотропную смесь?

Задание 19

1. Вывести выражение для расчета молярной массы вещества по понижению температуры замерзания его раствора по сравнению с чистым растворителем.

2. Этанол и метанол образуют растворы, близкие к идеальным. При 20°C давление пара этанола равно 59,31 гПа, а давление пара метанола – 118,23 гПа. Рассчитать:

а) мольную долю метанола и этанола в растворе, полученном при смешении 100 г метанола и 100 г этанола;

б) парциальные давления и общее давление пара раствора;

в) мольную долю метанола в паре.

а) 0,59; б) 24,32 гПа; 69,72 гПа; 94,04 гПа; в) 0,74)

3. Давление пара водного раствора нелетучего вещества при 28°C равно 37,31 гПа. Давление пара воды при этой температуре равно 37,40 гПа. Каковы температуры замерзания и кипения этого раствора? Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды соответственно равны 1,86 и 0,514.

(272,9 К; 373,2 К)

4. Рассчитать ΔH , ΔS и ΔG смешения 1 моля бензола и 2 молей толуола при 25°C .

(0 Дж/моль; 5,27 Дж/моль · К; -1571 Дж/моль)

5. Определить активность 0,1 М раствора глицерина, если он замерзает при $-0,2^\circ\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды 1,86.

(0,116)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы вода – пропиловый спирт представлена в прил. 1, рис. П.1.12.

6.1. Какое отклонение от закона Рауля имеет система вода – пропиловый спирт?

6.2. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 20 % (мол.) пропилового спирта?

6.3. Смесь спирта и воды начинает кипеть при 57°C . Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура начала кипения повысится до 70°C .

6.4. Укажите число компонентов, фаз, степеней свободы для системы, содержащей 71 % (масс.) пропилового спирта при 37°C (азеотропная смесь).

6.5. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 2 моля воды и 18 молей спирта, нагреть до 70°C ?

6.6. Какой компонент и в каком количестве (кг) можно выделить в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 80 масс. % воды?

6.7. Выразите состав азеотропной смеси в массовых процентах.

Задание 20

1. Вывести выражение для расчета криоскопической постоянной растворителя.

2. Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества с молярной массой 182 г/моль и 42 г бензола, кипит при

80,27°C. Температура кипения чистого бензола 80,1°C. Определить молярную теплоту испарения бензола.

(31,1 кДж/моль)

3. Вычислить молярную массу мочевины, если водный раствор, содержащий 0,0368 г мочевины в 200 мл, при 20°C имеет осмотическое давление 74,630 гПа.

(60 г/моль)

4. Рассчитать плотность 80%-ного (масс.) раствора метанола, если парциальные молярные объемы воды и метанола в этом растворе соответственно равны 15,4 и 40,4 см³.

(0,85 г/см³)

5. В системе этанол (2) – вода (1) с содержанием 88,2 % (об.) этанола при 50°C парциальное давление C₂H₅OH 214 гПа и воды 74 гПа. Рассчитать активности и коэффициенты активности спирта и воды, если давление пара чистого спирта 295 гПа, а воды – 123 гПа.

(0,602; 5,098; 0,725; 0,822)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы сероуглерод – ацетон представлена в прил. 1, рис. П.1.13.

6.1. Указать на диаграмме (записать их координаты), где в равновесии находятся две фазы одинакового состава.

6.2. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 65 мол. % сероуглерода при 40°C (азеотропная смесь)?

6.3. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 2 кг смеси состава 20 % (мол.) сероуглерода нагреть до 48°C?

6.4. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 152 г сероуглерода и 464 г ацетона, чтобы получить азеотропную смесь?

6.5. Определить, в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг системы, содержащей 20 % (мол.) сероуглерода при 42°C, чтобы началось кипение без изменения температуры?

6.6. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 % (мол.) сероуглерода при 52°C?

6.7. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 20 мол. % сероуглерода? Каков при этом будет состав пара?

Задание 21

1. Имеется совершенный раствор двух летучих веществ. Изобразить схематически график зависимости парциального давления насыщенного пара каждого компонента от его молярной доли.

2. Раствор, содержащий 0,171 г серной кислоты в 1 000 г воды, замерзает при $-0,0054^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86. Определить изотонический коэффициент.

(1,668)

3. При 90°C давление пара толуола (1) равно 533,1 гПа, а о-ксилола (2) – 199,9 гПа. Каков состав жидкой смеси, которая будет кипеть при 90°C , если давление равно 506,5 гПа? Каков состав образующихся паров?

$(x_1^{\text{ж}} = 0,919; x_1^{\text{пар}} = 0,968)$

4. Чему равна активность бензола в растворе, если давление паров бензола над раствором 80 гПа при 80°C ? Бензол кипит при 80°C и 1013 гПа.

(0,079)

5. Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 % (масс.) метанола, равна $834,6 \text{ кг/м}^3$, а парциальный молярный объем воды в нем $16,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Вычислить парциальный молярный объем спирта в этом растворе.

$(44,0 \text{ см}^3/\text{моль})$

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы вода – муравьиная кислота представлена в прил. 1, рис. П.1.15.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 80 % (мол.) воды при 36°C?

6.2. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 80 % (мол.) воды?

6.3. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 80 % (мол.) воды нагреть до 41°C?

6.4. Определить, в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг системы, содержащей 20 % (мол.) воды при 32°C, чтобы началось кипение без изменения температуры?

6.5. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 80 % (мол.) воды?

6.6. Жидкость неизвестного состава кипит при 38,8°C. Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества муравьиной кислоты температура её кипения понизится до 34°C.

6.7. Пар какого состава начнет конденсироваться при 34°C, каков будет состав первых капель жидкостей?

Задание 22

1. Что называется насыщенным паром жидкости?

2. Объем раствора как функция состава для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ определяется уравнением

$$V_{\text{общ}} = 55,51V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3.$$

Определить парциальный молярный объем хлористого натрия в 0,5-моляльном его растворе.

$$(19,8 \text{ см}^3/\text{моль})$$

3. Распределение йода между CCl_4 (1) и водой (2) при 25°C определяется следующими данными:

| | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C_1 | 0,004412 | 0,006966 | 0,01088 | 0,0256 |
| C_2 | 0,0000516 | 0,0000818 | 0,0001276 | 0,0002913 |

В обоих растворителях йод имеет одинаковую молекулярную массу. Сколько CCl_4 необходимо взять, чтобы путем однократного

экстрагирования извлечь из 100 мл водного раствора 90 % всего растворенного йода?

(10,5 мл)

4. Удельная теплота испарения воды при нормальной температуре кипения равна 2 256 кДж/кг. Определить повышение температуры кипения водного раствора, содержащего 0,005 моля растворенного нелетучего вещества в 0,200 кг воды.

(0,013°)

5. Рассчитать осмотическое давление 0,06 *M* раствора сульфата натрия при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия равна 0,8.

(3891 гПа)

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы дихлорэтан – метанол представлена на рис. П.1.14.

6.1. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 68 % (мол.) метанола при 59°С (азеотропная смесь)?

6.2. При какой температуре начнется конденсация пара состава 20 % (мол.) метанола?

6.3. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 1 кг смеси состава 20 % (мол.) метанола нагреть до 70°С?

6.4. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 64 г метанола и 776 г дихлорэтана, чтобы получить азеотропную смесь?

6.5. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в чистом виде при ректификации 2 кг смеси, содержащей 20 % (мол.) метанола?

6.6. Найти состав жидкости, кипящей при 62°С.

6.7. Обозначить на диаграмме точкой *K* систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав исходной парообразной фазы 30 % (мол.) CH_3OH .

8. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1

Определение коэффициента распределения йода между органическим растворителем и водой

Цель работы: установить вид закона распределения йода между водой и органическим растворителем и рассчитать коэффициент распределения йода между водой и органическим растворителем при комнатной температуре.

Йод плохо растворяется в воде, но достаточно хорошо в органических растворителях, не смешивающихся с водой (толуол, ксилол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и др.). Поскольку трудно предсказать поведение растворяемого вещества в обоих растворителях (происходит изменение молекулярной массы при растворении или нет), то закон распределения следует записать следующим образом:

$$K = \frac{C_1}{C_2^n}, \quad (8.1)$$

где C_1 и C_2 – концентрации растворяемого вещества в 1-м и 2-м растворителях, n – показатель при постоянной температуре, не зависящий от концентрации и характеризующийся свойствами всех трех компонентов, составляющих систему.

Порядок выполнения работы. Взять 0,05 н раствора йода в органическом растворителе (по выбору преподавателя). Приготовить четыре смеси из раствора йода, чистого органического растворителя и воды в количестве и последовательности, указанных в табл. 8.1.

Т а б л и ц а 8.1

**Исходные данные для проведения опыта
по установлению закона распределения йода
между водой и органическим растворителем**

| Номер смеси | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Объем раствора йода в органическом растворителе, мл | 5 | 10 | 12 | 15 |
| Объем органического растворителя, мл | 15 | 10 | 8 | 5 |
| Объем воды, мл | 100 | 100 | 100 | 100 |

Приготовленные смеси поместить в отдельные колбы вместимостью 200–250 мл с притертыми пробками и встряхивать на аппарате для встряхивания не менее 30 мин. По окончании встряхивания колбы оставить на 15–20 мин для расслоения жидкостей. Затем отделить водный раствор от неводного при помощи делительной воронки и определить содержание йода в обоих слоях при помощи титрования тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Отбор пробы из каждого слоя проводить отдельной пипеткой.

Можно, не отделяя водный слой от неводного, отобрать пробу из нижнего слоя, предварительно закрыв пальцем открытый конец пипетки, и опустить пипетку через верхний слой так, чтобы не попали капли из верхнего слоя, а если все же попали в носик пипетки, то следует эти капли удалить, нагрев пипетку рукой, или выдуть при помощи груши.

Для определения концентрации йода в органическом слое взять пипеткой 1–5 мл пробы и перенести для титрования в колбу, содержащую 25 мл дистиллированной воды, и титровать 0,05 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала. Вода добавляется, так как тиосульфатом можно титровать только водный раствор. В процессе титрования колбу нужно постоянно встряхивать, чтобы йод постепенно экстрагировался в водный слой. Титрование продолжать до момента обесцвечивания водного слоя.

Для определения концентрации йода в водном слое отобрать пробу объемом 20 или 25 мл и титровать 0,001 н раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Каждый раствор титровать три раза и взять для расчетов средний результат. Концентрации йода рассчитывать по закону эквивалентов. Результаты опытов занести в табл. 8.2.

Экспериментальные данные нанести на график в координатах $\lg C_1 - \lg C_2$, тангенс угла наклона прямой, полученной логарифмированием закона распределения в виде

$$\lg K = \lg C_1 - n \lg C_2 \text{ или } \lg C_1 = \lg K + n \lg C_2,$$

будет равен n (рис. 8.1)

Т а б л и ц а 8.2

**Протокол эксперимента по установлению
закона распределения йода
между водой и органическим растворителем**

| № смеси | Водный слой | | | Неводный слой | | |
|---------|--------------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------------|---|---|
| | Объем пробы для титрования, мл | Объем 0,001 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, мл | Концентрация йода в водном слое C_1 | Объем пробы для титрования, мл | Объем 0,05 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, мл | Концентрация йода в неводном слое C_2 |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| 4 | | | | | | |

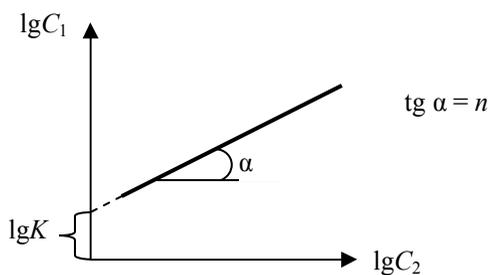


Рис. 8.1. Графическое определение коэффициента распределения (K) и коэффициента (n)

Зная C_1 , C_2 и n , рассчитать коэффициент распределения K и взять среднее значение.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте термодинамический вывод закона распределения компонента между двумя несмешивающимися растворителями.
2. Для каких растворов закон распределения может быть представлен как отношение концентраций распределяемого вещества в двух растворителях?
3. Какой вид имеет закон распределения в случае, когда в одном из растворителей происходит изменение молекулярной массы распределяемого компонента?
4. Как записать закон распределения, если в одном из растворителей происходит частичная диссоциация растворяемого компонента?
5. От чего зависит константа распределения: от концентрации компонента, температуры, природы растворяемого компонента, природы растворителей, способа измерения концентраций?
6. Какой смысл вкладывается в константу распределения? Каково значение закона распределения?

Лабораторная работа № 2

Определение молекулярной массы неэлектролита криоскопическим методом

Цель работы: познакомиться с методикой криоскопического определения молекулярной массы вещества – неэлектролита. Определить молекулярную массу одного из веществ: сахарозы, глюкозы, мочевины, тиомочевины (по выбору преподавателя).

Криоскопический метод определения молекулярной массы основан на измерении разности температур замерзания раствора и чистого растворителя. Рассчитывается молекулярная масса по формуле (3.18):

$$M = K_{\text{к}} \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3}, \quad (8.2)$$

где $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа (для воды равна 1,86 °/моль); g_2 – навеска растворенного вещества, г; g_1 – вес растворителя, г; $\Delta T_3 = T - T_0$ – разница температур замерзания раствора и чистого растворителя.

Физический смысл криоскопической постоянной $K_{\text{к}}$ ясен из закона Рауля $\Delta T = K_{\text{к}} \cdot m$, откуда следует, что $K_{\text{к}}$ – понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя, при условии, что раствор этой концентрации обладает свойствами идеального раствора и растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует, иначе *мольное понижение температуры замерзания*. Величина криоскопической константы может быть вычислена из выражения

$$K_{\text{к}} = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}}, \quad (8.3)$$

где T_3^0 – температура замерзания чистого растворителя, К; $\Delta H_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления растворителя, Дж/г (прил. 4).

Порядок выполнения работы. Для криоскопических измерений используется метастатический термометр Бекмана (рис. 8.2).

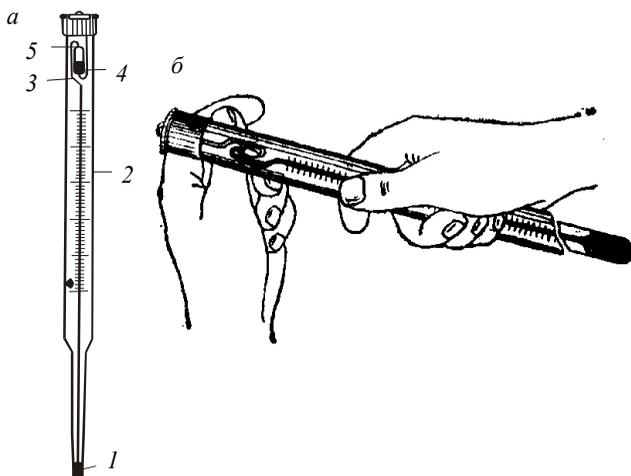


Рис. 8.2. Метастатический термометр Бекмана (а) и способ его настройки (б):
1 – нижний резервуар термометра; 2 – шкала; 3 – капилляр; 4 – верхний резервуар термометра; 5 – место соединения капилляра с верхним резервуаром

Термометр Бекмана отличается от обычного, во-первых, большой шкалой, позволяющей наблюдать изменение температуры до $0,002^{\circ}\text{C}$, и, во-вторых, вторым запасным ртутным резервуаром, при помощи которого можно менять количество ртути в основном, нижнем резервуаре, что позволяет значительно расширить диапазон измеряемых температур.

Переводя некоторое количество ртути из нижнего резервуара в верхний или добавляя из верхнего в нижний, можно настроить термометр так, чтобы при температуре замерзания растворителя уровень ртути в нижнем резервуаре был в верхней части шкалы.

Для этого нужно перевернуть термометр, нагреть рукой нижний резервуар с ртутью. При этом ртуть из нижнего резервуара начнет перетекать в верхний. Когда ртуть заполнит капилляр

и сольется с ртутью, находящейся в верхнем резервуаре, следует осторожно перевернуть термометр так, чтобы верхний резервуар 4 был немного выше резервуара 1, не допуская разрыва ртути в месте соединения капилляра с запасным резервуаром 4. При этом ртуть под действием силы тяжести будет перетекать из верхнего резервуара в нижний. Для ускорения этого процесса можно охладить нижний резервуар 1 (например, струей водопроводной воды), а затем, когда в резервуаре 4 останется немного ртути, осторожно перевести термометр в вертикальное положение и погрузить в лед.

Через несколько минут вынуть термометр из льда и, держа его правой рукой за среднюю часть, коротким и несильным ударом верхней части термометра по большому или указательному пальцу левой руки добиться разрыва столбика ртути в месте соединения капилляра с верхним резервуаром. Затем поставить термометр в смесь льда с водой (с температурой, близкой к 0 °С) и наблюдать равновесное положение ртути в капилляре. Если ртуть окажется выше делений шкалы, то термометр вынимают из стакана со смесью воды и льда, слегка нагревают рукой нижний резервуар и капельку ртути, накопившуюся в точке 5, сбрасывают в резервуар 4, как описано выше. Эти операции иногда приходится повторять несколько раз, чтобы добиться желаемого положения ртути на шкале термометра.

Определение температуры замерзания растворителя и раствора проводят в криостате, простейший вид которого приведен на рис. 8.3.

Основной частью прибора является стеклянная широкогорлая пробирка 1, имеющая в верхней части отросток 2. Пробирка закрывается корковой пробкой 3, в которую вставлен термометр Бекмана 4 так, чтобы стенки его не касались стенок пробирки. В другое отверстие вставляется мешалка 5. При помощи резиновой прокладки пробирка с веществом помещается в воздушную стеклянную пробирку 6 (необходимую для равномерного охлаждения раствора), которая погружается в толстостенный стакан 8,

наполненный охлаждающей смесью (лед + соль). Внутри толстостенного стакана установлены мешалка 9 и термометр 10.

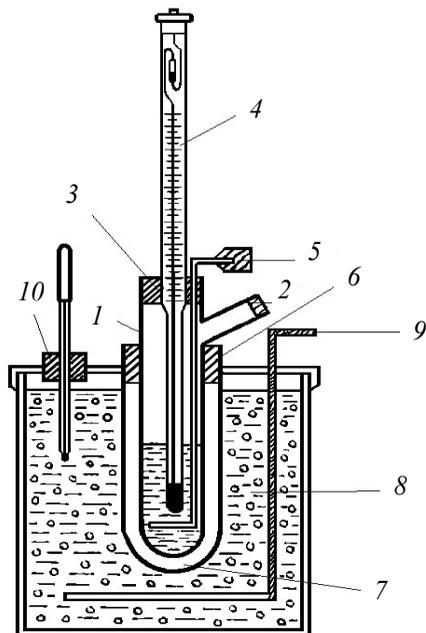


Рис. 8.3. Схема прибора для определения температуры замерзания жидкости

В предварительно высушенную пробирку 1 наливают 25 мл дистиллированной воды. Пробирку помещают в более широкую пробирку 6, все это помещают в охлаждающую смесь из льда и поваренной соли с температурой 3–5°C и дают растворителю охладиться.

В охлажденную пробирку с растворителем помещают подготовленный термометр Бекмана, приводят в действие мешалку и наблюдают за понижением уровня ртути в капилляре. Иногда температура охлаждаемой смеси может опуститься ниже температуры замерзания (переохлаждение), после чего начинается кри-

сталлизация. При кристаллизации выделяется теплота, и температура повышается до истинной температуры замерзания и некоторое время остается постоянной. Замечают эту температуру, затем вынимают пробирку из рубашки, нагревают ее рукой для расплавления кристаллов и снова определяют температуру кристаллизации. Если расхождение температур превышает 0,003 градуса, эту операцию проводят еще раз.

Когда температура замерзания растворителя определена, в пробирку с растворителем помещают навеску растворяемого вещества. Навеску следует брать такой, чтобы концентрация вещества составляла 0,1–0,2 моль/1 000 г воды. Когда введенное вещество растворится, пробирку помещают в криостат и при постоянном перемешивании наблюдают за температурой раствора. Начало кристаллизации растворителя из раствора должно сопровождаться уменьшением скорости охлаждения вследствие выделения теплоты кристаллизации, при этом часто наблюдается небольшая остановка температуры. Эту температуру и следует считать температурой кристаллизации растворителя из раствора заданной концентрации. Далее, в связи с выделением кристаллов растворителя, концентрация раствора увеличивается, что ведет к понижению температуры замерзания. При длительном замораживании (этого допускать не следует!) произойдет быстрая кристаллизация растворителя, термометр может «вмерзнуть» в лед.

Дополнительные задания. Из данных о понижении температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{кр}}$ можно вычислить и следующие величины:

1. Константу замерзания растворителя, если известна молярная масса растворенного неэлектролита M :

$$K_{\text{к}} = \frac{\Delta T_{\text{з}}}{m}, \quad \text{где } m = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G}.$$

2. Изотонический коэффициент i и степень диссоциации слабого электролита α , если α не очень мала:

$$i = \frac{\Delta T_3}{K_k \cdot m} = \frac{\Delta T_3 \cdot M \cdot g_1}{1000 K_k \cdot g_2}; \quad \alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}.$$

3. Моляльную концентрацию растворенного неэлектролита:

$$m = \frac{\Delta T}{K_{кр}}.$$

Оценка погрешности измерений. В случае определения молярной массы неэлектролита по уравнению $M = K_k \frac{1000 g_2}{g_1 \cdot \Delta T_3}$ относительная погрешность равна

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2\Delta g}{g} + \frac{2\Delta g}{g} + \frac{2(\Delta T)'}{\Delta T_3},$$

где Δg_2 и Δg_1 – точность в измерении навески растворенного вещества и растворителя; $(\Delta T)'$ – точность отсчета показаний термометра.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется раствором? Какая классификация растворов существует?
2. Каким образом можно выразить концентрацию раствора?
3. Сформулируйте закон Рауля. Для каких растворов справедлив закон Рауля?
4. Запишите выражение закона Рауля для случая, когда растворенное вещество нелетучее. Как выразить общее давление над раствором, образованным двумя летучими жидкостями?
5. Одинаковым или разным будет относительное изменение давления над раствором с 0,1 M концентрацией вещества A в бензоле и воде? Ответ поясните.
6. От чего зависит изотонический коэффициент? Как он связан со степенью диссоциации электролита?

7. Будет ли отличаться температура замерзания 1 M раствора хлорида натрия от температуры замерзания 1 M раствора глюкозы в воде?

8. Проиллюстрируйте графически, что раствор замерзает при более низкой температуре, а кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

9. Что такое криоскопическая константа (эбулиоскопическая константа)? Зависит ли она от природы растворенного вещества? Ответ поясните.

10. Какой растворитель Вы бы выбрали для определения молекулярной массы вещества-неэлектролита: с большей или меньшей криоскопической постоянной? Почему?

Лабораторная работа № 3

Определение парциальной молярной теплоты растворения соли

Парциальной молярной величиной компонента называется частная производная от какой-либо экстенсивной величины по числу молей данного компонента при постоянных P и T и числа молей остальных компонентов (см. раздел 2).

$$\bar{g}_i = \left(\frac{dg_m}{dn_i} \right)_{P,T,n_j}$$

Одним из методов определения парциальных молярных величин является метод по расчету тангенса наклона касательной к графической зависимости величины общего свойства раствора (общего объема раствора, общей теплоты растворения компонента и др.) от числа молей вещества, растворенного в одном и том же количестве растворителя, «метод касательной» (рис. 8.4).

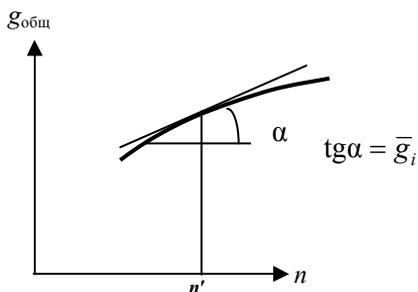


Рис. 8.4. Определение парциальной молярной величины по методу касательной

Цель работы: определить парциальную молярную теплоту растворения соли (по выбору преподавателя) по методу касательной с использованием калориметра «ЭКСПЕРТ-001» (см. рис. 8.5).

Порядок выполнения работы:

1. *Определение теплового значения калориметра (постоянной калориметра).*

1. В калориметрический стакан (1) (рис. 8.5) налейте 150 мл воды, из них ≈ 10 мл оставьте в колбе для смывания в стакан остатков соли с воронки.

2. Опустите в калориметрический стакан сердечник магнитной мешалки и включите в сеть 220 В блок питания, при этом на блоке питания загорится лампочка. Вращая ручку включения магнитной мешалки (8), добейтесь оптимальной скорости вращения сердечника магнитной мешалки.

3. Включите в сеть сетевой адаптер измерительного преобразователя «ЭКСПЕРТ-001». Нажмите и удерживайте в течение 2 с кнопку включения «ВКЛ». При этом начнет светиться его жидкокристаллический дисплей (9). Первая надпись на дисплее указывает на уровень зарядки собственных аккумуляторов.

4. Кнопками « \rightarrow » (стрелка вправо) или « \leftarrow » (стрелка влево) (5) выберите режим «ТЕРМОМЕТР». Нажав кнопку «ИЗМ», начните опыт. На дисплее появятся данные работы секундомера, работаю-

щего в режиме прямого отсчета времени, и значения температуры в калориметрическом стакане.

5. Определите тепловой ход калориметрической установки (участок АВ на рис. 2). Фиксируйте значения температуры через каждые 30 с в течение 5 мин (предварительный период – 10 измерений). Если изменения температуры равномерны и невелики, начинайте эксперимент.

6. Перед 11-м измерением всыпьте в калориметрический стакан через сухую воронку навеску KCl. Оставшейся в колбе водой смойте остатки соли с воронки в стакан. При растворении соли происходит быстрое изменение температуры, поэтому фиксируйте значение температуры каждые 10–15 с. После того как растворение закончится, изменение температуры замедлится (участок CD на рис. 8.6), продолжайте измерение температуры через каждые 30 с еще 5 мин (заключительный период). Запишите значения температуры в таблицу.

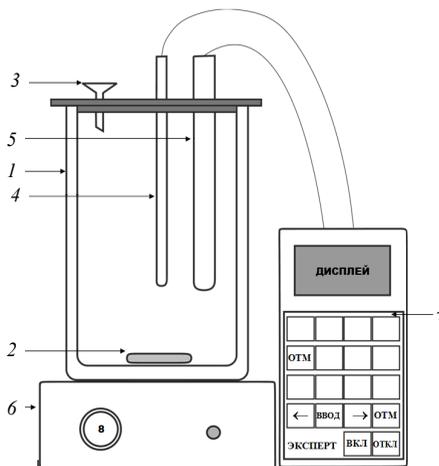


Рис. 8.5. Анализатор жидкости «ЭКСПЕРТ-001»:

1 – калориметрический стакан; 2 – сердечник магнитной мешалки; 3 – воронка для введения растворителя и растворяемого вещества; 4 – датчик температуры; 5 – нагреватель; 6 – блок питания; 7 – измерительный преобразователь; 8 – ручка включения магнитной мешалки

Т а б л и ц а 8.3

**Протокол калориметрического опыта по растворению соли..... в воде
(масса соли =...; объем воды =... мл)**

| | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Время измерения, с | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | ... | ... | 300 | 315 | ... | 900 |
| Температура, °C | | | | | | | | | | | |

7. Определите изменение температуры в процессе растворения соли, построив график зависимости температуры от времени (рис. 8.6). Рекомендуемый масштаб: на оси температур 10 см соответствуют 1°, на оси времени 1см соответствует 1 мин.

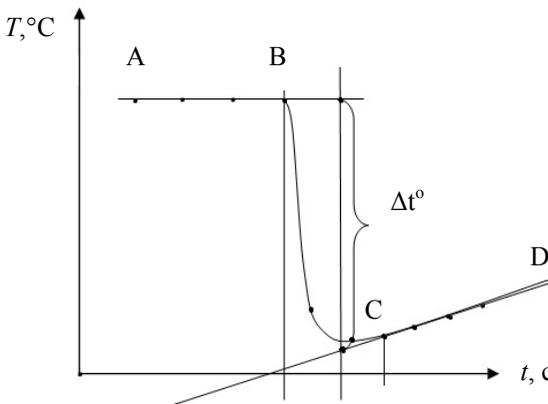


Рис. 8.6. Зависимость температуры от времени при растворении соли

8. Рассчитайте тепловое значение калориметра K по формуле теплового баланса

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M}{m}, \quad (8.4)$$

отсюда

$$K = \frac{\Delta H \cdot m}{\Delta t \cdot M},$$

где ΔH – табличное значение теплоты растворения KCl, кДж/моль; Δt – изменение температуры в процессе растворения KCl, градус; M – молярная масса KCl = 74,5 г/моль; m – навеска KCl, г.

II. *Определение теплоты растворения соли.*

9. Проведите растворение 3–5 навесок исследуемой соли (по указанию преподавателя), измеряя изменение температуры в последовательности, указанной выше.

10. Рассчитайте общие тепловые эффекты растворения по формуле (8.4).

Для расчета парциальной молярной теплоты растворения соли необходимо построить графическую зависимость общей теплоты растворения соли от количества молей соли (рис. 8.4) и определить тангенс угла наклона касательной, проведенной к точке, соответствующей выбранному количеству растворенной соли.

11. Сравните полученное значение парциальной молярной теплоты растворения с табличными данными.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

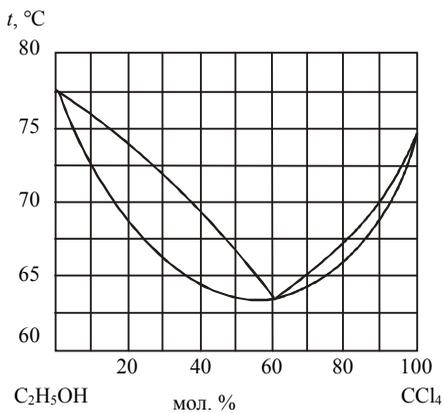


Рис. П.1.1

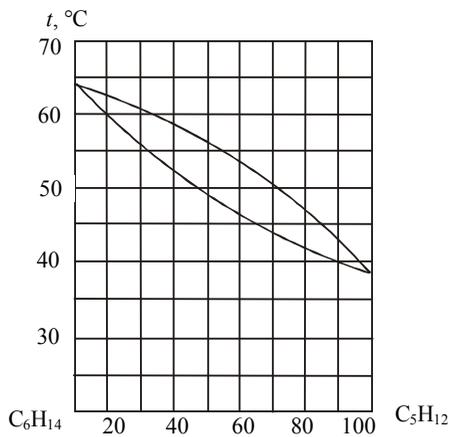


Рис. П.1.2

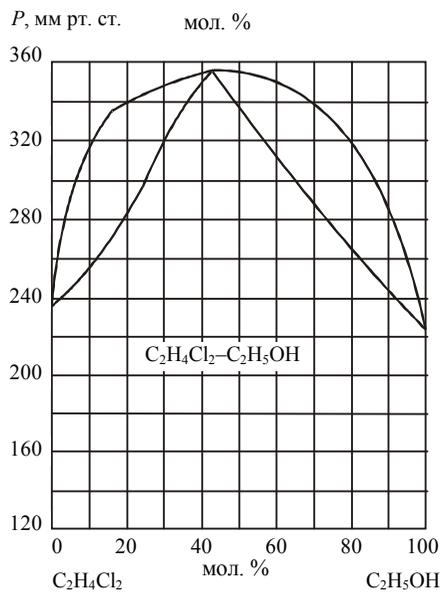


Рис. П.1.3

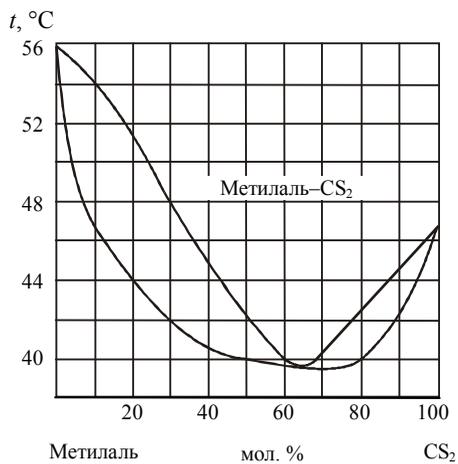


Рис. П.1.4

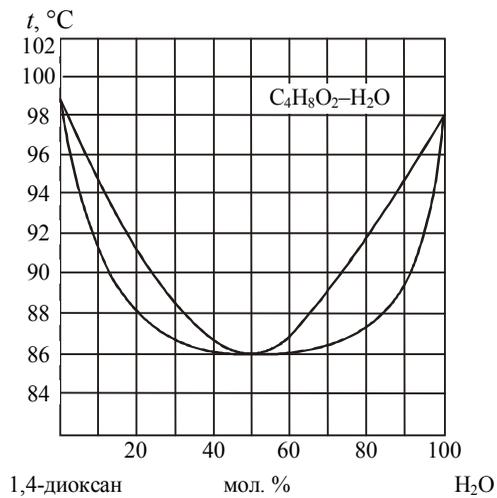


Рис. П.1.5

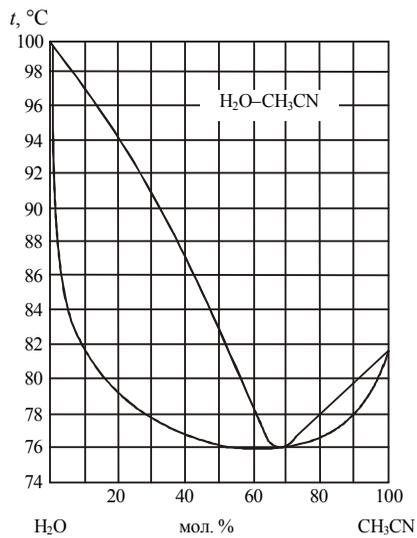


Рис. П.1.6

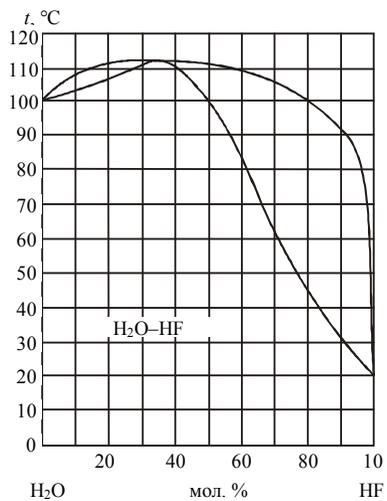


Рис. П.1.7

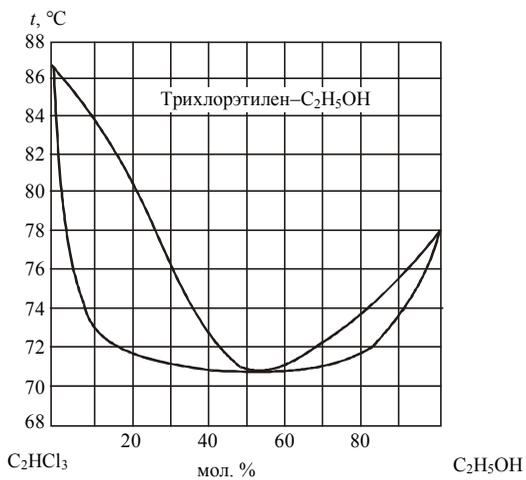


Рис. П.1.8

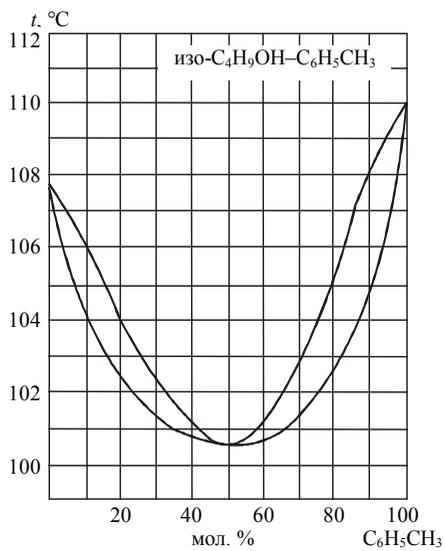


Рис. П.1.9

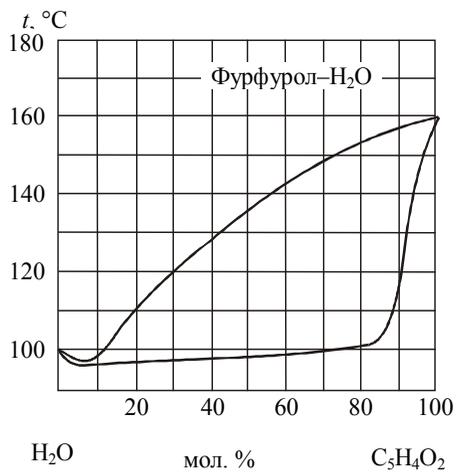


Рис. П.1.10

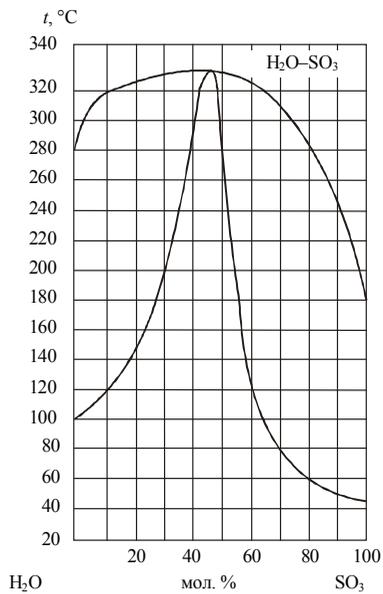


Рис. П.1.11

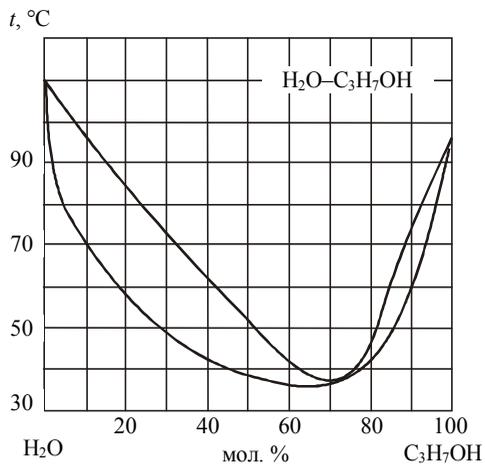


Рис. П.1.12

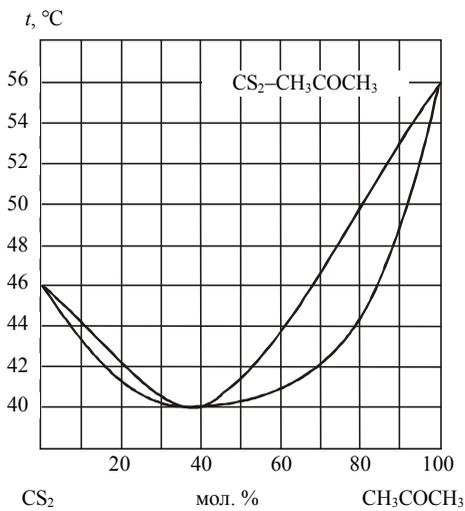


Рис. П.1.13

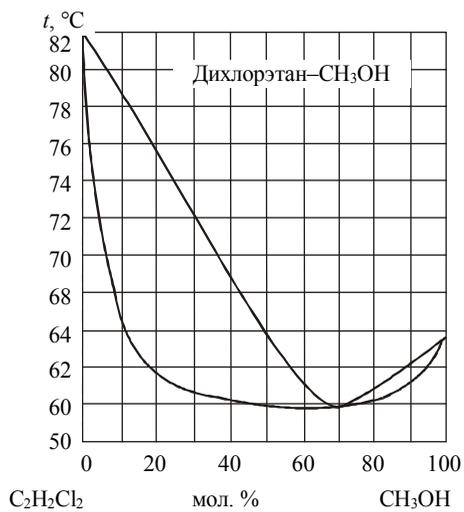


Рис. П.1.14

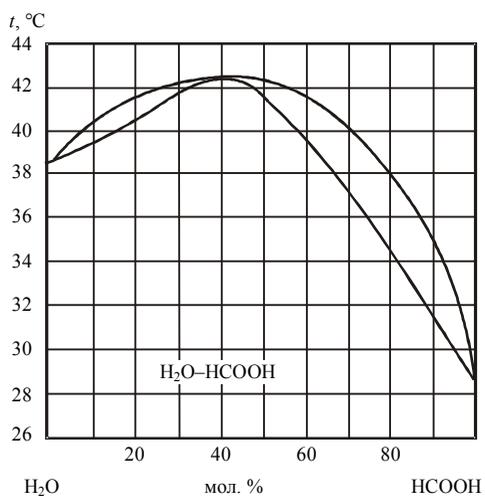


Рис. П.1.15

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Фундаментальные физические постоянные

| Величина | Символ | Значение | Размерность |
|---------------------|--------|-------------------------------|---|
| Постоянная Авогадро | N_A | $6,022137 \cdot 10^{23}$ | моль ⁻¹ |
| Газовая постоянная | R | 8,314 1,987216 0,082058 | Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹ кал · К ⁻¹ · моль ⁻¹ л · атм · К ⁻¹ · моль |
| Константа Больцмана | k | $1,380658 \cdot 10^{-23}$ | Дж · К ⁻¹ |
| Постоянная Планка | h | $6,626075 \cdot 10^{-34}$ | Дж · с |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Единицы измерения физических величин

| Величина | Единица измерения в СИ | Соотношение между единицами измерения |
|----------|-------------------------------------|--|
| Масса | Килограмм (кг) | 1 кг = 10 ³ г = 10 ⁶ мг |
| Длина | Метр (м) | 1 м = 10 ² см = 10 ⁹ нм = 10 ¹⁰ А |
| Площадь | Метр ² (м ²) | 1 м ² = 10 ⁴ см ² |
| Объем | Метр ³ (м ³) | 1 м ³ = 10 ³ л = 10 ⁶ см ³ |
| Давление | Паскаль (Па) | 1 бар = 10 ⁵ Па = 0,987 атм. = 750 Торр 1 атм. = 101325 Па (точно) = 760 Торр 1 Торр = 1 мм рт. ст. = 133,32 Па |
| Энергия | Джоуль (Дж) | 1 Дж = 0,2390 кал = 10 ⁻³ кДж 1 кал = 4,184 Дж (точно) |

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

**Криоскопические
и эбуллиоскопические постоянные растворителей**

| Растворитель | $K_{к,}/\text{моль}$ | $K_{э,}/\text{моль}$ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| H ₂ O | 1,86 | 0,51 |
| CH ₃ COOH | 3,90 | 3,07 |
| C ₆ H ₆ | 5,12 | 2,53 |
| Камфора | 40 | |
| CS ₂ | 3,8 | 2,37 |
| CCl ₄ | 30 | 4,95 |
| Нафталин | 6,94 | 5,8 |
| Фенол | 7,27 | 304 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

**Список основных физико-химических формул
для описания свойств растворов неэлектролитов**

1. Парциальные молярные величины: $\bar{g} = \left(\frac{dg}{dn_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$.

2. Интегральное свойство: $g = \sum \bar{g}_i \cdot n_i$.

3а. Уравнение Гиббса – Дюгема:

$$-SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i = 0; \quad \sum n_i d\mu_i = 0 \text{ при } P \text{ и } T = \text{const.}$$

3б. Уравнение Гиббса – Дюгема:

$$\left(\frac{dZ}{dT}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{dZ}{dp}\right)_{T,n} dp - \sum n_i d\bar{Z}_i = 0.$$

4. Химический потенциал: $\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,p,n_j}$, $\mu = \frac{G}{n}$ для индиви-

дуального вещества:

$$\text{а. } \left(\frac{d\mu_i}{dT}\right) = -\left(\frac{dS}{dn_i}\right)_{T,p,n_j} = -\bar{S}_i; \quad \left(\frac{d\mu_i}{dp}\right) = \left(\frac{dV}{dn_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{V}_i.$$

б. Для идеального газа:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0 = 1} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^0 = 1} + RT \ln x_i.$$

в. Для реального газа: $\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ = 1}$.

г. Для идеального конденсированного раствора:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i,$$

д. Для реального конденсированного раствора

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i.$$

5. Закон Рауля (для растворителя): $P_i = P_i^\circ x_i$; для бинарного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество:

$$\frac{P_i^\circ - P_i}{P_i^\circ} = 1 - x_1 = x_2.$$

6. Закон Генри (для растворенного вещества): $p_2 = Kx_2$.

7. Понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta H_{\text{кр}}} = \frac{RT_0^2 m_2}{1000 \Delta H_{\text{кр}} (\text{Дж/г})} = \frac{RT_0^2 M}{1000 \Delta H_{\text{кр}} (\text{Дж/моль})}.$$

8. Повышение температуры кипения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{RT_0^2 m_2}{1000 \Delta H_{\text{исп}} (\text{Дж/г})} = \frac{RT_0^2 M}{1000 \Delta H_{\text{исп}} (\text{Дж/моль})}.$$

9. Осмотическое давление: $\pi = -\frac{RT}{V} \ln a_1 = \frac{RT}{V} x_2 = cRT$ (при

$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ молярная концентрация выражается в моль/м³).

10. Первый закон Коновалова: если $x^{\text{II}} > x^{\text{I}}$, то $(dp/dx^{\text{I}})_T > 0$; $x^{\text{II}} < x^{\text{I}}$, то $(dp/dx^{\text{I}})_T < 0$.

11. Второй закон Коновалова: если $x^{\text{II}} = x^{\text{I}}$, то $(dp/dx^{\text{I}})_T = 0$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Попова А.А., Попова Т.Б.* Физическая химия : учеб. пособие. М. : Лань, 2015. 496 с.
2. *Касаткина И.В., Прохорова Т.М., Федоренко Е.В.* Физическая химия : учебное пособие. М. : РИОР, 2013. 256 с.
3. *Коган В.А., Луков В.В.* Физическая химия. Ростов : Изд-во Ростов. ун-та, 2011. 254 с.
4. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 408 с.
5. *Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др.* Физическая химия. Т. 1. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 584 с.
6. *Бирон Е.В.* О взаимодействии веществ в растворе. М. : Книга по требованию, 2012. 18 с.
7. *Вальден П.И.* Теория растворов в их исторической последовательности. М. : Книга по требованию. 2012. 202 с.
8. *Беляев А.П.* Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учебное пособие. М. : ГЭОТАР-Медия. 2015. 112 с.
9. *Еремин В.В. и др.* Основы физической химии : учеб. пособие в 2 ч. О-75 Теория и задачи. 2-е изд., перераб. и доп. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. 493 с.
10. *Магаев О.В., Шляева Л.П., Мусич. П.Г.* Практические работы по физической химии. Термодимические измерения: учеб.-метод. пособие. Томск : Иван Федоров, 2015. 35 с.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 3 |
| Список обозначений | 5 |
| 1. Способы выражения концентрации раствора | 6 |
| 2. Парциальные молярные величины | 11 |
| 3. Идеальные растворы | 28 |
| 3.1. Закон Рауля..... | 29 |
| 3.2. Температура кипения и замерзания идеального раствора..... | 32 |
| 3.3. Осмотическое давление | 37 |
| 4. Равновесие пар – жидкий раствор в бинарных системах | 51 |
| 4.1. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей | 51 |
| 4.2. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с несмешивающимися жидкостями | 58 |
| 5. Равновесие пар – жидкий раствор в бинарных системах | 81 |
| 6. Неидеальные растворы | 91 |
| 6.1. Активность и коэффициент активности растворов неэлектролитов..... | 91 |
| 6.2. Методы определения активности и коэффициентов активности..... | 93 |
| 7. Индивидуальные задания | 105 |
| 8. Лабораторные работы | 140 |
| Лабораторная работа № 1..... | 140 |
| Лабораторная работа № 2..... | 144 |
| Лабораторная работа № 3..... | 150 |
| Приложения | 155 |
| Приложение 1 | 155 |
| Приложение 2 | 163 |
| Приложение 3 | 163 |
| Приложение 4..... | 164 |
| Приложение 5 | 164 |
| Библиографический список | 166 |

Учебное издание

**Любовь Павловна Шияева, Наталья Николаевна Судакова,
Валентина Николаевна Белоусова, Ирина Александровна Курзина**

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Учебное пособие

Редактор Н.А. Афанасьева
Компьютерная верстка А.И. Лелююр
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 26.10.2015 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 9,7.

Тираж 100 экз. Заказ № 1209.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28
Сайт: <http://publish.tsu.ru>
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978–5–94621–513–8



9 785946 215138