

**В. Н. БЕЛОУСОВА, Н. И. ПЕТРОВА,
Н. Н. СУДАКОВА, Л. П. ШИЛЯЕВА**

**ТЕРМОДИНАМИКА
РАСТВОРОВ
НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

- 99 -

00055917 Krtc...
absorption of h...
large tokamak p...
23 c. - (Ber./In...
c. 19-21. (R/803...
Aachen, 1985. -
10010033, 2001350...
00055918 Krtb...
Aachen, 1985. -
10010033, 2001350...
00055919 Krt...
Garten. - Be...
(Tourist-Führ...
174. - 19017073...
00055920 Krt...
zm. I uzupel...
Bdgnorp. a ko...
0036-9 - 23213507.
K.H. Plewe K. Baukonstruktionen -
Berlin: Bauwesen, 1986. - 368
multituberculates. - Cambridge, Mass.:
Jenkins F.A. The postcranial skeleton
c. - Bdgnorp.: c.189-194.(Q/1608 N
11107.
-Els P. Ein Mehrzeilverfahren zur
chtlinearen Steuerungsproblemen:Diss.
nung optimaler Feedback-Steuerungen
c. - Bdgnorp.: c.189-194.(Q/1608 N
11107.
0434-0760)... - 1. Sekcja I. Podstawy
w konue crateh. - Z. 74). -
1984 - (Zest. nauk./Politech. Siaska...
ubnik k. Porabki, 10. X.-12.X. 1984. -
0036-9 - 23213507.
matyzacl dyskretnych procesow
dyskretnych procesow
matyzacl dyskretnych procesow
dyskretnych procesow
matyzacl dyskretnych procesow
dyskretnych procesow

ТОМСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.В.КУЙБЫШЕВА

В.Н.Белоусова, Н.И.Петрова, Н.Н.Судакова, Л.П.Шляева

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Учебное пособие

Под редакцией кандидата химических наук
Т.С.Минаковой

ЛФ 588.9-1



Издательство Томского университета

Томск - 1988

УДК 541.1

Белоусова В.Н., Петрова Н.И., Судакова Н.Н., Шилиева Л.П.

Термодинамика растворов неэлектролитов: Учебное пособие.
Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988. - 120 с. 25 к. 500 экз.
1805000000.

В пособии рассматриваются вопросы расчета парциальных молярных величин, активностей и коэффициентов активностей, составы равновесных фаз при различных температурах и давлениях, коэффициентов распределения, молекулярных масс, понижения и повышения температуры кипения и замерзания растворов.

Каждый раздел имеет теоретическое введение, задачи для решения в аудитории, примеры решения наиболее типичных задач и индивидуальные задания по всем разделам, призванные активизировать самостоятельную работу студентов по курсу физической химии.

При составлении книги был привлечен и переработан материал ряда пособий советских и зарубежных авторов, кроме того, в нем содержатся оригинальные задачи, составленные на основании экспериментального материала.

Для студентов химических специальностей университетов и слушателей ФПК.

Рецензент-кандидат химических наук Е.Н. Гудымович

Б 1805000000 65 - 88
Г77(012)-88

(С) Издательство Томского университета, 1988

Глава I. 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, или концентрация. Концентрация раствора может быть выражена различными способами.

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

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где n_i - количество молей i -го компонента.

2. Массовая доля (g_i) или массовое содержание данного компонента, выраженное в процентах,

$$g_i = \frac{m_i}{\sum m} \cdot 100. \quad (1.2)$$

3. Молярность (C_x) - количество i -го компонента в молях в 1 л раствора

$$C_x = \frac{n}{V} = \frac{m}{V \cdot M}. \quad (1.3)$$

Раствор, содержащий один моль эквивалентов в 1 л раствора, называется "нормальным". Единицей измерения концентрации нормального раствора является моль/л (моль/м³). Отношение молярной концентрации к нормальной концентрации данного раствора называется "фактором эквивалентности" f . Использовать термин "нормальный раствор" имеет смысл, когда фактор эквивалентности меньше единицы.

4. Моляльность (m_i) - количество i -го компонента в молях в 1000 г растворителя

$$m_i = n_i \cdot 1000/M, \quad (1.4)$$

где M - масса растворителя.

Пример I

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

Решение. I. Расчет молярности.

$$C = \frac{1000 \rho \cdot g_2}{M_2 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1,668 \cdot 50}{180 \cdot 100} = 4,693 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

2. Расчет моляльности.

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

3. Расчет концентрации в мольных долях.

$$X_2 = \frac{g_2 / M_2}{g_2 / M_2 + \frac{100 - g_2}{M_1}} = \frac{50 / 180}{50 / 180 + \frac{100 - 50}{18}} = 0,1.$$

4. Расчет нормальности.

$$N = \frac{1000 \rho \cdot g_2}{\Xi_2 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1,668 \cdot 50}{180 \cdot 100} = 5,55 \frac{\text{норм}}{\text{л}}$$

Задачи

- При 293 К плотность 30 % водного раствора CaCl_2 1,282 г/мл. Пересчитать указанную концентрацию этого раствора на молярную, моляльную концентрацию, концентрацию в мольных долях и нормальную.
- В $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора бромид натрия содержится 0,3219 кг NaBr . Плотность раствора при 293 К равна 1238,2 кг/м³. Выразить концентрацию 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 %).
- Плотность 60 %-ного раствора ортофосфорной кислоты при 293 К равна 1426 кг/м³. Определить количество молей H_3PO_4 : а) в 1 л раствора, б) на 1000 г растворителя. Чему равна молярная доля кислоты в растворе?
- При 293 К плотность $1,185 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3$ водного раствора хлорида алюминия равна 1129 кг/м³. Выразить концентрацию этого раствора в массовых долях (в %); в молях соли на 1 кг воды; в мольных долях.

5. Концентрация водного раствора хлорида меди (II) составляет $1,86$ моль/кг, плотность которого при 293 K $1,205 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Пересчитать концентрацию этого раствора через массовые доли (в %), молярность и молярные доли.
6. Молярная доля соляной кислоты в водном растворе составляет $0,05$. При 293 K плотность этого раствора равна $1,05 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Выразить концентрацию через массовые доли (в %), молярность и моляльность.
7. Вычислить молярную долю HCl в одномолярном растворе HCl .
8. Концентрация водного раствора нитрата меди (II) $1,33$ моль/1000г, плотность его при 293 K равна $1,189 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Выразить концентрацию через массовые доли (в %), молярность, молярные доли и нормальность.
9. Молярная доля хлорида алюминия в водном растворе составляет $0,083$. При 293 K плотность этого раствора $1,341 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Выразить концентрацию раствора через массовые доли (в %), молярность, моляльность, нормальность.
10. При 288 K 20% раствор серной кислоты имеет плотность $1,145 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Пересчитать концентрацию этого раствора на молярную, нормальную, моляльную и концентрацию в молярных долях.
11. Плотность 30% водного раствора сульфата алюминия при 292 K равна $1,226 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Выразить концентрацию этого раствора через молярность, моляльность, молярные доли и нормальность.

Глава 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 X по числу молей n_i этого компонента при постоянных P , T и числах молей остальных компонентов ($n_j, j \neq i$)

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

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 - 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

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

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 быть отрицательной величиной. Например, при добавлении 1 моля $MgSO_4$ к большому объему воды общий объем уменьшается на 1,4 см³. Согласно определению это означает, что парциальный молярный объем $MgSO_4$ в чистой воде равен - 1,4 см³/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,

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

Но 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

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

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

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 $y = H - TS$ взять производную от изобарного потенциала по числу молей n_i при постоянстве P, T, n_j , то получим

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

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i.$$

где μ_i - химический потенциал i - 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

$$\sum n_i d\bar{x}_i = 0 \quad (P, T = \text{const}), \quad X = \sum n_i \bar{X}_i; \quad (2.4)$$

для двухкомпонентного раствора

$$X_{\text{осн}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2. \quad (2.5)$$

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

Изменение парциальной молярной величины i - компонента определяется уравнением $\Delta \bar{X}_i = \bar{X}_i - X_i^0$, где $\Delta \bar{X}_i$ - изменение парциальной молярной величины i - компонента. Свойство одного моля раствора X_m связано с парциальными молярными величинами соотношением $X_m = N_1 \bar{X}_1 + N_2 \bar{X}_2$, где N_1 и N_2 - мольные доли.

Следует напомнить определение понятия "моль раствора". Модем раствора называется такое его количество, при котором число молей каждого компонента равно его мольной доле. Масса или средняя молекулярная масса моля раствора определяется

$$\bar{M} = \sum M_i X_i.$$

Свойство раствора называется аддитивным, если оно связано с составом раствора соотношением $g_m = X_1 \bar{g}_1 + X_2 \bar{g}_2$, (2.6)

где \bar{g}_1 и \bar{g}_2 - свойства одного моля чистых компонентов.

Для расчетов в двухкомпонентных системах (особенно в разбавленных растворах) применяются так называемые кажущиеся мольные свойства. Если g - экстенсивное свойство раствора, содержащего n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества, а g_1^0 - молярное свойство чистого растворителя, то кажущееся свойство φ_2 будет определяться по формуле:

$$\varphi_2 = \frac{g_m - n_1 g_1^0}{n_2}. \quad (2.7)$$

Экстенсивные свойства для двухкомпонентного разбавленного раствора могут быть определены по уравнению

$$g_{обм} = n_1 g_1^0 + n_2 \varphi_2. \quad (2.8)$$

Методы определения парциальных молярных величин

Методы определения парциальных молярных величин делятся на аналитические и графические.

Аналитический метод. Если известна зависимость $g_{обм} = f(n_i)$, то g_i определяют дифференцированием $g_{обм}$ от n_i и, подставляя соответствующие значения n_i в полученное уравнение, вычисляют парциальную молярную величину i -го компонента для раствора данного состава. (См. пример 2).

Графический метод имеет две разновидности.

1. Если известны свойства раствора (например, объемы, содержащие в одинаковом количестве растворителя различные количества растворенного вещества), то строят кривую $g_{обм}$ от n_2 , тангенс угла наклона касательной которой будет соответствовать парциальной молярной величине растворенного вещества.

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).

Пусть g - некоторое термодинамическое свойство бинарного раствора; n_1, n_2 - числа молей компонентов; $X_1 = \frac{n_1}{n}$, $X_2 = \frac{n_2}{n}$ - молярные доли; \bar{g}_1 и \bar{g}_2 - парциальные молярные свойства. Определим молярное свойство как $g_m = \frac{g}{n}$.

Тогда

$$\bar{g}_1 = \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial n \cdot g_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} = g_m + n \left(\frac{\partial g_m}{\partial n_1} \right)_{n_2}.$$

Можно считать, что g_m является сложной функцией от X_2 (молярной доли второго компонента), а X_2 в свою очередь зависит от n_1 и n_2 : $g_m = \varphi[X_2(n_1, n_2)]$, тогда по правилам дифференцирования сложной функции многих аргументов находим

$$\left(\frac{\partial g_m}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{d g_m}{d x_2} \cdot \frac{\partial g_2}{\partial n_1} = \frac{d g_m}{d x_2} \cdot \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) = \frac{d g_m}{d x_2} \cdot \frac{\frac{\partial n_2}{\partial n_1} (n_1 + n_2) - n_2}{(n_1 + n_2)^2} =$$

$$= \frac{d g_m}{d x_2} \cdot \frac{\frac{\partial n_2}{\partial n_1} (n_1 + n_2) - \frac{\partial (n_1 + n_2)}{\partial n_1} \cdot n_2}{(n_1 + n_2)^2} = - \frac{d g_m}{d x_2} \cdot \frac{n_2}{n_1},$$

поэтому $\bar{g} = g_m + n \left(-\frac{n_2}{n^2}\right) \frac{d g_m}{d x_2}$, $g_m = \bar{g}_1 + \left(\frac{d g_m}{d x_2}\right) x_2$. (2.9)

Это дифференциальное уравнение первого порядка, решение его имеет общий вид $g_m = f(x_2)$. При фиксированном x_2 уравнение (2.9) представляет собой прямую линию с наклоном $\frac{d g_m}{d x_2}$ и отрезком \bar{g}_1 , отсекаемым от оси ординат, касательную к кривой $g_m = f(x_2)$ (рис. 2.1). Поэтому строим зависимость g_m от x_2 из опытных данных и при выбранном x_2 проводим касательную к экспериментальной кривой. Отрезок, отсекаемый по оси ординат при $x_2 = 0$, будет \bar{g}_1 . Если провести все рассуждения для

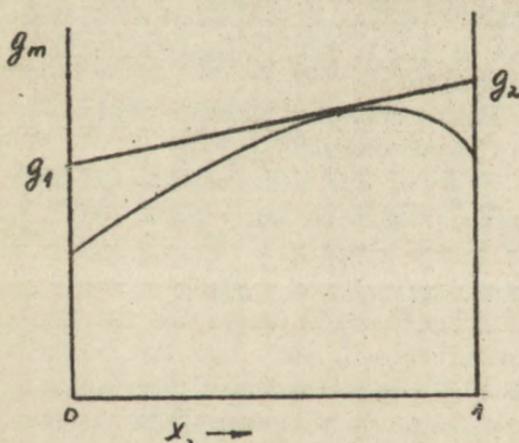


Рис. 2.1

$g_m = f(x_1)$, то те же аргументы покажут, что отрезок, отсекаемый по оси $x_2 = 1$, даст \bar{g}_2 при выбранном составе.

Пример I

Рассчитать плотность 20 % (по массе) раствора метанола в воде, если парциальные молярные объемы спирта и воды равны $37,8 \text{ см}^3$ и 18 см^3 .

Решение.

Для решения воспользуемся уравнениями

$$V_{\text{обш}} = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2, \quad n = \frac{m}{M}, \quad n_1 = \frac{20}{32}, \quad n_2 = \frac{80}{18}$$

100 г данного раствора имеют общий объем

$$V = 37,8 \cdot 20/32 + 18,0 \cdot 80/18 = 103,6 \text{ (см}^3\text{)}, \text{ тогда}$$

$$\text{плотность раствора } \rho = \frac{100}{103,6 \text{ см}^3} = 0,965 \text{ г/см}^3.$$

Пример 2

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

$$V_{\text{обш}} = 55,55 V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4 m + 2,5 m^2 - 1,2 m^3,$$

где m — молярная концентрация растворенного вещества. Определить парциальный и кажущийся молярные объемы 0,5 м раствора хлорида натрия; $V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 18 \text{ (см}^3\text{)}$.

Решение. В данном случае известна зависимость общего свойства раствора от его концентраций, тогда, продифференцировав исходное уравнение по m , получим уравнение для парциального молярного объема NaCl

$$\frac{\partial V_{\text{обш}}}{\partial m} = \bar{V}_2 = 16,4 + 5m - 3,6m^2, \quad m = 0,5 \quad \bar{V}_2 = 18 \text{ (см}^3\text{)}$$

Для определения кажущегося молярного объема воспользуемся уравнением

$$\varphi_2 = \frac{V_{\text{обш}} - n_1 V_1^0}{m}$$

Из уравнения условия задачи вычисляем $V_{\text{обш}} = 1008,67 \text{ см}^3$

$$\text{и находим } \varphi_2 = \frac{1008,67 - 55,55 \cdot 18}{0,5} = 17,35.$$

Пример 3

Зависимость давления насыщенного пара (Па) от температуры чистого магния и магния над раствором $\text{Mg} - \text{Ni}$ с концентрацией никеля 23,6 мас. % описывается уравнениями

$$\lg p^0 = -\frac{6560}{T} + 9,723, \quad \lg p = -\frac{6610}{T} + 9,599.$$

Рассчитать парциальную молярную энтропию растворения магния.

Решение.

Известно, что $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} (a)$; дифференцируя это равенство по температуре при постоянном давлении и составе раствора, имеем

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} (b), \quad \text{где } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S (b),$$

а $\frac{\partial S}{\partial n_i} = \bar{S}_i$ — парциальная молярная энтропия компонента в растворе. Следовательно, $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\bar{S}_i (a)$.

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

получаем $\Delta S_i = \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} (g)$, $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0$ — относительный химический потенциал компонента в растворе. Известно, что

$\Delta \mu_i = RT \ln P_i - RT \ln P_i^0 (e)$. Подставляем (e) и (g) и дифференцируем, после чего имеем

$$\Delta \bar{S}_i = -R \ln P_i + R \ln P_i^0 - RT \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} + RT \frac{\partial \ln P_i^0}{\partial T} (ж).$$

Подставляем в последнее уравнение $\ln P^0$ и $\ln P$,

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

Пример 4

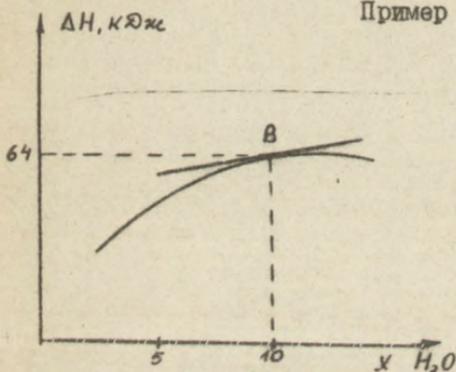


Рис. 2.2

На рис. 2.2 представлена зависимость интегральной теплоты растворения I моля серной кислоты (I) в воде (2) от числа молей воды при 291 К, при $X_{H_2O} = 10$ тангенс угла наклона касательной к кривой в точке B равен $804 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$. Определить парциальную молярную теплоту растворения кислоты в растворе, содержащем I моль кислоты в 10 молях 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. У нас

$$\Delta H = -804 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad \text{при} \quad n_{H_2O} = 10.$$

Тогда парциальная молярная энтальпия растворения H_2SO_4 определяется из уравнения $\Delta H_{\text{общ}} = \Delta \bar{H}_1 n_1 + \Delta \bar{H}_2 n_2$ и будет равна

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

ЗАДАЧИ

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

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

Определить парциальную молярную теплоту растворения кремния в растворе, содержащем 25 ат. %.

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

$$\bar{\Delta H}_{Fe} = -2095 N_{Ni}^2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$\bar{\Delta S}_{Fe} = -R \ln N_{Fe} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Вывести уравнение зависимости химического потенциала железа от состава раствора.

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

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

где m - моль/кг; V - объем раствора, образованного из 1 кг воды.

Найти парциальный молярный объем компонентов при $m = 0,1$ моль/кг.

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 ?

5. Рассчитать объем смеси, полученный из 30 см³ этанола ($\rho = 0,785 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$)

и 70 см³ воды, если парциальные молярные объемы воды и этанола в

этом случае равны соответственно $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $52,6 \text{ см}^3/\text{моль}$.

6. Сколько молей этанола и воды нужно взять, чтобы получить 100 мл смеси этих компонентов при молярном составе 0, 12, 8, 88. Парциальные молярные объемы равны соответственно $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $52,6 \text{ см}^3/\text{моль}$.

7. В какой пропорции нужно взять этанола и воды, чтобы образовалось 100 мл смеси, содержащей 50% этанола по массе? Парциальные молярные объемы этанола и воды в этом случае равны $55,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $17,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Какое изменение объема происходит при добавлении 1 см^3 этанола к 100 см^3 50% по массе смеси этанол-вода?

8. Раствор, содержащий 40 мас.% метанола в воде, имеет плотность $0,934 \text{ г/см}^3$ при 293 К. Парциальный молярный объем воды в растворе этого состава равен $17,5 \text{ см}^3$. Рассчитать парциальный молярный объем спирта.

9. Рассчитать изменение парциальной молярной энтальпии уксусной кислоты, если при смешивании 79,4 г ее с 20,6 г воды выделяется 805,00 Дж тепла. Изменение парциальной молярной энтальпии воды в этом растворе составляет $-133,9 \text{ Дж/моль}$.

10. Определить изменение парциальной молярной энтальпии ацетона, если при смешивании 83,3 г изопропилового спирта с 16,7 г ацетона при 20°C выделяется $-1443,5 \text{ Дж}$. При добавлении 1 моль изопропилового спирта к большему объему раствора этого состава выделяется $-83,68 \text{ Дж}$. Сколько теплоты выделится при добавлении 10 г ацетона к большему объему раствора этого состава?

11. В системе таллий (I) -ртуть(II) изменения парциальных молярных величин компонентов при 298 К для раствора с молярной долей ртути 0,55 следующие:

$$\bar{\Delta}G_1 = -163,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \quad \bar{\Delta}G_2 = -2130 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \quad \bar{\Delta}S_1 = 3,48 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \bar{\Delta}S_2 = 5,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Найти изменение энтальпии, энтропии и изобарного потенциала при образовании 1 кг раствора данной концентрации из чистых компонентов.

12. В системе таллий(I) -ртуть(II) изменение парциальных молярных энтальпий компонентов при 298 К для раствора с молярной долей таллия 0,45 равны: $\bar{\Delta}H_1 = 874 \text{ Дж/моль}$, $\bar{\Delta}H_2 = 521 \text{ Дж/моль}$.

13. Парциальные молярные энтропии и теплоты растворения компонентов в твердом растворе $Ni-Au$, содержащем 80 мол.% никеля, равны $\overline{\Delta H_{Ni}} = 2390$ Дж/моль, $\overline{\Delta S_{Ni}} = 2,86$ Дж/моль град., $\overline{\Delta H_{Au}} = 28150$ Дж/моль, $\overline{\Delta S_{Au}} = 28,30$ Дж/моль град. Определить изменение изобарного потенциала при образовании 1 моля раствора этого состава. Возможно ли образование раствора этого состава при 873 К ?

14. Найти изменение парциальной молярной энтропии сероуглерода при 293 К в смеси сероуглерод-хлороформ с содержанием 0,30 мол. доли сероуглерода, если парциальное давление паров сероуглерода над этим раствором 113,0 мм. рт.ст., а равновесное давление паров над чистым сероуглеродом 303 мм рт.ст. Изменение молярной энтропии сероуглерода при образовании раствора этого состава - 1046 Дж/моль.

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

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

$$\lg p^{\circ} = - \frac{16350}{T} + 12,805,$$

$$\lg p = - \frac{15250}{T} + 11,118.$$

Определить парциальную молярную энтропию растворения серебра.

17. 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 -103,3 Дж/моль. Найти парциальный молярный изобарный потенциал ртути в этом растворе.

18. Рассчитать теплоту растворения 1 моля H_2O в 3 молях воды, если парциальные молярные объемы этанола и воды равны 55,9 см³ и 17,6 см³ соответственно.

19. Рассчитать плотность 50% раствора этанола в воде, если парциальные молярные объемы этанола и воды равны $55,9 \text{ см}^3$ и $17,6 \text{ см}^3$ соответственно.

20. Найти интегральную теплоту растворения 1 моля H_2SO_4 в 10 молях воды, если парциальные теплоты растворения кислоты и воды равны соответственно - $55,960 \text{ Дж/моль}$ и - 804 Дж/моль .

21. Определить парциальный молярный объем азотнокислого аммония в воде, если объем раствора, содержащий 20 г NH_4NO_3 в 100 г раствора, равен $92,35 \text{ см}^3$, а объем растворителя в растворе $V^0 = 80,14 \text{ см}^3$.

22. Плотность водного раствора, содержащего 30 вес.% NH_3 при 288 К, составляет $0,895 \text{ г/см}^3$, а парциальный молярный объем воды равен $18,0 \text{ см}^3$. Рассчитать парциальный молярный объем аммиака в этом растворе.

23. Зависимость химического потенциала компонента А в растворе А-В от состава выражается уравнением

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln N_A + c N_B^2.$$

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

24. Плотность водных растворов метанола при 293 К такова:

С мас. %	0	20	40	60	80	90	100
ρ	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Вычислить с помощью метода отрезков парциальные молярные объемы для указанных концентраций.

25. На рис. 2.3 представлена зависимость теплоты образования растворов Au-Sn от состава при 873К.

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

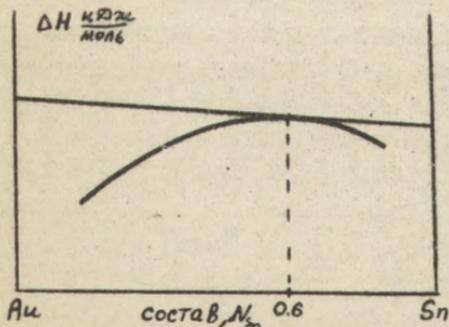


Рис 2.3

Глава 3. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

В теории растворов рассматриваются два основных класса: идеальные и неидеальные реальные растворы. Идеальные растворы подразделяются на бесконечно разбавленные, в которых мольные доли всех растворенных веществ близки к нулю, и совершенные растворы, 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 А-А и В-В и разнородными молекулами 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, $\Delta H = 0$, т.е. теплота не поглощается и не выделяется при образовании раствора.

3. $\Delta S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ - изменение энтропии при смешении компонентов такое же, как при смешении газов.

Химический потенциал компонента в идеальном растворе можно представить в виде

$$\mu_{i \text{ в р.}}(T, p, X) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln X_i, \quad (3.2)$$

где μ_i^0 - химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии;

X_i - мольная доля i -го компонента.

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 выделяются



ляют 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 (3.2), 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 $\mu_{ж} = \mu_{пар}$, 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^0

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i. \quad (3.3)$$

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).

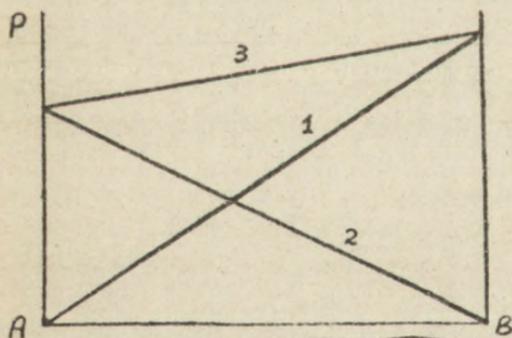


Рис. 3.1

Уравнение (3.3) можно записать в иной форме

$$(P_1^{\circ} - P_1) / P_1^{\circ} = \chi_2, \quad (3.4) \quad \frac{P_1^{\circ} - P_1}{P_1^{\circ}}$$

т.е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества. 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

$$f_1 = f_1^{\circ} \chi_1 \quad (3.5) \quad \text{и} \quad (f_1^{\circ} - f_1) / f_1^{\circ} = \chi_2. \quad (3.6)$$

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, т.к. 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),

$$P_2 = K \chi_2 \quad - \text{закон Генри,} \quad (3.7)$$

где χ_2 - молярная доля растворенного вещества;
 K - коэффициент Генри.

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 P и χ .

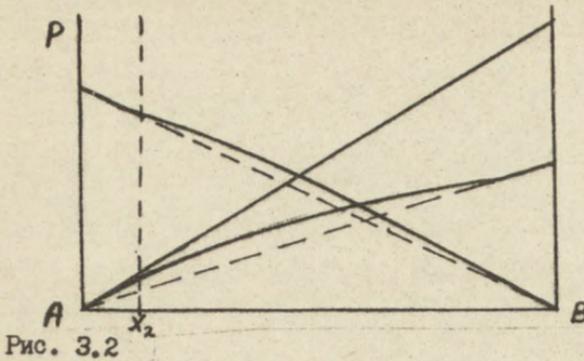


Рис. 3.2

3.2. Температура кипения и замерзания идеального раствора

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. В обычных условиях это $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм.}$ Если один из компонентов раствора нелетуч, то мольная 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

$$\Delta T = K_3 \cdot X_2 \quad (3.8)$$

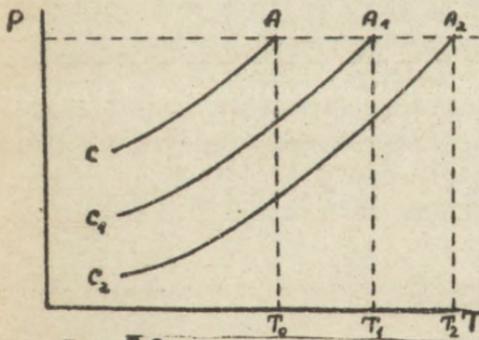


Рис. 3.3

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_1' и X_2'' , при этом $X_2'' > X_1'$. Точки T_0, T_1, T_2 - температуры кипения чистого растворителя и растворов с концентрациями

X_2' и X_2'' соответственно. Используя уравнение Шредера

$$\lg X_1^{\text{ж}} = - \frac{\Delta H_{01} (T_{01} - T)}{R T_{01} \cdot T}, \quad (3.9)$$

где X_1 - молярная доля растворителя;

ΔT_{01} , ΔH_{01} - температура кипения и энтальпия испарения чистого растворителя, можно показать, что повышение точки кипения равно

$$\Delta T = \frac{R T_{01}^2}{\Delta H_{01}} X_2. \quad (3.10)$$

Переходя к моляльной концентрации, имеем

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_{01}^2}{\Delta H_{01} \cdot 1000} m_2. \quad (3.11)$$

Обозначим $K_3 = R \cdot T_{01}^2 / \Delta H_{01} \cdot 1000$ и получим $\Delta T = K \cdot m_2$. (3.12)

Т.е. повышение температуры кипения раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного нелетучего вещества и не зависит от его природы.

K_3 - эбулиоскопическая постоянная, или молекулярное повышение температуры кипения.

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

$$\Delta T = \left(\frac{R T_0^2}{\Delta H_{01}} \right) \cdot X_2. \quad (3.13)$$

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). 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

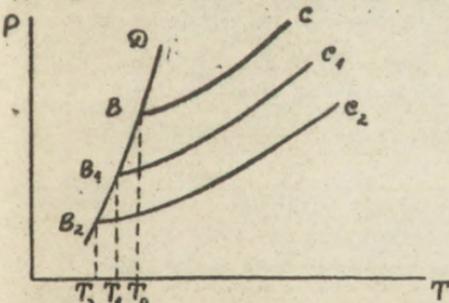


Рис. 3.4

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 ВС 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 ВС - давление пара чистого твердого растворителя, $X_2' < X_2''$.

Точки пересечения кривых ВС, B_1C_1 , B_2C_2 с кривой ДВ 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

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H} X_2 \quad (3.14)$$

Переходя к моляльной концентрации и обозначив $K_{кр} = \frac{RT_0^2}{\Delta H \cdot 1000}$, (3.15) получим $\Delta T = K_{кр} \cdot m_2$. (3.16)

Таким образом, понижение температуры замерзания раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы. Из (3.16) видно, что при $m_2 = 1$, $\Delta T = K_{кр}$ 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 раствора при концентрации, равной единице, а являются экстраполяционными постоянными, т.е. равны понижению температуры отвердевания идеально разбавленного раствора, пересчитанному на концентрацию, равную единице.

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

Моляльность растворенного вещества определяется следующим образом:

$$m = \frac{g \cdot 1000}{M_2 \cdot g} \quad (3.17)$$

где g - навеска растворенного вещества ;
 g - навески растворителя ;
 M - молекулярная масса растворенного вещества.
 Из уравнений (3.16) и (3.17) получаем

$$\Delta T = K_{\varphi} \frac{g \cdot 1000}{M \cdot g},$$

отсюда

$$M = K_{\varphi} \frac{g \cdot 1000}{\Delta T \cdot g}. \quad (3.18)$$

Аналогично можно получить

$$M = K_{\varepsilon} \frac{g \cdot 1000}{\Delta T \cdot g}. \quad (3.19)$$

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.

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

$$\pi = c R T,$$

где π - осмотическое давление ;

R - универсальная газовая постоянная ;

c - молярная концентрация растворенного вещества, моль/л.

Если выразим $c = \frac{g_2}{M_2 V}$,

то уравнение примет вид $\pi = \frac{g_2}{M_2 \cdot V} R T,$

где V - объем раствора.

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

$$p_i = i \cdot p_i^{\circ} \cdot x_i$$

или

$$\frac{p_i^{\circ} - p_i}{p_i^{\circ}} = \frac{i n_2}{n_1}$$

и

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T.$$

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:

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

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.

Решив уравнение $\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ относительно давления p , находим

$$p = \frac{p^\circ n_1}{n_1 + n_2}$$

Так как раствор 3%-ный, то, следовательно, он состоит из 3 кг анилина и 97 кг эфира, или

$$n_2 = \frac{3}{93} \quad \text{молей анилина и} \quad n_1 = \frac{97}{74}$$

молей эфира (93 и 74 молекулярные массы анилина и эфира). Подставив значение n_1, n_2 и p° , получаем:

$$p = \frac{5,90 \cdot 10^4 \cdot \frac{97}{74}}{\frac{97}{74} + \frac{3}{93,06}} = 5,75 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

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 молекулярную массу камфоры, если температура затвердевания чистого бензола 278,7 К.

Решение.

В уравнение

$$M_2 = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T \cdot g_1}$$

подставляем значения $g_1, g_2, \Delta T, \Delta T = 278,8 - 278,454 = 0,246$
и определяем молекулярную массу камфоры

$$M_2 = \frac{5,12 \cdot 0,3363 \cdot 1000}{0,246 \cdot 45,825} = 152,74.$$

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 $\pi = 0,8718 \cdot RT \cdot 10^{-3}$; раствора

$$\text{NaCl} \quad \pi_2 = \frac{29,232 \cdot 10^{-3}}{58,5} RT \cdot i;$$

так как эти растворы имеют одинаковое осмотическое давление, то

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

Для хлорида натрия

$$\text{Следовательно,} \quad i = 1 + \alpha.$$

$$\alpha = \frac{0,8718 \cdot 58,5}{29,232} - 1 = 0,742,$$

или 74,2%.

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 $K_b = 0,512$.

Решение.

I/ Из закона Рауля $(p_0 - p)/p_0 = i \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ пренебрегаем значением $i n_2$ в знаменателе, находим изотонически коэффициент

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

$$2/ \Delta T = \frac{i K g_2 1000}{g_1 \cdot M} = \frac{1,78 \cdot 0,512 \cdot 20 \cdot 1000}{80 \cdot 63} = 3,61.$$

$$T_3 = 376,81 \text{ К.}$$

Пример 5

Определить температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над 0,08 молярным раствором хлоруксусной кислоты при 298,2 К, если он диссоциирует на 13%. Давление паров воды при 298,2 К равно $31,667 \cdot 10^2$ Па. Эбуллиоскопическая постоянная воды - 0,512.

Решение.

1/ Найдем массу растворенного вещества в 100 г 0,08 М раствора.

$$\text{Из уравнения (12) } g_2 = \frac{0,08 \cdot 94,5 \cdot 100}{1000 \cdot 1} = 0,756 \text{ г.}$$

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

$$i = 1 + 0,13 = 1,13.$$

3/ Определим температуру замерзания раствора

$$\Delta T = i K m = 1,13 \cdot 1,86 \cdot 0,08 = 0,168,$$

значит, $T_3 = 273,2 - 0,168 = 273,032 \text{ К.}$

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

$$T_{\text{кип}} = 373,2 + 0,046 = 373,246 \text{ К.}$$

5/ Определим давление пара над раствором по уравнению

$$\frac{p_v - p}{p_0} = \frac{i n_2}{n_1 + i n_2} \approx \frac{i n_2}{n_1} = \frac{i g_2 M_1}{g_1 M_2}.$$

Отсюда найдем $P = \frac{31,667 \cdot 10^2 (99,244 \cdot 18 - 1,13 \cdot 0,756 \cdot 94,5)}{0,0756 \cdot 18}$

$$P = 31,56 \cdot 10^2 \text{ Па.}$$

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 определяем по уравнению

$$\pi = cRT = \frac{g_2}{M_2 V} RT, \quad (a)$$

В случае разбавленных растворов плотность раствора можно принять равной плотности чистого растворителя (ρ), а объем раствора - равный объему растворителя. Если масса растворителя g_1 , то $V = g_1/\rho$. Заменяв V в (a) через g_1/ρ , получим,

$$\pi = \frac{g_2 \rho}{M_2 g_1} RT \quad (a).$$

Затем, подставив значение $K_2 = \frac{RT_0^2 M_2}{\Delta H g_1 M_1}$ в уравнение

$$\Delta T = \frac{K g_2 1000}{M_2 g_1} = \frac{RT_0^2 \cdot g_2 M_2}{\Delta H \cdot g_1 \cdot M_1} \quad (b),$$

разделим уравнение (a) на (b) и заменим $T = T_0$;

получим $\frac{\pi}{\Delta T} = \rho \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_0 \cdot M_1}$, откуда

$$\pi = \rho \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_0 \cdot M_1} = \frac{987 \cdot 2263,8 \cdot 10^3 \cdot 0,12}{373,15 \cdot 18} = 7,186 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

ЗАДАЧИ

1. Давление пара воды при 313,15 К равно $7,374 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Вычислить при той же температуре давление пара раствора, содержащего $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ глицерина на $360 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ воды.
2. Давление пара эфира при 293,15 К равно $5,892 \cdot 10^4 \text{ Па}$, а давление пара раствора, содержащего $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ бензойной кислоты в $50 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ эфира, $5,479 \cdot 10^4 \text{ Па}$, при той же температуре. Найти молекулярную массу бензойной кислоты в эфире и вычислить относительную ошибку опыта (в процентах) по сравнению с табличной величиной.

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

4. Какова должна быть концентрация, выраженная в массовых процентах водного раствора глицерина, чтобы давление пара этого раствора было равно давлению пара раствора, содержащего $8,49 \times 10^{-3}$ кг нитрата натрия в 1 кг воды? Кажущаяся степень диссоциации нитрата натрия в указанном растворе равна 64,9%.

5. Давление пара ртути над амальгамой, содержащей $1,142 \cdot 10^{-3}$ кг 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.

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.

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

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 $8,11 \cdot 10^{-3}$ кг 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. Температура отвердевания чистого бензола 278,65 К, а раствора, содержащего $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры в $30,55 \cdot 10^{-3}$ кг бензола, - 278,404 К. Криоскопическая постоянная для бензола $5,12^{\circ}$. Определить молекулярную массу камфоры.

10. Вычислить массу глицерина, которую нужно прибавить в $100 \cdot 10^{-3}$ кг воды, чтобы раствор не замерзал до 268,15 К.

11. Какова концентрация в массовых процентах водного раствора сахара, если он замерзает при 272,15 К. Криоскопическая констан-

та для воды равна $1,86^\circ$.

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 $272,7646$ К. Найти коэффициент Вант-Гоффа. Криоскопическая постоянная воды $1,86^\circ$.

13. Раствор, содержащий $0,065$ моль нитрата цинка в $1 \cdot 10^{-3}$ м³ воды, замерзает при $272,896$ К. Считая, что раствор занимает объем, также равный $1 \cdot 10^{-3}$ м³, вычислить кажущуюся концентрацию ионов цинка в растворе. Криоскопическая постоянная для воды равна $1,86^\circ$.

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.

15. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего $7,308 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида натрия на $250 \cdot 10^{-3}$ кг воды, если при $291,15$ К осмотическое давление этого раствора равно $21,07 \times 10^5$ Па, плотность раствора принять равной 1 кг/м³. Теплота плавления равна $333,49 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг.

16. Температура кипения уксусной кислоты $391,15$ К, а раствора, содержащего $0,3027 \cdot 10^{-3}$ кг антрацена в $628,95 \cdot 10^{-3}$ кг уксусной кислоты, - $391,334$ К. Эбулиоскопическая константа для уксусной кислоты равна $3,1^\circ$. Определить молекулярную массу антрацена.

17. Найти температуру кипения раствора, содержащего $1,0525 \times 10^{-3}$ кг нафталина в $40,55 \cdot 10^{-3}$ кг хлороформа. Температура кипения чистого хлороформа $334,35$ К, а эбулиоскопическая константа для хлороформа $3,66^\circ$.

18. Если атмосферное давление таково, что чистая вода кипит при $372,755$ К, то при какой температуре будет кипеть раствор, содержащий $3,291 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида калия в $0,1$ кг воды? Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в указанном растворе 68% . Эбулиоскопическая константа для воды $0,512^\circ$.

19. Водный раствор нитрата натрия, содержащий $11,07 \cdot 10^{-3}$ кг в $0,1$ кг воды, кипит при $373,616$ К. Вычислить кажущуюся моле-

кулярную массу нитрата бария и кажущуюся степень диссоциации в растворе указанной концентрации. Эбулиоскопическая постоянная для воды $0,512^\circ$.

20. Температура кипения слабого раствора хлорида натрия в воде превышает точку кипения чистой воды на $0,074$. Вычислить отношение $\frac{\Delta p}{p}$ в процентах для этого раствора.

21. 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. Вычислить также его осмотическое давление при помощи законов идеального газового состояния.

$$\Delta H = 2259,7 \cdot 10^3 \text{ К Дж/кг} .$$

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

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

24. 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 .

25. 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 $1,228,15 \cdot 10^3$ Па . Плотность раствора принять равной 1 .

26. При $298,15$ К давление пар в воды $3,166 \cdot 10^3$ Па , а давление пара разбавленного раствора глицерина равно $3,167 \cdot 10^3$ Па . Вычислить осмотическое давление этого раствора при $310,15$ К .

Глава 4 . РАВНОВЕСИЕ ПАР - ЖИДКИЙ РАСТВОР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

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

а) Идеальные системы

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 применяются два типа диаграмм состояния:

- 1) диаграммы давления пара - состав ($T = \text{const}$),
 - 2) диаграммы температур кипения-состав ($P = \text{const}$).
- 1) $T = \text{const}$

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

$$P = P_1 + P_2 = x_1^{жс} P_1^o + (1 - x_1^{жс}) P_2^o, \quad (4.1)$$

где $x_1^{жс}, x_2^{жс}$ - молярные доли компонентов 1 и 2 в жидкости. После преобразования уравнения (4.1) получим

$$P = P_1^o + x_2^{жс} (P_2^o - P_1^o). \quad (4.2)$$

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

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

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

$$x_1^{пар} P = x_1^{жс} P_1^o, \quad (4.3)$$

$$x_2^{пар} P = x_2^{жс} P_2^o. \quad (4.4)$$

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

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

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

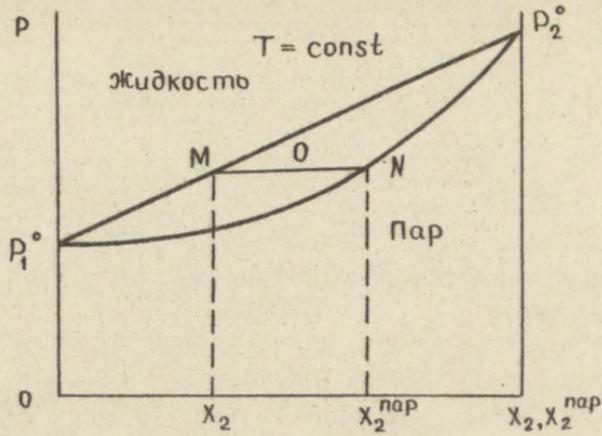


Рис. 4.1

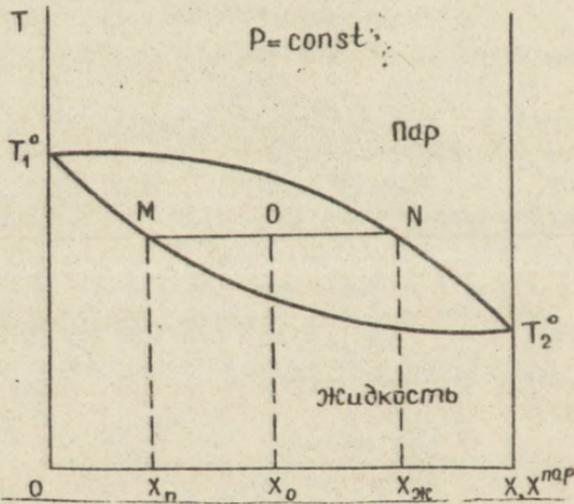


Рис. 4.2

$$P = p_1^0 + x_2^{ж} (p_2^0 - p_1^0)$$

- линия кипения,

а от состава пара

$$p = \frac{p_1^0 \cdot p_2^0}{p_1^0 + x_1^{ж} (p_2^0 - p_1^0)}$$

- линия конденсации.

Из этих уравнений видно, что в идеальном растворе зависимость общего давления пара от состава жидкости (линия кипения) является прямой (рис. 4.1, P^0 и P_2^0). В то же время зависимость общего давления пара от состава пара (линия конденсации) является гиперболой (рис. 4.2, P^0 , N и P_2^0).

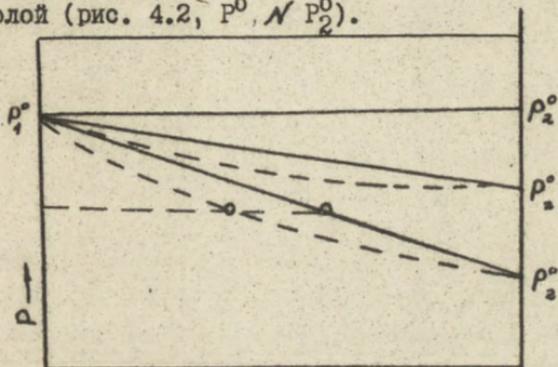


Рис. 4.3

Если чистые жидкости обладают одинаковыми давлениями пара ($P_1^0 = P_2^0$), обе кривые вырождаются в одну горизонтальную линию (рис. 4.3). 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 O , лежащую в этой области, и провести ноду MN , то точка N характеризует состав жидкости, а точка M - состав пара. Из приведенной диаграммы (рис. 4.1) видно, что пар обогащен более летучим компонентом (компонентом, который обладает большим давлением насыщенного пара при данной температуре) - I-й закон Гиббса-Коновалова.

Для изучения равновесия жидкость-пар применяют не только диаграммы, выражающие зависимость общего давления пара от состава при $T = const$, но и диаграммы температура кипения раствора-состав при $P = const$.

2) $P = \text{const}$

Рассмотрим систему при постоянном давлении. В этом случае в уравнении

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

необходимо учесть зависимость давления насыщенного пара от температуры. Если зависимость давления паров чистых компонентов 1 и 2 выражается в рассматриваемом интервале температур уравнениями Клайперона-Клаузиуса

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

где ΔH_i - теплота испарения;

A_i - константа,

то уравнение (4.1) принимает вид

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

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

$$x_1^{пар} = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1^{жс} P_1^{\circ}(T)}{P},$$

$$x_2^{пар} = \frac{P_2}{P} = \frac{x_2^{жс} P_2^{\circ}(T)}{P} \quad (4.8)$$

при любой температуре. Из уравнений (4.7) и (4.8) можно получить зависимость $T = (x^{жс}, x^{пар})$ при $P = \text{const}$. Аналитические уравнения, выражающие эти зависимости, довольно громоздки для идеальных систем. На рис. 4.2 представлена зависимость температур кипения для идеальной двойной системы.

б) Неидеальные растворы

В том случае, если хотя бы одно из условий идеальности (гл.3) 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), (4.4), (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 с незначительными отклонениями от закона Рауля справедлив первый закон Гиббса-Коновалова. Различием в составах пара и жидкости, из которых пар получен, пользуются для разделения смесей жидкостей методом перегонки. Смесей, представленные на рис. 4.4(I-III), методом фракционной перегонки можно практически полностью разделить на чистые компоненты.

При наличии значительных отклонений от закона Рауля на диаграммах давление пара - состав ($P = const$) и температура кипения - состав ($P = const$) появляются экстремальные точки. В экстремальных точках кривые жидкости и пара касаются одна другой, и состав жидкой и парообразной фаз одинаков (второй закон Гиббса-Коновалова). Смесей, отвечающие по составу экстремальным точкам, называются азеотропными или нераздельнокипящими. В растворах со значительным положительным отклонением от закона Рауля азеотропная смесь имеет самую низкую температуру кипения (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 значительными отклонениями от закона Рауля, но и у смесей, компоненты раствора которых имеют почти одинаковое давление пара ($P_1^0 = P_2^0$), т.е. имеют близкие температуры кипения. Поэтому незначительные отклонения от идеальности приводят к появлению экстремума, лежащего в нижней точке диаграммы.

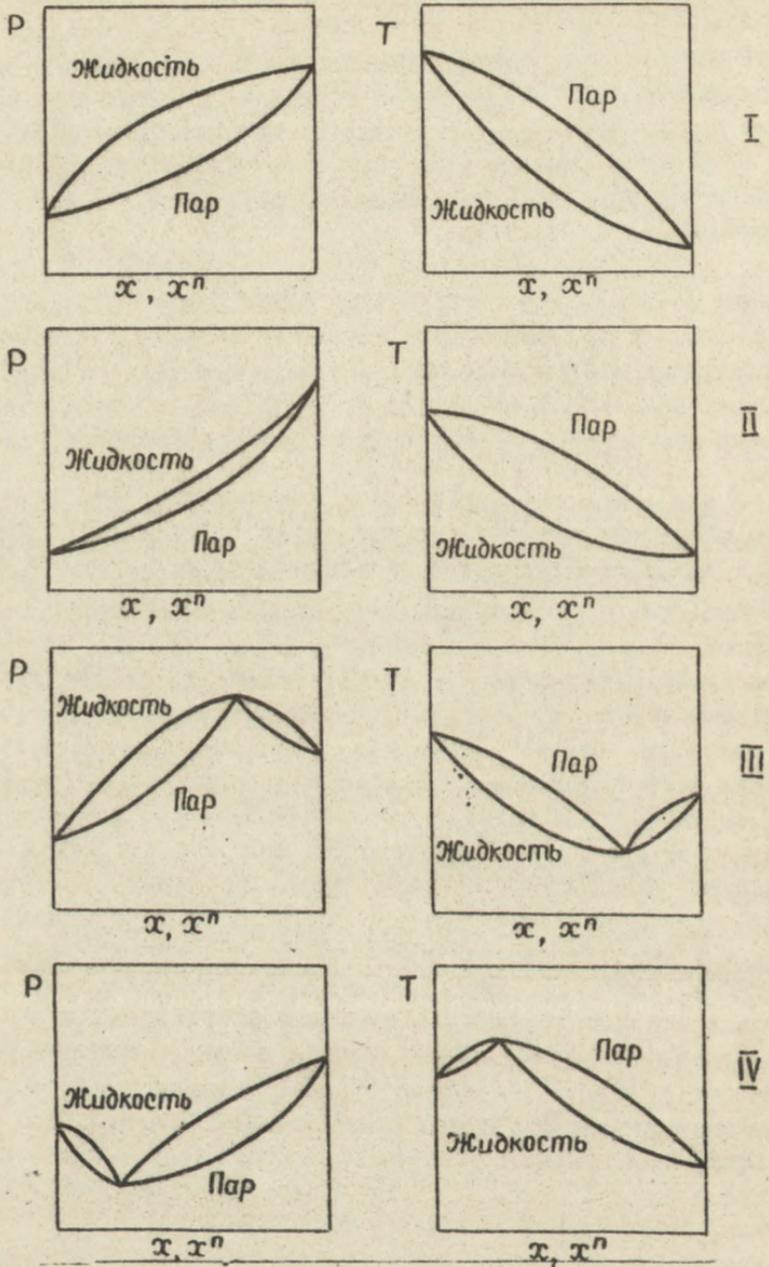


Рис. 4.4

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 помощью правила рычага. Фигуративная точка O распадается на две равновесные фазы: жидкую - фигуративная точка M и парообразную - N (рис. 4.1). Количества равновесных фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит линию MN фигуративная точка O . В зависимости от единиц, в которых выражается состав жидкого раствора и состав пара,

$$\frac{\text{масса жидкости, (моль)}}{\text{масса пара, (моль)}} = \frac{MO}{ON}$$

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° - давления 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, x_2 - молярные доли компонентов в паре;
 n_1, n_2 - количество молей компонентов в паре.

Малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура ее кипения, путем совместного 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 g_1/g_2 в конденсате определяются давлениями насыщенных паров P_1°, P_2° при данной температуре и молекулярными 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 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 I

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 $1,1504 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а бромбензола - $6,0365 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Определить:

1. Какого состава смесь кипит при 409,85 К под давлением $1,013 \times 10^5 \text{ Па}$.
2. Отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола в парах 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 (4.5)

$$P_{\text{общ}} = P_2^{\circ} + (P_1^{\circ} - P_2^{\circ}) X_1 (\text{м}).$$

$$1,013 \cdot 10^5 = 6,0385 \cdot 10^4 + (1,1504 \cdot 10^5 - 6,0385 \cdot 10^4) X_1 (\text{м}),$$

откуда

$$X_1 (\text{м}) = \frac{1,013 \cdot 10^5 - 6,0385 \cdot 10^4}{1,1504 \cdot 10^5 - 6,0385 \cdot 10^4} = 0,750.$$

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

2. а) Вычислим парциальное давление паров хлорбензола и бромбензола над смесью, состоящей из 1% (мол.) C_6H_5Cl и 99% C_6H_5Br .

Из уравнения находим

$$P_1 = X_1 P_1^{\circ}, \quad P_2 = X_2 P_2^{\circ} = P_2^{\circ} (1 - X_1),$$

$$P_1 = 0,01 \cdot 1,1504 \cdot 10^5,$$

$$P_2 = 6,0385 \cdot 10^4 \cdot 0,99.$$

Отношение числа молей C_6H_5Cl к числу молей C_6H_5Br в парах

$$\left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{пер}} = \frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} \left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{жид}}.$$

$$\left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{пер}} = \frac{0,01 \cdot 1,1504 \cdot 10^5}{0,99 \cdot 6,0385 \cdot 10^4} = 0,019.$$

б) Аналогично находим отношение при составе 99% (мол.) C_6H_5Cl и 1% (мол.) C_6H_5Br .

$$\left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{пер}} = \frac{0,99 \cdot 1,1504 \cdot 10^5}{0,01 \cdot 6,0385 \cdot 10^4} = \frac{113889,6}{603,85} = 188,6.$$

3. Из уравнения

$$\left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{пер}} = \frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} \left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{жид}},$$

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 числа молей компонента C_6H_5Cl к числу молей C_6H_5Br 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 $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. При этой температуре давление пара бензола $P_1^{\circ} = 7,1315 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и давление пара воды $P_2^{\circ} = 2,9992 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Решение.

Из уравнения (4.9)

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{P_1^{\circ} M_1}{P_2^{\circ} M_2} = \frac{7,1315 \cdot 10^4 \cdot 78}{2,9992 \cdot 10^4 \cdot 18} = \frac{10}{1},$$

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

Пример 3

На рис. 4,7 изображена диаграмма зависимости точки кипения водного раствора азотной кислоты от его состава, имеющей максимум. На этом же рисунке указаны и состав пара над смесью различного мольного 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 моль HNO_3 и 40 моль H_2O и б) из 30 моль HNO_3 и 20 моль воды.

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 .

- 4Г -

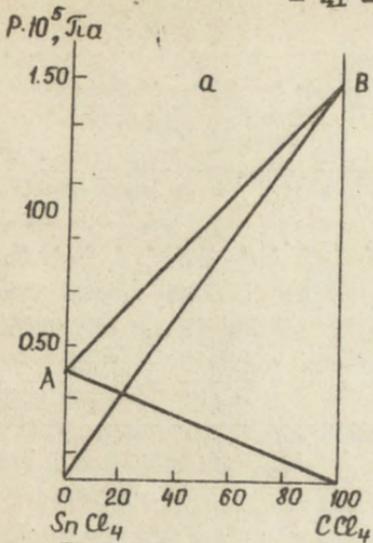


Рис. 4.5

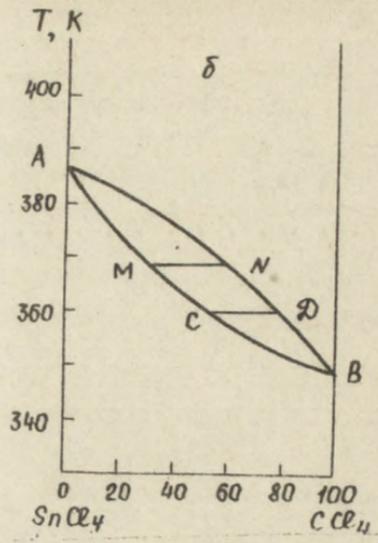


Рис. 4.6

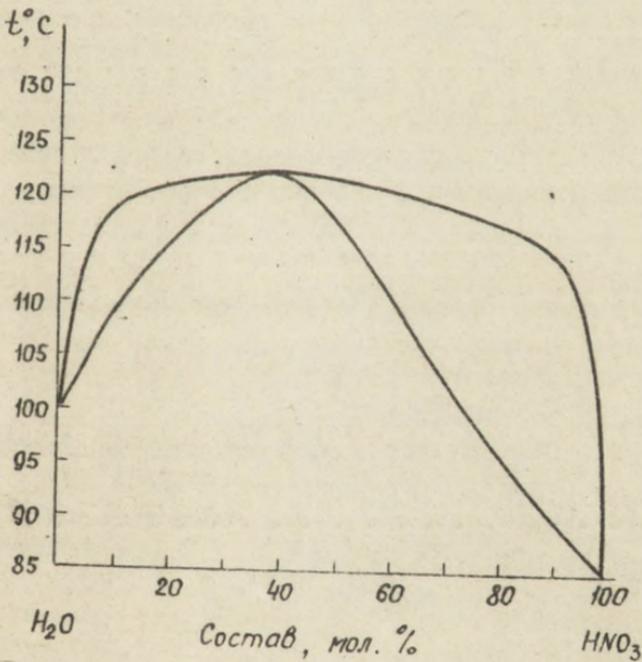


Рис. 4.7

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, состоящий из 10 моль HNO_3 и 40 моль 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 моль азотной кислоты будут составлять 35% (мол.) раствора, а остальные 65% (мол.) приходится на долю воды и равны $\frac{65 \cdot 10}{35} = 18,75$ 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 остается азеотропный раствор.

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

$$\frac{20 \cdot 35}{65} = 10,77 \text{ моль } \text{HNO}_3. \text{ Следовательно, будет отогнано.}$$

$$30 - 10,77 = 19,23 \text{ моль } \text{HNO}_3.$$

Пример 4

Смесь SnCl_4 (1) - CCl_4 (2) подчиняется законам идеальных растворов. При 363 К давление насыщенного пара SnCl_4 (p_1°) равно $0,4300 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а давление насыщенного пара CCl_4 (p_2°) - $1,482 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ 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 $P_1, P_2, P_{общ}$ для смеси 0,7 мол. доли CSe_4 .
2. Определить состав смеси $SnCl_4 - CSe_4$, 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 в жидкой смеси по правилу рычага при 368 К в фигуративной точке 60 мол.% CSe_4 .

Решение.

1. Для построения диаграммы парциальные давления - состав смеси при 363 К (см. рис. 4.5) откладываем на осях ординат $P_1^0 = 0,43 \cdot 10^5$ при $x_2 = 0$ мол.% $SnCl_4$ (точка А) и $P_2^0 = 1,482 \cdot 10^5$ при $x_2 = 100$ мол.% (точка В). Зависимость парциальных давлений обоих компонентов и общего давления пара от состава смеси изображается на рис. 4.5 прямыми линиями P_1, P_2 и $P_{общ}$ в соответствии с уравнениями

$$P_i = P_i^0 x_i \quad \text{и} \quad P_{общ} = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1).$$

2. Для построения графика температура кипения - состав смеси при $1,013 \cdot 10^5$ Па (рис. 4.6) на осях ординат откладываем температуры кипения $T_K = 387$ К $SnCl_4$ (точка А) и $T_K = 350$ К CSe_4 (точка В).

Состав жидкой смеси, кипящей при 363 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, находим из рис. 4.5

$P_1 = 1,4 \cdot 10^4$ Па; $P_2 = 9,5 \cdot 10^4$ Па, состав жидкой смеси 64 мол.% CSe_4 .

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

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

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

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 $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (табл.4.1).

Таблица 4.1

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

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

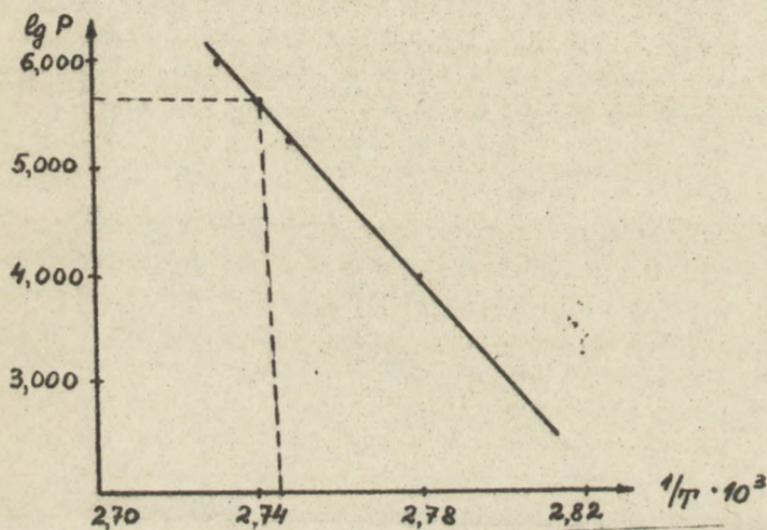


Рис. 4.8

По уравнению

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{пар.}}$$

$$\frac{1,4 \cdot 10^4}{9,5 \cdot 10^4} = \left(\frac{X_1}{1 - X_1} \right)_{\text{пар}} = 0,147.$$

$$X_1 = 0,147 - 0,147 X_2 ; \quad 1,147 X_2 = 0,147,$$

$$X_2 = \frac{0,147}{1,147} = 0,128 \quad \text{или} \quad 12,8 \text{ мол. \% } SnCl_4 \text{ и} \\ 87,2 \text{ мол. \% } CCl_4.$$

Итак. Состав жидкости 64 мол. % CCl_4 (точка С).

Состав пара 87,2 мол. % CCl_4 (точка Д).

4. По полученным данным построим график температура кипения - состав смеси, откладывая одновременно на оси абсцисс состав жидкой и паробразной смеси.

Откладываем точки С и Д на рис.4.6.

По точкам А, С, В проводим кривую температур кипения - состав жидкой смеси;

по точкам А, Д, В проводим кривую температуры 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 .

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

Пример 5

Хлорбензол перегоняется с водяным паром при $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Массовая доля (в %) хлорбензола в отгоне 71 %. Определить:

- 1) парциальные давления паров компонентов;
- 2) температуру перегонки, если известно, что давление пара воды при 363 К равно $0,69983 \cdot 10^5 \text{ Па}$, при 366,85 К - $0,7836 \times 10^5 \text{ Па}$ и при 369 К - $0,87578 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Решение.

Сумма парциальных давлений паров компонентов равна $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, так как перегонка ведется при атмосферном давлении. Обозначив через X массовую долю (в %) воды в отгоне, по уравнению

$$\frac{g_{H_2O}}{g_{x.б}} = \frac{P_{H_2O}^0 \cdot M_{H_2O}}{(P_{обм} - P_{H_2O}^0) M_{x.б}} \quad \text{находим}$$

$$P_{H_2O}^0 = \frac{29 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 112,5}{29 \cdot 112,5 + 71 \cdot 18} = 0,73 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

ЗАДАЧИ

1. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение наступает под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при $368,45 \text{ К}$, так как бромбензол в воде практически нерастворим, а парциальные давления воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны $849,87 \cdot 10^2$ и $160,93 \cdot 10^2 \text{ Па}$.

Вычислить, сколько килограммов бромбензола переходит в дистиллят совместно с 1 кг воды.

2. 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.

Таблица 4.2

$T, \text{ К}$	Парциальные давления хлорбензола, Па	Парциальные давления воды, Па
363	$277,106 \cdot 10^2$	$698,849 \cdot 10^2$
364	$288,114 \cdot 10^2$	$725,914 \cdot 10^2$
365	$307,189 \cdot 10^2$	$753,778 \cdot 10^2$

3. При 364 К давление пара воды равно $8,429 \cdot 10^4 \text{ Па}$, а давление пара нафталина при этой температуре $20,615 \cdot 10^2 \text{ Па}$. Эти два вещества практически не растворимы одно в другом.

Вычислить, какая масса нафталина приходится в дистилляторе на каждые $0,100 \text{ кг}$ воды.

4. Взаимная растворимость фенола и воды выражается следующими данными:

$T, \text{ К}$	-	293	303	313	323	328	333	338
A	-	8,2	8,75	9,6	11,8	13,8	16,8	23,9
B	-	72,1	69,9	66,8	62,6	59,2	55,1	45,8

где A, B - массовые доли (%) фенола в насыщенных растворах, богатых водой и фенолом.

Построить график температура - состав и, пользуясь правилом Алексеева, определить состав в критической точке растворимости, если $T_{\text{к}} \approx 340 \text{ К}$.

5. Смесью камфоры и воды кипит под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 372 К . Сколько дистиллята следует собрать, чтобы получить

0,010 кг 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.

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

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

8. Давление паров бензола, сероуглерода и раствора, в котором мольная доля бензола равна 0,5, приведены в табл. 4.3. Таблица 4.3

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

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

9. 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. Таблица 4.4

T, K	$P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ, \text{Па}$	$P_{\text{C}_6\text{H}_6}^\circ, \text{Па}$
303	-	15694
313	7316	24073
318	9576	-
323	11236	35777
328	15694	-
333	18620	51604
338	24871	-

343	31122	72751
348	38437	-
353	47215	100149

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

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

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 моль хлороформа и 40 моль ацетона; б) из 40 моль хлороформа и 10 моль ацетона.

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

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	353,6
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	-	$2,984 \cdot 10^5$	$1,792 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$

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

3) Каков состав смеси, которая закипает при 388,15 К под атмосферным давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па , и чему равна при этом молярная доля бензола в парах ?

4) Сколько молей каждого компонента будет отогнано при 388,15 К и какова общая масса дистиллята, если 3 моль бензола смешаны с 7 моль хлорбензола?

13. При температуре 373 К давления пара насыщенных паров $SnCl_4$

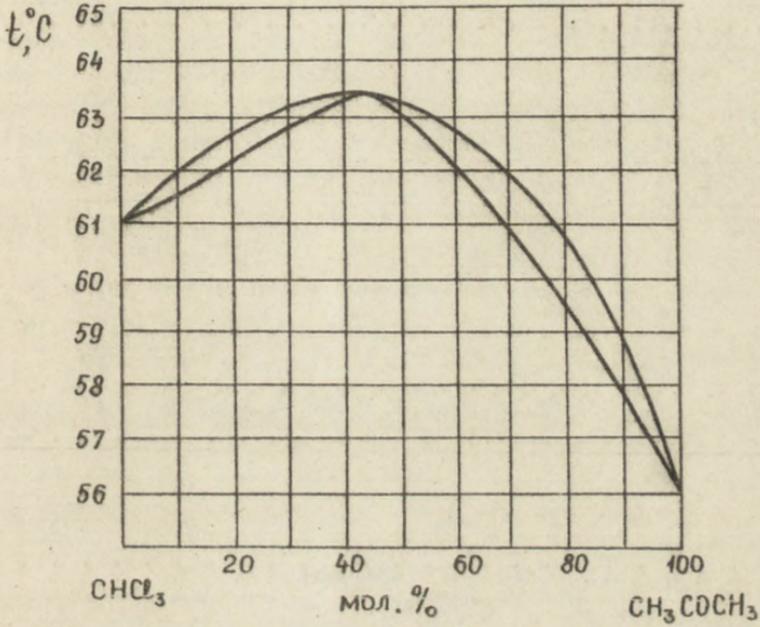


Рис. 4.9

$0,663 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и CCl_4 $19,395 \cdot 10^5 \text{ Па}$. При давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ температура кипения SnCl_4 - $387,2 \text{ К}$, CCl_4 - $350,2 \text{ К}$. Смесь SnCl_4 (1) - CCl_4 (2) подчиняется законам идеальных газов.

Построить график давление пара P , P_1 и P_2 - состав смеси при $373,2 \text{ К}$; график температуры кипения - состав смеси и пара при $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; определить температуру кипения смеси 20 мол. % CCl_4 и состав равновесного с ней пара; состав смеси, закипающей при $358,2 \text{ К}$, 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 $358,2 \text{ К}$.

14. Иодбензол (1) и бензол (2) неограниченно взаимно растворимы, их смеси подчиняются законам идеальных растворов.

Определить состав смеси, если она закипает при 373 К и $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $P_1^0 = 6,72 \cdot 10^3 \text{ Па}$, $P_2^0 = 1,791 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Какова при этом будет мольная доля бензола в парах ?

15. 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 .

Таблица 4.5

$T, \text{ К}$	368	369	370	371	372	373
$P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	8,451	8,767	9,094	9,430	9,775	10,132
$P_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	0,203	0,211	0,221	0,233	0,245	0,260

Нафталин практически не растворим в воде.

16. Зависимость давления насыщенного пара фурфурола от температуры выражается уравнением

$$\lg P = 10,084 - \frac{2290}{T}$$

Определить температуру, при которой будет происходить перегонка фурфурола с водяным паром при нормальном атмосферном давлении. Определить массу пара, необходимую для перегонки 1 кг фурфурола. Данные зависимости давления насыщенного пара от температуры взять из справочника. Фурфурол очень слабо растворим в воде.

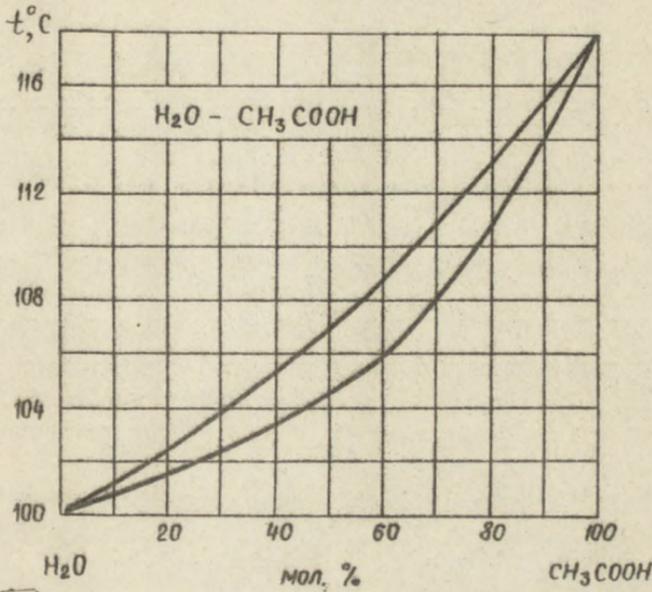


Рис. 4.10

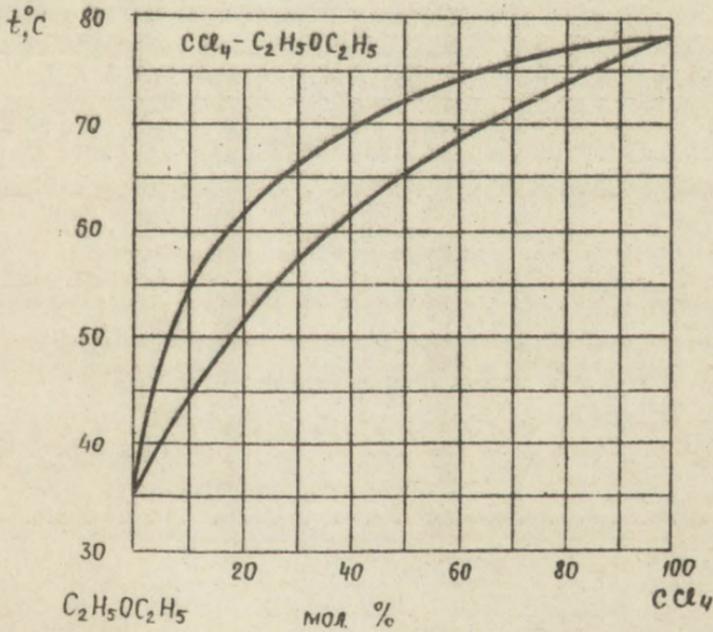


Рис. 4.11

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

- а. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если система, состоящая из 2 моль воды и 0,2 моль уксусной кислоты, нагрета до 106°C ?
- б. Как изменится состав пара над жидкостью, содержащей 20 мол.% воды, если к ней прибавить некоторое количество уксусной кислоты ?
- в. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 100 % CH_3COOH при 118°C ? Какие параметры состояния можно менять, не нарушая фазового равновесия в этой системе ?
- г. Вычислите в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 106°C .
- д. 15 моль парожидкостной смеси состава 55 мол.% уксусной кислоты нагреты до 107°C . Определить, сколько граммов уксусной кислоты будет содержаться в жидкости при этой температуре .
- е. Определить минимальное количество и какого компонента нужно добавить к 1 кг смеси, содержащей 80 мол.% уксусной кислоты при 106°C , чтобы началось кипение без изменения температуры .

Глава 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОГО 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

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

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

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

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

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

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

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.

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

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

Насыщенный раствор малорастворимого вещества является разбавленным и подчиняется законам предельно разбавленных растворов. В этих случаях 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 средних молекулярных масс растворенного вещества во втором M_2'' и первом M_1' растворителях, т.е.

$$n = M_2'' / M_1'.$$

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

$$K = \frac{c_1(1-\alpha_1)}{c_2(1-\alpha_2)}, \quad (5.5)$$

где $c_1(1-\alpha_1)$, $c_2(1-\alpha_2)$ – концентрации недиссоциированной части растворенного вещества в первом и втором растворителях.

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, оп-

ределяется по уравнению

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

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

$$g_n = g_0 \left(\frac{K V_1}{K V_1 + V_2} \right)^n. \quad (5.8)$$

Пример I

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.

Вспользуемся 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

$$K = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha};$$

$$0,164 = \frac{\alpha^2 \cdot 0,02}{1-\alpha}$$

, отсюда

$$\alpha = 0,9.$$

Подставив значение α в (а), 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/м³ 0,051 0,123 0,327 0,750

C_2 - концентрация в бензоле, кмоль/м³ 0,077 0,159 0,253 0,390

Вычислить K по уравнению $K = C_1/C_2^2$ и пояснить полученные результаты.

Решение.

Вычислим коэффициент распределения по уравнению

$$K = C_1/C_2^2.$$

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

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

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

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

В наиболее слабом растворе ($K_1 = 8,6$) 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.

Таблица 5.1

Концентрация, кмоль/м ³		C_1/C_2
C_1 в воде	C_2 в бензоле	
0,0668	0,0504	1,32

0,0940	0,0977	0,96
0,126	0,146	0,86
0,210	0,329	0,64
0,283	0,533	0,53

Очевидно, что отношение c_1/c_2 не остается постоянным, и в данном случае следует применять закон распределения в общем виде

$$K = c_1/c_2^n.$$

Найти графическим путем значения n и K , построив зависимость $\lg c_1 - n \lg c_2$.

Решение.

Прологарифмировав выражение $K = c_1/c_2^n$, получим

$$\lg K = \lg c_1 - n \lg c_2 \quad \text{или} \quad \lg c_1 = \lg K + n \lg c_2.$$

Значения $\lg c_1$ и $\lg c_2$ сведем в табл. 5.2. Таблица 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 $n = 0,60$ и $K = 0,303$.

Следовательно, закон распределения для данной системы выражается уравнением

$$c_1/c_2^{0,6} = 0,303.$$

Пример 4

Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор, содержащий 10^{-3} кг/м³ иода, взболтывается с сероуглеродом. Определить массу иода, оставшегося в водном растворе, если 1/ 10^{-3} м³ водного раствора взболтать с $5 \cdot 10^{-5}$ м³ сероуглерода;
2/ 10^{-3} м³ водного раствора иода взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода по

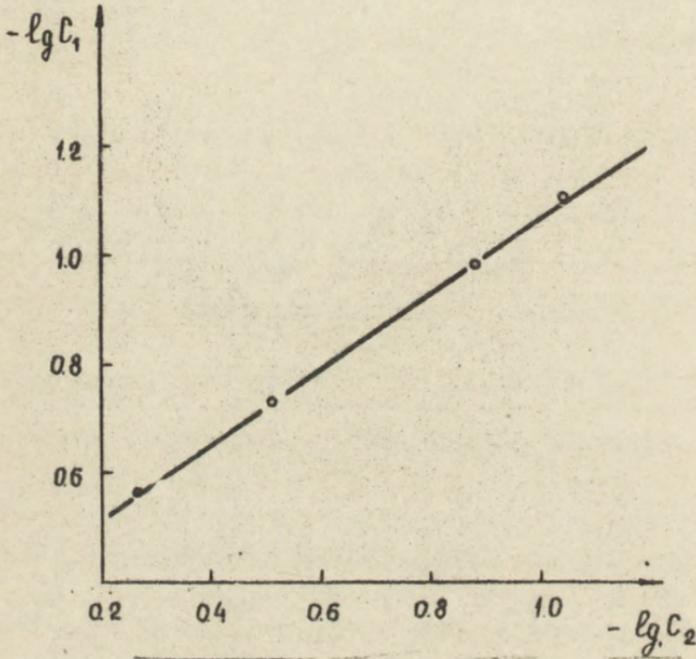


Рис. 5.1

10^{-5} м^3 каждая.

Решение.

1. По уравнению $g = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$ находим массу оставшегося иода в растворе при $n = 1$.

$$g_1 = 1 \frac{0,0017 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 \cdot 1 + 0,05) \cdot 10^3} = 0,033 \text{ кг.}$$

Экстрагировано иода I - $0,033 = 0,967 \text{ г.}$

2. При $n = 5$

$$g = 1 \left[\frac{0,0017 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 \cdot 1 + 0,01) \cdot 10^{-3}} \right]^5 = \left(\frac{0,0017}{0,0117} \right)^5 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ кг.}$$

ЗАДАЧИ

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

2. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие данные (C_1 - концентрация в слое CCl_4 и C_2 - концентрация в водном слое, кмоль/ м^3):

C_1	-	0,292	0,363	0,725	1,07	1,41
C_2	-	4,87	5,42	7,98	9,69	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.

3. К распределению иода 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 иода в воде (выраженная в кмоль/ м^3), если $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ взболтать с $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды.

4. При распределении уксусной кислоты между бензолом и водой

получены следующие данные:

C_1 - концентрация в бензоле, кмоль/м³ 0,043 0,071 0,094 0,149
 C_2 - концентрация в воде, кмоль/м³ 0,245 0,314 0,375 0,500

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

5. При распределении уксусной кислоты между бензолом и водой получены следующие данные, представленные в табл. 5.3. Таблица 5.3

Распределение уксусной кислоты, кмоль/м ³		Распределение уксусной кислоты, кмоль/м ³	
в бензоле	в воде	в бензоле	в воде
0,043	0,245	0,094	0,375
0,071	0,314	0,149	0,500

Определить константу распределения уксусной кислоты, если в бензольном слое уксусная кислота ассоциирует с образованием димеров.

6. 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.).

7. Коэффициент распределения иода между четыреххлористым углеродом и водой при 298 К равен 85,5. В обоих растворителях иод имеет одинаковую молекулярную массу. Какой объем CCl_4 необходим, чтобы путем однократного экстрагирования извлечь из $5 \cdot 10^{-4}$ м³ водного раствора: 1/ 99,9% ; 2/ 99,0% ; 3/ 90,0% всего заключавшегося в нем иода ?

ГЛАВА 6. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

6.1. Активность и коэффициенты активности растворов неэлектролитов

Многообразные эффекты неидеальности реальных растворов в современной термодинамике учитываются с помощью активностей. Активность связана с химическим потенциалом компонента раствора уравнением

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

где a_i - активность i -го компонента;

μ_i° - химический потенциал в стандартном состоянии.

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.

Так как все растворы при достаточном разбавлении приближаются к идеальным, часто в качестве стандартного состояния компонентов выбирают их состояние в бесконечно разбавленном растворе.

Такая система стандартного состояния называется несимметричной.

Сущность ее заключается в следующем:

1) для растворителя в качестве стандартного выбирается состояние чистого вещества;

2) для растворенных веществ за стандартное состояние принимают их состояние в бесконечно разбавленном растворе.

Несимметричная система применяется к растворам электролитов.

Еще одной важной характеристикой неидеального раствора служит коэффициент активности. Коэффициент активности учитывает все многообразные эффекты взаимодействия между частицами в растворе.

$$a = \gamma \cdot c. \quad (6.2)$$

Выбор стандартного состояния подразумевает соответствующую нормировку коэффициентов активности:

в симметричной системе

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (i = 1, 2 \dots k);$$

$$x_i \rightarrow 1$$

в несимметричной -

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

В каждой концентрационной шкале существует свой коэффициент активности:

$$\begin{aligned} f &= a/x, & \text{где } x & - \text{ мольная доля;} \\ \gamma &= a/m, & m & - \text{ моляльная концентрация;} \\ y &= a/c, & c & - \text{ молярная концентрация.} \end{aligned}$$

Коэффициент активности f называется рациональным коэффициентом активности. Широко используется, особенно в применении к растворам электролитов, коэффициент γ , называемый практическим коэффициентом активности. Коэффициент y используется реже, он называется мольным 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:

$$a_i = \frac{P_i}{P_{oi}} = \frac{P x_i'}{P_{oi}}; \quad (6.3)$$

$$\gamma = \frac{a_i}{x_i} = \frac{P_i}{P_{oi} \cdot x_i} = \frac{P x_i'}{P_{oi} \cdot x_i}; \quad (6.4)$$

где P_i - парциальное давление i -компонента;
 P_{oi} - давление насыщенного пара i -компонента в чистом виде;
 x_i' , x_i - мольная доля i -компонента в газовой фазе и в растворе соответственно.

2. Расчет по понижению температуры замерзания.

Для реальных растворов молярную долю растворителя в уравнении

$$\Delta T_3 = -\frac{RT_i \cdot T_i^0}{\Delta H} \ln x_i \quad (6.5)$$

заменяют на активность

$$\Delta T_3 = -\frac{R(T_i^0)^2}{\Delta H} \ln a_i. \quad (6.6)$$

Из этого уравнения, используя экспериментальные данные о понижении температуры замерзания раствора, рассчитывают активность растворителя.

Активность растворенного вещества рассчитывается из следующего соотношения:

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

где $j = 1 - \frac{\Delta T_3}{K m}$. (6.8)

Для очень разбавленных растворов.

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

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

$$x_1 d\bar{y}_1 + x_2 d\bar{y}_2 = 0 \quad (6.10)$$

может быть преобразовано

$$dy_2 = -\frac{x_1}{x_2} dy_1.$$

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

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

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

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_2' , характеризующей раствор данного состава, до $x_2' = 0$ (или, что то же, $x_2 = 1$) или $x_1/x_2 = 0$. Интеграл может быть вычислен графически как площадь под кривой

$$x_1/x_2 = f(\ln \gamma_1),$$

ограниченной вышеуказанными пределами.

4. Расчет по коэффициенту распределения.

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

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

где K - коэффициент распределения;

a_1 и a_2 - активности растворенного вещества в двух растворителях, находящихся в равновесии.

Для расчета активности растворенного вещества в одном растворителе надо 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

$$K = \frac{a_1}{m_2}. \quad (6.13)$$

5. Расчет по осмотическому давлению.

Этот метод основан на использовании уравнения

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

связывающего осмотическое давление с активностью растворителя и его парциальным молярным объемом \bar{V}_1 .

Пример 1

Вычислить активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним $0,9333 \cdot 10^5$ Па при $T = 373$ К.

Решение.

Рассчитаем активность по уравнению (6.3)

$$a = \frac{P_i}{P_0} = \frac{0,9333 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 0,921.$$

Пример 2

Определить коэффициент активности сахара в растворе, если температура замерзания водного раствора, содержащего 0,8 кмоль сахара в 1000 кг воды, $271,4$ К.

Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

Решение.

Вычисляем j по (6.8)

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

Рассчитываем коэффициент активности сахара

$$\ln \gamma = -2j = -0,42;$$

$$\gamma = 1,208.$$

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. Парциальное давление паров этих компонентов над раствором, содержащим 36% мол. хлороформа, равны соответственно $0,2677 \cdot 10^5$ Па и $0,064 \cdot 10^5$ Па. Определить активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.

Решение.

Определяем активность по уравнению (6.3) $a_i = P_i / P_i^\circ$.

Для ацетона имеем

$$a_1 = \frac{0,2677 \cdot 10^5}{0,458 \cdot 10^5} = 0,584.$$

Для хлороформа

$$a_2 = \frac{0,064 \cdot 10^5}{0,391 \cdot 10^5} = 0,164.$$

Коэффициенты активности находим по уравнению $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$:

$$x_{\text{ацетона}} = 1 - 0,36 = 0,64, \quad \gamma_1 = \frac{0,584}{0,64} = 0,911;$$

$$x_{\text{хлороформа}} = 0,36, \quad \gamma_2 = \frac{0,164}{0,36} = 0,456.$$

Пример 4

Парциальные давления паров хлороформа (I) над раствором, содержащим ацетон (2), в зависимости от состава смеси меняются следующим образом:

x_1 , мол.доли	0,1	0,2	0,3	0,4	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,0
p_1 , r Па	24	55	92	140	196	259	323	385	444	496

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

Решение.

Коэффициент активности ацетона находим по уравнению (6.11)

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

где γ_2' - известный коэффициент активности ацетона ($\gamma_2' = 0,49$);
 γ_1' и γ_1 - коэффициенты активности хлороформа в растворах с известным и искомым коэффициентом активности ацетона соответственно.

Для нахождения интеграла рассчитываем
Данные представляем в виде табл. 6.1.

$$\frac{x_1}{x_2} \quad \text{и} \quad -\lg \gamma_1.$$

Таблица 6.1

x_1	x_2	$\frac{x_1}{x_2}$	$a = \frac{P_1}{P_1^0}$	$\delta_1 = \frac{a_1}{x_1}$	$-\lg \delta_1$	Знач. интегр.
0,1	0,9	0,11	0,48	0,48	0,319	0,180
0,2	0,8	0,25	0,11	0,56	0,256	0,169
0,3	0,7	0,43	0,18	0,62	0,210	0,153
0,4	0,6	0,66	0,28	0,71	0,152	0,122
0,5	0,5	1,00	0,40	0,79	0,102	0,80
0,6	0,4	1,50	0,52	0,87	0,60	0,028
0,7	0,3	2,38	0,65	0,93	0,032	
0,8	0,2	4,00				
0,9	0,1	9,00				

Значение интеграла находим графически как площадь под кривой зависимости коэффициента активности хлороформа от состава раствора (рис. 6.1), ограниченной значениями $x_2=0,34$ (или $x_1/x_2=0,66/0,34=1,941$) и составом раствора x_2 , для которого рассчитывается δ_2 , или аналитически с использованием программы "Интеграл", составленной для микрокалькулятора ВЗ-34 (см. с. III). Значение $\lg \delta_1$ для раствора состава 0,34 мол. доли ацетона находим графически (рис. 6.1). В программу вводим полученные данные:

$$x = -\lg \delta_1 \quad 0,044 \quad 0,0605 \quad 0,102 \quad 0,152 \quad 0,2097 \quad 0,2560 \quad 0,319$$

$$y = x_1/x_2 \quad 1,914 \quad 1,500 \quad 1,000 \quad 0,660 \quad 0,428 \quad 0,250 \quad 0,111$$

Значения интеграла приведены в табл. 6.1.

Таким образом, согласно уравнению (6.11) получаем

$$\int \delta_2(x_2=0,9) = 0,490 + 0,180 = -0,3098 + 0,1802 = -0,1296.$$

$$\int \delta_2(x_2=0,9) = 0,742.$$

$$\int \delta_2(x_2=0,8) = -0,3098 + 0,1688 = -0,141.$$

$$\int \delta_2(x_2=0,8) = 0,722.$$

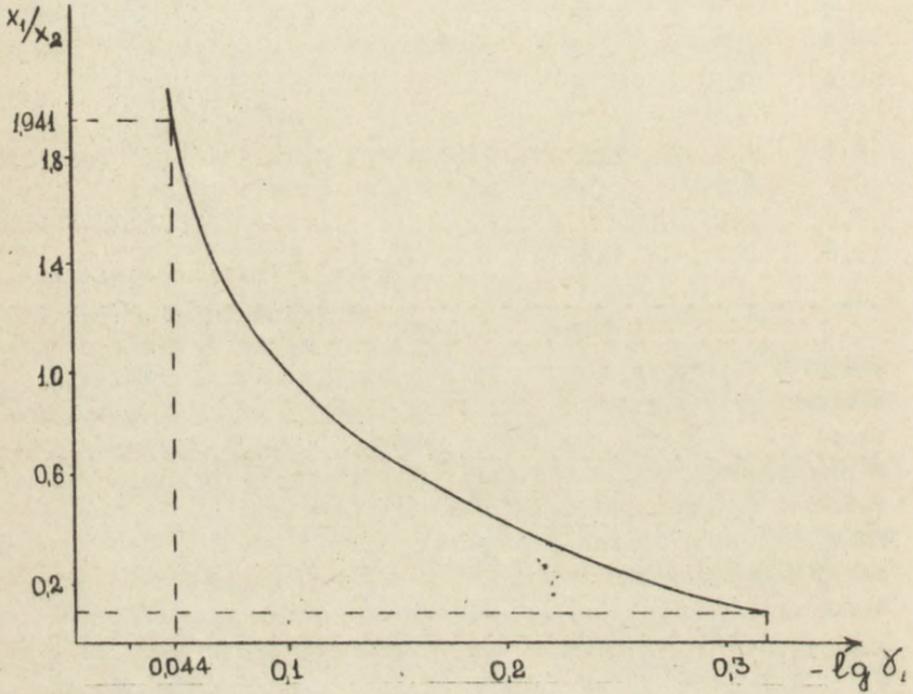


Рис. 6.1

ЗАДАЧИ

1. Чему равна активность в растворе, если давление водяного пара над ним равно 93310 Па при 373,2 К.
 2. При 308,2 К давление пара ацетона 45922 Па, давление пара хлороформа 38970 Па. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим 36 мол.% хлороформа, равны соответственно 26766,64 и 9637,59 Па. Определить активность и коэффициенты активности компонентов в растворе.
 3. Определить активность компонентов в смеси ацетона и сероуглерода, если парциальные давления паров сероуглерода 58385,4 Па и ацетона 28926,1 Па, давление паров чистых сероуглерода и ацетона при этой же температуре соответственно 68289,6 и 45921,75 Па.
 4. В системе этанол (2) - вода (1) с содержанием 88,2 об.% этанола при 323 К парциальные давления этанола 21434,64 и воды 7358,16 Па. Рассчитать активность и коэффициенты активности спирта и воды, если давление пара чистого спирта 29445,97, а воды 12331,58 Па.
 5. Если $1,046 \cdot 10^3$ кг кадмия растворить в $25,23 \cdot 10^3$ кг 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.
 6. Чему равна активность бензола в растворе, если давление паров бензола над раствором 79980 Па при 353 К? Бензол кипит при 353 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па.
 7. Определить активность 0,1 М раствора глицерина, если он замерзает при 273 К ($-0,2^\circ \text{C}$). Криоскопическая постоянная $1,86^\circ$.
 8. Давление паров хлороформа (1) над раствором, содержащим ацетон (2), в зависимости от состава смеси меняется следующим образом:

X_1 , мол.доли	0,40	0,50	0,60	0,70	1,00
P_1 , Па	13996,5	19595,1	25860,2	32258,6	49587,6
- Определить коэффициент активности в растворе, содержащем 0,5 мол.доли ацетона, если его коэффициент активности γ_2 в растворе, содержащем 0,34 мол.доли ацетона, равен 0,49.

Глава 7. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТИ

Растворимость газов в жидкостях зависит от природы растворимого газа и растворителя, давления газа, температуры и присутствия в растворе различных веществ, особенно электролитов. Численное значение растворимости газа в жидкости зависит от способа ее выражения. Растворимость газов выражается числом граммов газа в 100 г чистого растворителя или в 100 г раствора, числом молей газа в 100 г растворителя или в 100 г раствора, мольной долей. Кроме того, растворимость газов в жидкостях характеризуют коэффициентом растворимости - α или коэффициентом поглощения (абсорбции) - β . Коэффициент растворимости равен объему газа, выраженному в кубических метрах и растворенному в 1 м³ растворителя при данной температуре и приведенному к давлению 1,013 · 10⁵ Па (1 атм). Коэффициент поглощения равен объему газа, растворенному в 1 м³ растворителя и приведенному к 1,013 · 10⁵ Па (1 атм) и 273,15 К.

Отсюда

$$\beta = \frac{\alpha \cdot 273,15}{T}$$

Если газ химически не взаимодействует с растворителем, то зависимость растворимости газа в жидкости от давления выражается законом Генри

$$P_2 = K \cdot X_2$$

Парциальное давление (P_2) пара растворенного вещества пропорционально его молярной доле (X_2). Множитель K называется коэффициентом Генри.

Количественная зависимость растворимости газов в жидкости (идеальная растворимость) от температуры выражается уравнением Шредера

$$\frac{d \ln X_2}{dT} = \frac{\Delta H_{m,2}}{RT^2}$$

или после интегриро-

вания

$$\ln X_2 = \frac{\Delta H_{m,2} (T_2 - T_1)}{RT_1 \cdot T_{m,2}}$$

где $\Delta H_{m,2}$ - теплота плавления растворенного вещества;
 $T_{m,2}$ - температура плавления растворенного вещества.
Растворимость газа в растворе электролита вычисляется по

формуле Сеченова

$$S = S_0 e^{-Kc}$$

или $\ln S = \ln S_0 - Kc$,

- где S_0 - растворимость данного газа в воде;
 S - растворимость данного газа в растворе электролита с концентрацией c ;
 K - эмпирическая константа .

Пример 1

Коэффициент растворимости кислорода в воде при 273,15 К равен 0,049. Вычислить массу кислорода, которая растворится при указанной температуре в $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды под давлением $4,052 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Решение.

Концентрация кислорода над водой , в кг/м^3 , согласно уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$C_2 = \frac{p}{v} = \frac{PM}{RT} = \frac{4,05 \cdot 10^5 \cdot 32}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 273,15} \text{ кг/м}^3.$$

Концентрация же кислорода в воде согласно уравнению

$$\frac{C_{\text{жс}}}{C_2} = K; \quad C_{\text{жс}} = KC_2,$$

$$C_{\text{жс}} = \frac{0,049 \cdot 4,605 \cdot 10^5 \cdot 32}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 273,15} \text{ кг/м}^3.$$

$5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ будет растворено

$$X = \frac{5 \cdot 0,049 \cdot 4,05 \cdot 10^5 \cdot 32}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 273,15} = 0,0014 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 2

$1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды при 293,15 К и давлении $7,998 \cdot 10^4 \text{ Па}$ поглощает $0,05274 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ NO}$. Вычислить коэффициент абсорбции и коэффициент растворимости.

Решение.

Приведем объем NO к нормальным условиям

$$V_{\text{NO}} = \frac{0,05274 \cdot 10^{-3} \cdot 7,998 \cdot 10^4 \cdot 273,15}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 293,15} = 38,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

число $\text{м}^3 \text{ NO}$, поглощаемого 1 м^3 воды,

$$\frac{38,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{1 \text{ м}^3} = 38,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Чтобы найти коэффициент абсорбции, объем V_0 нужно умножить на

$$\frac{1,013 \cdot 10^5}{0,79680 \cdot 10^5}$$

Так как коэффициент абсорбции α равен объему газа, измеренного при 273,15 K и абсорбированного единицей объема жидкости, при условиях, что давление равно $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$,

$$\beta = \frac{38,7 \cdot 10^{-6} \cdot 1,013 \cdot 10^5}{0,79680 \cdot 10^5} = 49,02 \cdot 10^{-6}.$$

Коэффициент растворимости найдем из уравнения

$$\alpha = \frac{\beta T}{273,15} = \frac{49,02 \cdot 10^{-6} \cdot 298,15}{273,15} = 52,61 \cdot 10^{-6}.$$

Пример 3

Растворимость кислорода в воде при $399,9 \cdot 10^2 \text{ Па}$ и 298 K составляет $16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Определить коэффициент Генри.

Решение.

Растворимость газа определяется законом Генри

$$x_2 = K P \quad K = \frac{x_2}{P} = \frac{16 \cdot 10^{-3}}{399,9 \cdot 10^2} = 0,04 \text{ кг/Па}.$$

Пример 4

При температуре 295 K и давлении $51 \cdot 987 \text{ Па}$ растворимость сероводорода в анилине $10,6 \text{ кг/м}^3$, а при давлении $154 \cdot 628 \text{ Па}$ и той же температуре $31,6 \text{ кг/м}^3$. Соблюдается ли при этом условии закон Генри ?

Решение.

Отношение давления к растворимости соответствует концентрации раствора, находящегося в равновесии с газовой фазой. Это отношение есть закон Генри, не зависящий от давления,

$$\frac{51 \cdot 987}{10,6} = 4904,4; \quad \frac{154 \cdot 628}{31,6} = 4893,3.$$

Сравнение полученных величин позволяет ответить положительно на поставленный вопрос.

Пример 5

О-динитробензол (1) и м-динитробензол (2) образуют идеальный раствор и дают диаграмму с простой эвтектикой. Состав эвтектической смеси $x_1 = 0,65$, эвтектическая температура 337 К. Теплоты плавления о-динитробензола и м-динитробензола соответственно равны 130,2 и 100,7 Дж/г. Определить температуры плавления чистых компонентов.

(М-динитробензола = 168)

Решение.

Решая уравнение Шредера относительно температуры плавления о-динитробензола

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_{пл,2} (T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_{пл,2}}$$

находим $T_{пл,1}$

$$T_{пл,1} = \frac{130,2 \cdot 337 \cdot 168}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 0,65 \cdot 130,2 \cdot 168}$$

$$= 390 \text{ К} ; T_{пл,2} = \frac{100,7 \cdot 168 \cdot 337}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 0,35 + 100,7 \cdot 168} = 363 \text{ К}.$$

ЗАДАЧИ

1. Воспользовавшись предлагаемой таблицей, показать, что растворимость оксида углерода (IV) в воде происходит согласно закону Генри.

Растворимость окиси углерода в воде

Равновесное давление, Па	$80,13 \cdot 10^5$	$93,2 \cdot 10^5$	$106,4 \cdot 10^5$	$119,6 \cdot 10^5$
Концентрация в воде, кмоль/кг	386	435	477	544

2. $27,22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ 98 %-ной серной кислоты при 291,7 К и давлении $0,953 \cdot 10^5 \text{ Па}$ абсорбирует $0,658 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ азота, измеренных при тех же условиях. Вычислить коэффициент растворимости α и коэффициент абсорбции β при 261,65 К.

3. При 288 К и давлении $0,9997 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ воды, свободной от оксида углерода (IV), поглощают $60,87 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ углекислого газа, измеренного при температуре и давлении опыта. Вычислить коэффициент растворимости и коэффициент абсорбции.

4. Коэффициент растворимости в воде при 273 К для кислорода равен 0,0469, а для водорода 0,0215. Каков процентный состав по объему растворенного газа, если $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды при 273 К взбалтывается с тройным объемом гремучего газа под начальным давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Каковы конечные парциальные давления кислорода и водорода над жидкостью в состоянии равновесия?
5. Растворимость оксида углерода (II) в воде при 289 К равна 0,025. Какова масса оксида углерода (II), растворимая при указанной температуре под давлением $5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$ в $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды?
6. Сколько литров воды надо взять, чтобы в ней при 287 К растворился $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ сероводорода, парциальное давление которого равно $1,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$? Коэффициент растворимости сероводорода при 287 К равен 3.
7. Если принять, что состав воздуха: 21 % кислорода и 79 % азота по объему, то каков будет процентный состав газа, выделенный кипячением из воды, которая была насыщена воздухом при 288 К. Коэффициент абсорбции для кислорода при 288 К равен 0,03415, а для азота при той же температуре 0,01682.
8. В сосуде емкостью $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ находится хлор при 288 К и давлении 98642 Па . Какой объем четыреххлористого углерода необходим, чтобы парциальное давление хлора понизилось в 10 раз? Коэффициент растворимости хлора в CCl_4 при 288 К равен $80 \cdot 10^{-3}$.
9. Вычислить молярную концентрацию кислорода в воде, насыщенной кислородом воздуха, при 280 К. Коэффициент растворимости кислорода при этой температуре равен $0,720 \cdot 10^{-3}$. Атмосферное давление принять равным $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а содержание кислорода в воздухе 21 % по объему.
10. Метан плавится при 90,5 К и имеет теплоту плавления 97,07 кДж/моль. Определить растворимость метана в жидком азоте при 78 К, принимая, что эти вещества образуют идеальный раствор и пренебрегая зависимостью теплоты плавления от температуры.
11. Метан плавится при 90,5 К и имеет теплоту плавления 70,7 Дж/моль. Определить растворимость метана в жидком азоте при 50 К.

Глава 8. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание I

1. Сформулировать I закон Коновалова.
2. Определить температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над 0,08 М 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°, эбуллиоскопическая постоянная 0,512°.
3. При 17°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл воды, равно 2006 гПа. Вычислить молярную массу мочевины.
4. Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 мас. % CH_3OH , равна 834,6 кг/м³, а парциальный молярный объем воды в нем 16,8 см³/моль. Вычислить парциальный молярный объем спирта в этом растворе.
5. При 20°C давление пара воды равно 23,33 гПа, а $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 58,13 гПа. Парциальные давления пара над 40% (мас.) раствором спирта в воде соответственно равны: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 27,6 гПа, H_2O - 19,6 гПа. Найти активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.
6. Зависимость температуры кипения от состава жидкого раствора и находящегося с ним в равновесии пара для системы C_5H_{12} - C_6H_{14} представлена на рис. 8.2.
 - а. Определить температуру начала кипения раствора, содержащего 172 кг C_6H_{14} и 216 кг C_5H_{12} .
 - б. Рассчитать количество молей жидкости и пара, находящегося в равновесии при 60°C, если система содержит 6 моль C_5H_{12} и 14 моль C_6H_{14} .
 - в. Нагреты до 50°C 10 моль парожидкостной смеси, общий состав которой 50%. Определить, сколько граммов C_5H_{12} будет содержаться в жидкости при этой температуре.
 - г. Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 60°C.
 - д. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая

60 мас. % C_5H_{12} при $60^\circ C$.

- е. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 40 мол. % C_5H_{12} , нагрет до $55^\circ C$.
- ж. Обозначить на диаграмме точкой К 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 2338 Па . Раствор содержит $0,0849 \cdot 10^{-3}$ кг $NaNO_3$ в 0,1 кг воды. Рассчитать понижение температуры замерзания раствора, если при 273 К теплота плавления льда $6,0166$ кДж/моль.

3. Давление пара воды при $20^\circ C$ 23,38 Па , а давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, - 22,95 Па . Определить осмотическое давление раствора при $40^\circ C$, если его плотность при этой температуре $1,01$ г/см³ и молекулярная масса растворенного вещества 60.

4. Раствор, содержащий 60 мас. % метанола в воде, имеет плотность $0,895$ г/см³ при $20^\circ C$. Парциальный молярный объем воды в этом растворе равен $16,8$ см³. Рассчитать парциальный молярный объем спирта.

5. Чему равна активность бензола в растворе, если давление паров бензола над раствором 800 Па при $80^\circ C$. Бензол кипит при $80^\circ C$ и 1013 Па .

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы этиловый спирт - четыреххлористый углерод представлена на рис. 8.1.

а. При какой температуре закипит жидкость состава 80 мол. %

этилового спирта ?

- б. Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения ?
- в. Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара ?
- г. При какой температуре вся исходная жидкость обратится в пар ?
- д. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 2 кг смеси состава 80 мол. % этилового спирта нагреть до 70°C ?
- е. Какой компонент и в каком количестве может быть выделен в чистом виде при ректификации 20 кг смеси, содержащей 80 мол.% этилового спирта ?
- ж. Жидкость неизвестного состава кипит при 70°C . Определить ее состав, если при прибавлении к ней нескольких миллилитров четыреххлористого углерода температура кипения ее понизится до 65°C .

Задание 3

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

2. Определить, пользуясь справочными данными, на какую величину понизится давление насыщенного пара над 1 кг воды при 208 К, если в ней растворить $17,1 \cdot 10^{-3}$ кг $\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. Кажущуюся степень диссоциации соли принять равной 0,5.

3. Удельная теплота испарения воды при нормальной температуре кипения равна 2255 кДж/кг. Определить повышение температуры кипения водного раствора, содержащего 0,005 моль растворенного нелетучего вещества в 0,200 кг воды.

4. Объем водного раствора хлорида натрия при 25°C был измерен в шкале моляльностей m . Было найдено, что данные можно описать выражением $V(\text{см}^3) = 1003 + 16,62m + 1,77m^2 + 0,12m^3$, где $m \equiv m$ (моль/кг) и V обозначает объем раствора, образованного из 1 кг воды. Найти парциальный молярный объем компонентов при $m = 0,1$ моль/кг.

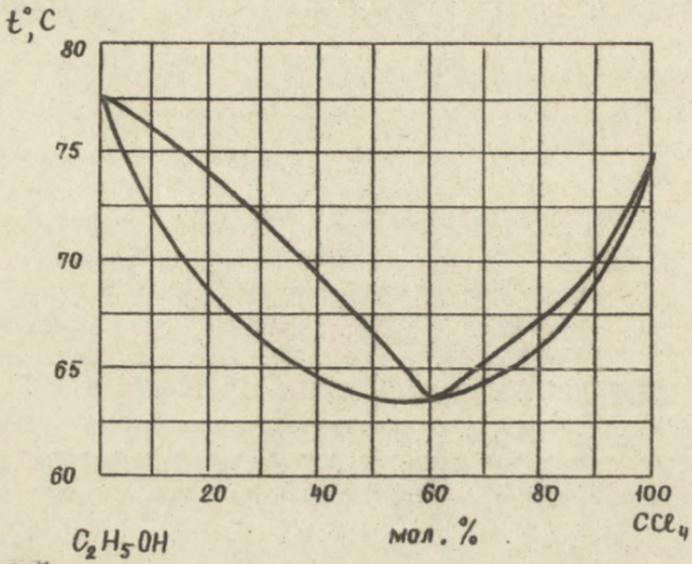


Рис. 8.1

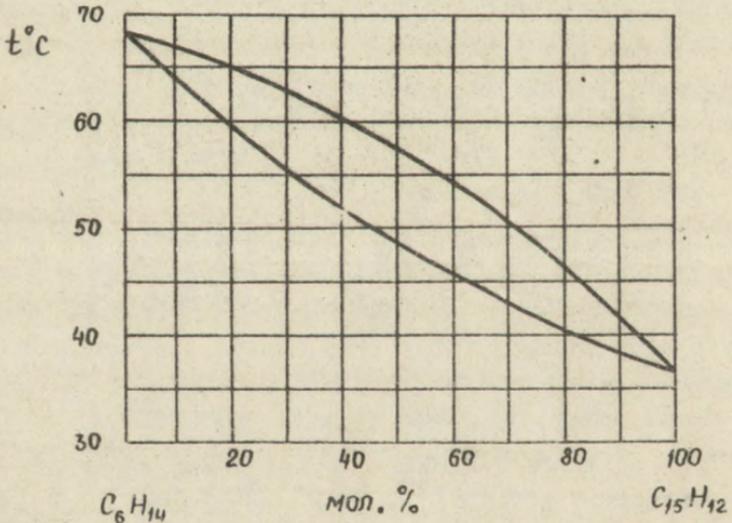


Рис. 8.2

5. Из давлений насыщенного пара воды над раствором сахарозы при 0°C вычислить активность растворителя и коэффициент активности растворенного вещества для указанных ниже составов этого раствора:

$$m \frac{\text{моль } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1000\text{гH}_2\text{O}} \quad 0 \quad 1,651 \quad 2,372 \quad 3,272 \quad 4,119 \quad 5,346 \quad 6,354$$

$$P_{\text{ТММ}} \text{ рт.ст.} \quad 4,579 \quad 4,412 \quad 4,339 \quad 4,228 \quad 4,116 \quad 3,958 \quad 3,811$$

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы метилаль-сероуглерод представлена на рис.8.4.

- а. При какой температуре закипит жидкость состава 20 мол.% сероуглерода ?
- б. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 50 кг смеси, содержащей 20 мас.% сероуглерода ?
- в. Сколько молей сероуглерода перейдет в пар, если систему, содержащую 20 моль сероуглерода и 45 молей метилала, нагреть до 44°C ?
- г. Смесь сероуглерода и метилала неизвестного состава начинает кипеть при 44°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней нескольких миллилитров метилала температура начала кипения смеси понизилась до 42°C .
- д. Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 46°C .
- е. 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 .
- ж. 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 $303,2 \text{ K}$

давление насыщенного пара бензола равно $1,602 \cdot 10^4 \text{ Па}$, а толуола - $0,486 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Определить давление насыщенного пара раствора, если он получен смешением 0,100 кг бензола с 0,100 кг толуола.

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.

4. Когда хлороформ добавляют к ацетону при 25°C , объем смеси изменяется с составом следующим образом:

мольн.доля хлороформа	0	0,194	0,385	0,559	0,899	1,000
$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	73,99	75,29	73,50	77,08	79,82	80,67

Определить парциальные молярные объемы обоих компонентов для этих составов и изобразить результат графически.

5. Используя результаты криоскопических исследований, вычислить коэффициенты активности мочевины в указанных ниже водных растворах. $K_{кр.} = 1,86^\circ$

$m \frac{\text{моль NH}_2\text{CO}}{1000\text{г H}_2\text{O}}$	0,324	0,482	0,646	1,521	3,360
ΔT	0,5953	0,7893	1,1724	2,6732	5,4897

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы метилал - сероуглерод представлена на рис. 8.4.

- При какой температуре закипит жидкость состава 90 мол. % сероуглерода ?
- Какой компонент и в каком количестве можно выделить в чистом виде при ректификации 20 кг смеси, содержащей 90 мол.% сероуглерода ?
- Сколько молей метилала перейдет в пар, если смесь, содержащую 10 моль метилала и 90 молей сероуглерода, нагреть до 43°C ?
- Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 44°C .
- Какое количество каждого из компонентов смеси, содержащей 90 мол.% сероуглерода, будет находиться в жидкой фазе

и парах, если 1 кг смеси нагреть до 43°C ?

- е. Обозначить на диаграмме точкой К систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 80 мол. % сероуглерода. При какой температуре возможно существование такой системы ?
- ж. Жидкость неизвестного состава кипит при 44°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней нескольких миллилитров сероуглерода температура кипения ее опустится до 40°C .

Задание 5

1. При 315 К давление насыщенного пара над этилацетатом и над циклогексаном одинаково. Одинаковое количество молей нелетучего вещества растворено в одинаковом по массе количестве циклогексана и этилацетата. Будут ли и как отличаться понижения давления насыщенного пара ΔP над этими растворами ?

2. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры и $30,55 \cdot 10^{-3}$ кг бензола, на $0,246^{\circ}$. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна $9,8$ кДж/моль. Определит̄ молекулярную массу камфоры.

3. Подсчитать осмотическое давление $0,05$ М раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия $\alpha = 0,8$.

4. Рассчитать плотность 50 мас. % этанола в воде, если парциальные молярные объемы этанола и воды равны $55,9$ см³ и $17,6$ см³ соответственно.

5. Вывести уравнение
$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2'} = \frac{\rho_0}{\rho} \left(1 + \frac{m_2 M_2}{1000}\right),$$

связывающее коэффициент активности γ_2 , выраженный в шкале молярности, с коэффициентом активности γ_2' , выраженным в шкале моляльности. В уравнение входят: плотность раствора ρ , плотность чистого растворителя ρ_0 , моляльность m_2 и молекулярная масса M_2 растворенного вещества.

6. Зависимость общего давления пара от состава жидкого раствора и состава пара для системы дихлорэтан - этиловый спирт представлена на рис. 8,3.

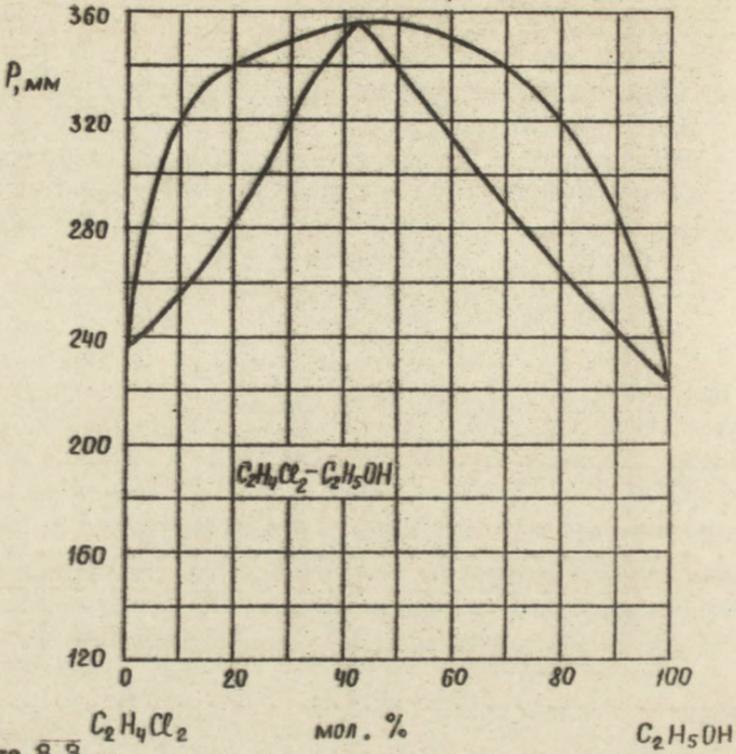


Рис. 8.3

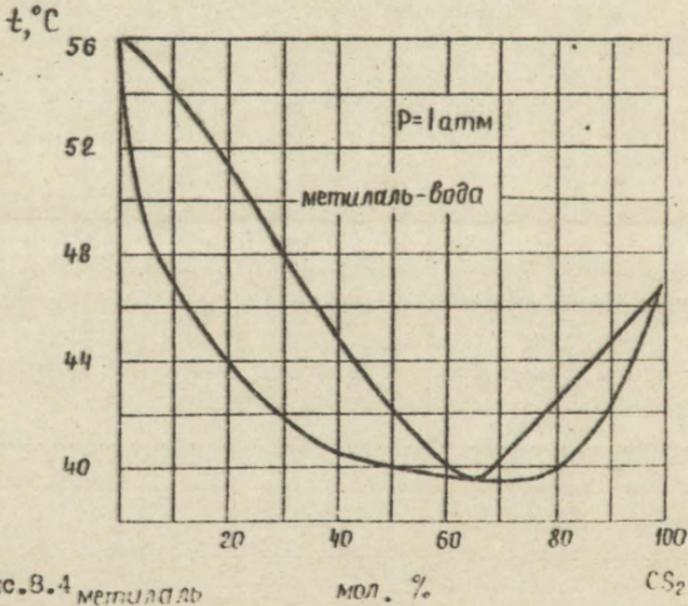


Рис. 8.4 метилаль

- а. 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 ?
- б. Рассчитать количество молей жидкости и пара, находящегося в равновесии при 300 мм рт. ст., если система содержит 6 моль дихлорэтана и 14 моль этилового спирта.
- в. До какого давления следует сжать пар состава, указанного в пункте "а", для того, чтоб половина его сконденсировалась ?
- г. При каком давлении полностью исчезнет жидкая фаза в процессе понижения давления пара системы, содержащей 80 мол.% дихлорэтана ?
- д. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 80 мол.% дихлорэтана, чтобы получить азеотропную смесь ?
- е. Сколько молей дихлорэтана перейдет в пар, если над жидким раствором состава 80 мол.% дихлорэтана понизить давление пара до 300 мм рт. ст. ?
- ж. 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 2255 кДж/кг. Определить повышение температуры кипения водного раствора, содержащего 0,001 моль растворенного нелетучего вещества в 0,100 кг воды.
3. Раствор, содержащий 0,8718 моль тростникового сахара в 1 л при 18°C, изоосмотичен с раствором хлористого натрия, содержащим 29,232 г соли в 1 л раствора. Определить кажущуюся степень диссоциации хлористого натрия.
4. Хлорид олова (IV) и четыреххлористый углерод образуют идеальный раствор. Определить изменение изобарного потенциала при 293 К для 0,5 кг раствора, в котором содержится 0,5 мол. доли

SnCl_4 .

5. Используя результаты криоскопических исследований, вычислить коэффициенты активности глюкозы для указанных ниже составов водного раствора глюкозы. $K_{\text{кр}} = 1,86^\circ$.

m	моль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 1000 г H_2O	0,0198	0,1325	0,4075	1,102
ΔT		0,0363	0,2475	0,7719	2,117

6. Зависимость температуры кипения от состава жидкого раствора и пара для системы этиловый спирт - четыреххлористый углерод представлена на рис. 8, I.

- При какой температуре начнется конденсация пара состава 20 мол. % этилового спирта ?
- Пар какого состава начнет конденсироваться при $66,5^\circ\text{C}$ при охлаждении пара состава 20 мол. % этилового спирта ?
- Обозначить на диаграмме точкой К систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав парообразной фазы 20 мол. % четыреххлористого углерода.
- Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной смеси состава 80 % четыреххлористого углерода ?
- Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 2 кг исходной смеси состава 80 % четыреххлористого углерода нагреть до $66,5^\circ\text{C}$.
- Нагреть до $66,5^\circ\text{C}$ 20 моль парожидкостной смеси, общий состав которой 80 мол. % CCl_4 . Определить, сколько граммов CCl_4 будет содержаться в жидкости при этой температуре.
- Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если система 5 моль CCl_4 и 5 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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 5188 Дж/моль при температуре плавления $327,5^\circ\text{C}$. Вычислить температуру замер-

зания раствора, содержащего I мол.% примесей, которые не растворяются в твердом свинце.

3. Вычислить давление паров воды над 25% - ным по массе раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $20^{\circ}C$. Давление паров воды при этой температуре равно $23,17 Па$.

4. Раствор, состоящий из бензола и толуола, содержит 30 % толуола. Определить давление пара раствора и состав пара, выразив его в мольных долях. Давление пара бензола $1,6023 \cdot 10^4 Па$, толуола $4,892 \cdot 10^3 Па$.

5. Используя результаты криоскопических исследований, вычислить коэффициенты активности глицерина в указанных ниже растворах.

$$K_{кр} = 1,86^{\circ}$$

m	моль $C_3H_7O_3$ 1000 г H_2O	0,0100	0,1008	0,2031	0,9836	5,24
ΔT		0,0186	0,1869	0,3757	1,8880	11,15

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкости для системы 1,4 диоксан - вода представлена на рис. 8.5.

- Сколько степеней свободы имеет система состава 80 мол.% воды при $92^{\circ}C$?
- Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения ?
- Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара ?
- Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 80 мол.% воды, нагреть до $91^{\circ}C$?
- В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 80 мол.% воды, при $90^{\circ}C$?
- Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной смеси состава 80 мол.% воды ?
- Жидкость неизвестного состава кипит при $80^{\circ}C$. Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура кипения ее повысится до $92^{\circ}C$.

Задание 8

1. Изменяется 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, для воды - 1,86.^o
 3. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды. Определить моляльности раствора.
 4. Смешаны 0,5 моль вещества А с 0,3 моль вещества В при 300 К. Вычислить изменение энтропии и изменение энергии Гиббса, если известно, что вещества А и В образуют идеальный раствор.
 5. Используя результаты криоскопических исследований, вычислить коэффициенты активности ацетона в указанных ниже водных растворах. $K_{кр} = 1,86$.^o
- | | | | | | | |
|------------|--|--------|--------|-------|-------|-------|
| m | $\frac{\text{моль } \text{CH}_3\text{COCH}_3}{1000\text{г } \text{H}_2\text{O}}$ | 0,0200 | 0,1008 | 0,518 | 1,072 | 3,822 |
| ΔT | | 0,0372 | 0,1846 | 0,920 | 1,930 | 6,55 |
6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы 1,4-диоксан - вода представлена на рис. 8.5.
 - а. Сколько степеней свободы имеет система состава 50 мол.%. H_2O - азеотропная смесь при 88^oС ?
 - б. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 10 мол.% воды, нагреть до 95^oС.
 - в. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной смеси состава 10 мол.% воды.
 - г. Жидкость неизвестного состава кипит при 92,8^oС. Определить ее состав, если при добавлении некоторого количества воды температура кипения ее опустится до 90^oС.
 - д. До какой температуры нужно охладить пар состава 10 мол.%

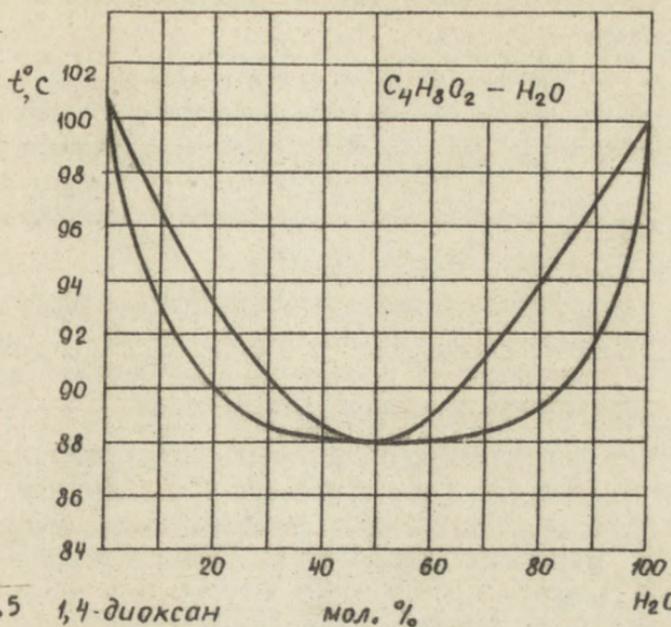


Рис. 8.5

1,4-диоксан

мол. %

H_2O

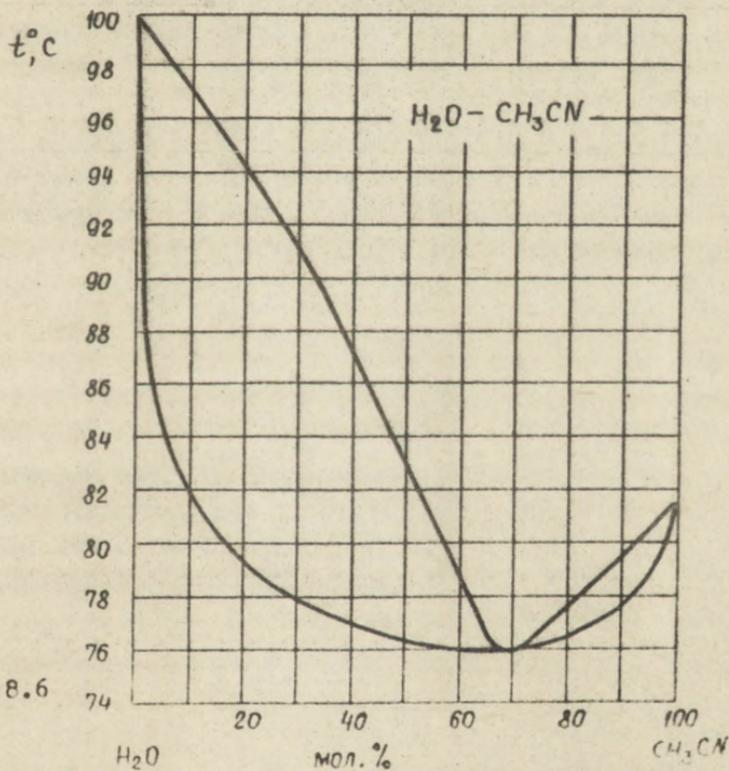


Рис. 8.6

H_2O

мол. %

CH_3CN

H_2O , чтобы половина его сконденсировалась ?

- е. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре $92^\circ C$, каков будет состав первых капель жидкости ?
- ж. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 20 моль воды и 80 моль 1,4-диоксиана, нагреть до $92^\circ C$?

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 $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры и $30,55 \cdot 10^3$ кг бензола, на $0,246^\circ$. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна 9,8 кДж/моль. Определить молекулярную массу камфоры.

3. При $90^\circ C$ давление пара толуола равно 533 гПа, а о-ксилола - 200 гПа. Каков состав жидкой смеси, которая будет кипеть при $90^\circ C$, если давление равно 0,5 атм ? Каков состав образующихся паров ?

4. Используя метод отрезков, отсекаемых от осей координат, определить парциальный мольный объем HNO_3 в водном растворе азотной кислоты с мольной долей HNO_3 , равной 0,3, основываясь на следующих данных (g - массовая доля):

100·g	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
100·g	62,64	82,33	93,40	99,60	
$\rho, \text{г/см}^3$	1,38	1,46	1,49	1,51	

5. Коэффициент активности γ_2 (концентрация раствора выражена в мольных долях растворенного вещества) в некотором разбавленном растворе равен $\gamma_2 = e^{Ax_2^2}$, где А - константа при данной температуре. Вывести выражение для коэффициента активности растворителя γ_1 через А и x_2 .

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и состава

жидкого раствора для системы ацетонитрил - вода представлена на рис. 8.6 .

- а. Указать на диаграмме точки (записать их координаты) , где в равновесии находятся две фазы одинакового состава.
- б. Жидкость неизвестного состава кипит при 78°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества ацетонитрила температура кипения ее повысилась до 80°C .
- в. Какой компонент и в каком количестве может быть выделен в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 90 мол.% ацетонитрила ?
- г. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 16 моль ацетонитрила и 4 моль воды, нагреть до 77°C ?
- д. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 80 мол.% ацетонитрила ?
- е. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 16 моль ацетонитрила и 4 моль воды, чтобы получить азеотропную смесь ?
- ж. 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 1000 г воды, замерзает при $-0,0054^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды равна $1,86^{\circ}$. Определить изотонический коэффициент.
3. Давление паров ртути над амальгамой, содержащей 1,14 г олова в 100 г ртути, равно 1005 гПа. Определить давление паров чистой ртути при той же температуре.
4. Определить плотность 40% -ного водного раствора метилового спирта, если парциальные молярные объемы воды и спирта в этом растворе соответственно равны 17,5 и 39 см^3 .
5. Вычислить активность и рациональный коэффициент активности ацетона в водном растворе, если $\chi_{\text{ац}} = 0,318$, $P_{\text{ац}} = 203 \text{ гПа}$,

$P_{\text{ад}}^{\circ} = 305 \text{ гПа}$. Дать заключение о характере отклонения раствора от идеальности.

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и состава жидкого раствора для системы ацетонитрил - вода представлена на рис. 8,6.

- а. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 30 мол. % воды при 76°C (азеотропная смесь) ?
- б. Смесь ацетонитрила и воды неизвестного состава начинает кипеть при 78°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура начала кипения повысилась до 83°C .
- в. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 4 моль ацетонитрила и 16 моль воды, чтобы получить азеотропную смесь?
- г. Каков будет в пределе состав дистиллята и кубового остатка в результате ректификационной перегонки раствора, содержащего 20 мол. % ацетонитрила ?
- д. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 мол. % ацетонитрила, при 88°C ?

Задание II

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 $31,66 \text{ гПа}$. $K_{\text{кр}}$ воды = $1,86^{\circ}$.

3. При температуре 27°C осмотическое давление раствора сахара 1066 гПа . Определить осмотическое давление этого раствора при 0°C .

4. Определить графически парциальный мольный объем CuSO_4 в растворе, моляльность которого $m = 0,3$. Для решения воспользоваться данными:

C_{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

5. Используя результаты криоскопических исследований, вычислить коэффициент активности ацетона в указанных ниже водных растворах. Криоскопическая постоянная воды $1,86^\circ$

m	$\frac{\text{моль } \text{CH}_3\text{COCH}_3}{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}$	0,0200	0,1008	0,518	1,072	3,822
ΔT		0,0372	0,1846	0,920	1,930	6,55

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы фтористый водород - вода представлена на рис. 8.7.

- При какой температуре закипит жидкость состава 10 мол.% фтористого водорода ?
- Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения ?
- Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара ?
- Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 2 кг исходной жидкой смеси состава 10 мол.% фтористого водорода ?
- Как изменится состав пара над жидкостью, содержащей 10 мол.% фтористого водорода, если к ней прибавить некоторое количество воды ?
- Вычислить в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 105°C .
- Нагреты до 80°C 10 моль парожидкостной смеси, имеющей состав 50 мол.% фтористого водорода. Определить, сколько граммов H_2O 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_1^0 и P_2^0 - давления насыщенного пара над чистыми компонентами.

2. Давление пара 500 г бензола при $60,6^\circ\text{C}$ равно 533 гПа, но оно упало до 514 гПа, когда в бензоле растворили 19 г нелетучего органического вещества. Какова относительная молеку-

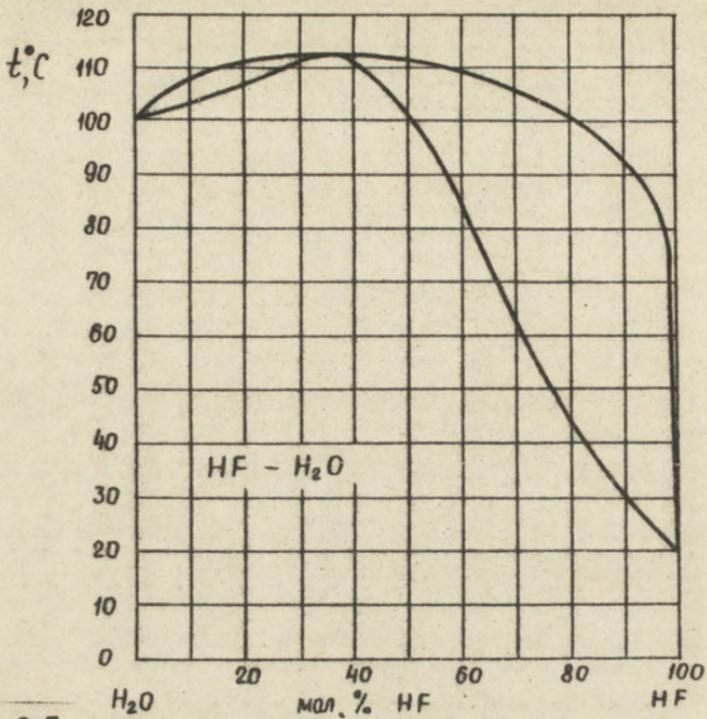


Рис. 8.7

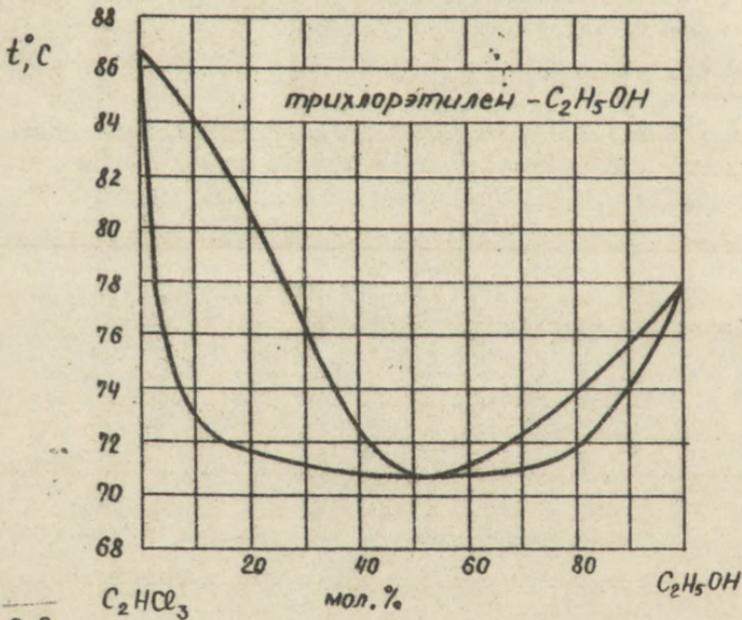


Рис. 8.8

лярная масса этого вещества γ

3. Рассчитать осмотическое давление 0,05 М раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия $\alpha = 0,8$.

4. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе, содержащем мольную долю хлороформа, равную 0,4693, составляют соответственно 74,166 и 80,235 см³/моль. Каков объем раствора массой 1 кг? Каков объем несмешанных компонентов, если молярные объемы равны соответственно 73,993 и 80,665 см³/моль?

5. Давление пара C_2H_5OH и H_2O при 20°C над растворами указанных ниже составов следующее:

C_2H_5OH , мас .%	$P_{C_2H_5OH}$ мм рт.ст.	P_{H_2O} мм рт. ст.
0	0	17,5
20	12,6	15,9
40	20,7	14,7
60	25,7	14,1
80	31,2	11,3
100	43,6	0

Найти активность и коэффициент активности каждого компонента в растворах, содержащих 40 и 60 мас .% C_2H_5OH .

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы фтористый водород - вода представлена на рис. 8.7.

а. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 70 мол.% фтористого водорода?

б. Какого компонента и в каком количестве нужно добавить к смеси, содержащей 5 молей фтористого водорода и 45 молей воды, чтобы получить азеотропную смесь?

в. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания смеси, содержащей 80 мол.% фтористого водорода?

г. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии, если смесь 70 моль фтористого водорода и 30 моль H_2O нагрета

до 90°C .

- д. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 80 мол.% фтористого водорода ?
- е. При какой температуре вся исходная жидкость состава 80 мол.% фтористого водорода обратится в пар ?

Задание 13

1. Что такое моль раствора ?

2. Растворение 1,2324 г нафталина в 88,26 г этилового эфира повысило температуру кипения эфира на $0,234^{\circ}$ по сравнению с температурой кипения чистого эфира $34,0^{\circ}\text{C}$. Вычислить молярную теплоту испарения эфира.

3. Определить расходный коэффициент водяного пара при перегонке нитробензола с водяным паром, если смесь нитробензола и воды при атмосферном давлении кипит при 99°C . При этой температуре давление насыщенного пара нитробензола $36,0 \text{ гПа}$, а давление насыщенного пара воды $976,8 \text{ гПа}$.

4. Найти интегральную теплоту растворения 1 моля H_2SO_4 в 10 молях воды, если парциальные молярные теплоты растворения кислоты и воды равны соответственно - 55,96 Дж/моль и - 804,00 Дж/моль.

5. Вычислить коэффициент активности брома в растворе четыреххлористого углерода, над которым парциальное давление брома составляет $13,7 \text{ гПа}$. Состав раствора в молярных долях: 0,025 Br_2 и 0,975 CCl_4 . Давление пара чистого брома при той же температуре : 284 гПа .

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы трихлорэтилен - этиловый спирт представлена на рис. 8,8.

- а. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 52 мол.% этилового спирта при $70,6^{\circ}\text{C}$ (азеотропная смесь) ?
- б. Определить, в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг смеси, содержащей 30 мол.% этилового спирта при 80°C , чтобы началось кипение без изменения температуры.
- в. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в про-

цессе нагревания системы, содержащей 20 мол.% этилового спирта ?

- г. Рассчитать количество пара (кг), которое получится при нагревании 10 кг раствора, содержащего 20 мол.% этилового спирта, до 76°C .
- д. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 10 моль этилового спирта и 40 моль трихлорэтилена ?
- е. Обозначить на диаграмме точкой К систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав исходной парообразной фазы 20 мол.% трихлорэтилена.
- ж. При какой температуре вся исходная жидкость состава 20 мол.% трихлорэтилена обратится в пар ?

Задание 14

1. Температура кипения раствора, содержащего 4,14 г глюкозы в 100 г воды, на $0,122^{\circ}$ 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 $40,7\text{ кДж/моль}$.

2. Определить активность воды в растворах мочевины указанных составов по давлению насыщенного пара:

m	моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
	1000 г H_2O						

P_1 , мм рт. ст. 17,54 17,24 16,96 16,70 16,45 16,21

3. Зависимость объема раствора NaCl в воде от числа молей хлористого натрия (n_2) на 1000 г H_2O выражается уравнением

$$V = 1000 + 16,63 n_2 + 1,774 n_2^{3/2} + 0,1194 n_2^3.$$

Вывести уравнение зависимости парциального мольного объема NaCl в водном растворе от числа молей n_2 .

4. При 298 K давление водяного пара равно $31,7\text{ гПа}$, а давление пара морской воды $30,5\text{ гПа}$. Полагая, что морская вода содержит только хлористый натрий, оценить концентрацию соли.

5. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы изобутанол - толуол представлена на рис. 8.9.

- а. При какой температуре закипит жидкость состава 20 мол.% толуола ?
- б. 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 ?
- в. При какой температуре вся исходная жидкость состава 20 мол.% толуола обратится в пар ?
- г. Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 1,2 кг смеси состава 20 мол.% толуола ?
- д. Жидкость неизвестного состава кипит при 104°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества изобутанола температура кипения ее повысится до 106°C .
- е. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 мол.% толуола, при 103°C ?
- ж. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 10 молей толуола и 40 моль 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 $P_2 = k \chi_2$ 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 100800 Па . Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в указанном растворе.
3. Определить соотношение между марганцем и железом в сплаве, если данный сплав затвердевает при температуре на 4° ниже, чем чистое железо. Криоскопическая постоянная железа равна $13,4^{\circ}$.
4. При $293,2 \text{ K}$ плотность 60% -ного водного раствора метилового спирта $0,8946 \text{ г/мл}$. Вычислить объем 1 моль раствора.

5. По приведенным ниже давлениям насыщенного пара раствора мочевины при 25°C рассчитать активность растворителя и коэффициент активности растворенного вещества.

m	моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1000 г H_2O	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
-----	--	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----

P , мм рт. ст. 23,76 23,35 22,97 22,61 22,27 21,94 21,63

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы изобутанол - толуол представлена на рис. 8.9.

- Сколько степеней свободы имеет система состава 80 мол.% толуола при 104°C ?
- При какой температуре закипит жидкость состава 80 мол.% толуола ?
- Определить массу пара и жидкости, если 1 кг жидкости состава 80 мол.% толуола нагреть до $103,5^{\circ}\text{C}$.
- Определить минимальное количество и какого компонента нужно добавить к 1 кг системы, содержащей 80 мол.% толуола при 101°C , чтобы началось кипение без изменения температуры.
- Какой компонент и в каком количестве может быть выделен в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 80 мол.% толуола ?
- Обозначить на диаграмме точкой К систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав исходной парообразной фазы 80 мол.% толуола.
- В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 80 мол.% толуола при 104°C .

Задание 16

- Вывести выражение, связывающее понижение температуры замораживания идеального раствора с его составом.
- Давление пара раствора, содержащего 13 г нелетучего растворенного вещества в 100 г воды, при 26°C равно $34,48 \text{ гПа}$. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества, считая раствор идеальным. Давление пара воды при этой температуре равно $37,40 \text{ гПа}$.

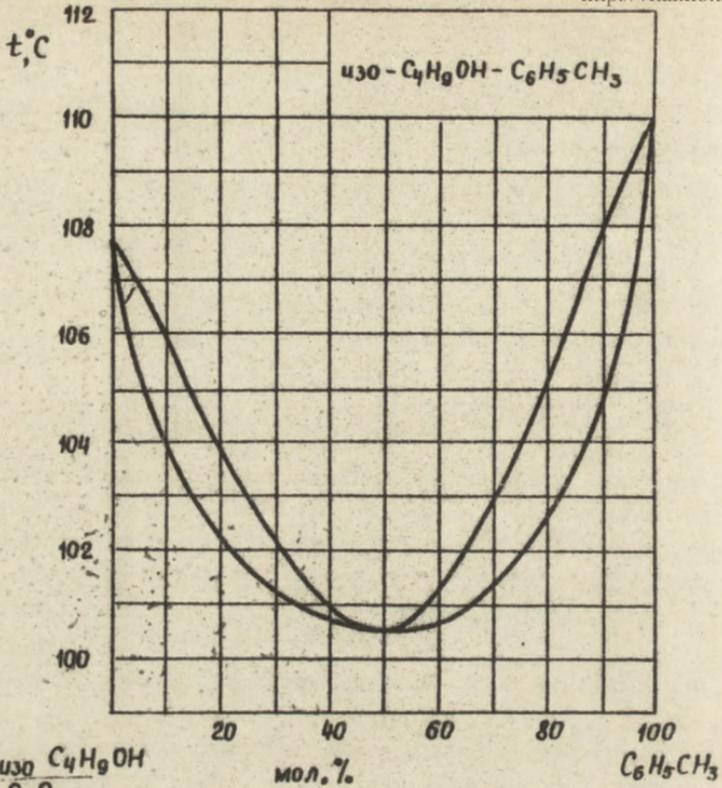


Рис. 8.9
из C_4H_9OH

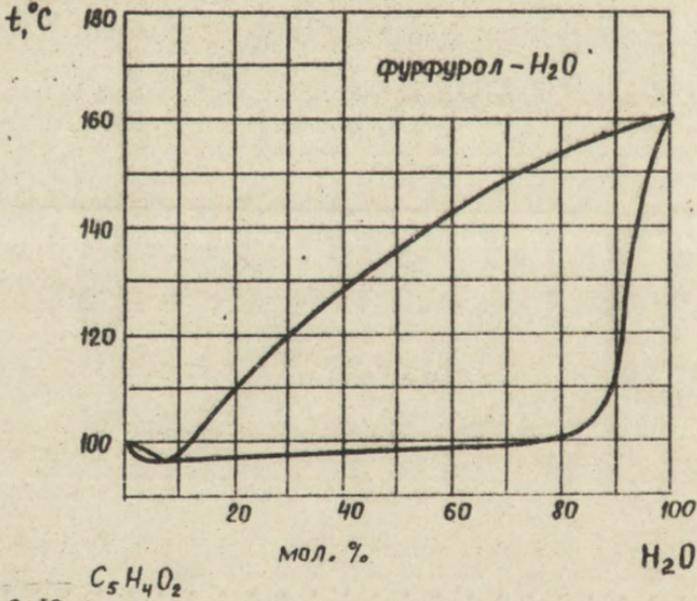


Рис. 8.10



3. Имеются растворы, содержащие в равных массах воды: первый 0,25 молей сахара, второй 0,13 моль хлорида кальция. Оба раствора кипят при одинаковой температуре. Определить кажущуюся степень диссоциации $CaCl_2$ в растворе.

4. В 20% -ном водном растворе метанола парциальный мольный объем и парциальная мольная энтропия метилового спирта имеют следующие значения:

$$\bar{V}_{CH_3OH} = 38 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad \bar{S}_{CH_3OH} = 143,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

Как меняется с ростом температуры химический потенциал метилового спирта в этом растворе при постоянном давлении?

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 пропанола	0	0,05	0,200	0,600	0,900	1,000
P_{H_2O}	23,76	23,2	21,8	19,9	8,13	0,00
$P_{\text{пропанола}}$	0,00	10,8	13,6	15,5	19,4	21,76

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы изобутанол - толуол представлена на рис. 8.9.

- При какой температуре закипит жидкость состава 20 мол.% толуола?
- Как будет меняться состав исходной жидкости 20 мол.% толуола в ходе испарения?
- Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара?
- При какой температуре вся исходная жидкость обратится в пар?
- Какого компонента и в каком количестве(кг) нужно добавить к смеси, содержащей 5 моль толуола и 20 моль изобутанола, чтобы получить азеотропную смесь?
- Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 20 мол.% толуола?
- Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 10 кг смеси, содержащей

20 мол.% толуола, нагреть до 103°C ?

Задание 17

1. Каким из растворителей: четыреххлористый углерод, бензол или вода - целесообразнее пользоваться для определения молекулярной массы 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 ?

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 ?

4. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие концентрации:

в CCl_4 , г/л	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
в воде, г/л	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 молекулярную массу уксусной кислоты в четыреххлористом углероде.

5. Ниже приведены парциальные давления (в мм рт. ст.) для водного раствора н-пропанола при 25°C . Рассчитать коэффициенты активности воды и н-пропанола в указанных растворах:

$X_{\text{н-пропанола}}$	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	23,76	22,7	21,8	21,7	13,4	0
$P_{\text{н-пропанола}}$	0	13,2	13,6	14,2	17,8	21,76

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы фурфурол - вода представлена на рис. 8.10.

а. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 60 мол.% фурфурола при 130°C ?

б. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 60 мол.% фурфурола ?

в. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости,

содержащей 80 мол.% фурфурола, нагреть до 140°C .

- г. Определить в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг системы, содержащей 90 мол.% фурфурола, при 100°C , чтобы началось кипение без изменения температуры ?
- д. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 60 мол.% фурфурола ?
- е. Жидкость неизвестного состава кипит при 115°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества фурфурола температура кипения ее повысится до 140°C .
- ж. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре 150°C , каков будет состав первых капель жидкости ?

Задание 18

1. Имеются 0,1 М растворы NaCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 $0,77 \times 10^{-3}$ кг ацетанилида ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$) 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.
3. При смешении 125,4 г висмута с 973 г магния выделилось 16200 Дж тепла. Определить парциальную мольную теплоту растворения висмута, если парциальная мольная теплота растворения магния в этом растворе равна - 349000 Дж/моль.
4. Какое количество иода останется в 100 мл водного раствора, который был насыщен при 25°C , после взбалтывания с 100 мл сероуглерода ? Растворимость иода в воде при 25°C равна 0,34 г/л. Коэффициент распределения иода между сероуглеродом и водой равен 590.
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 не растворим в воде, а парциальные 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 переходит в дистиллят совместно с водой.

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы оксид серы (VI) - вода представлена на рис. 8.II.

- а. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 53 мол.% H_2O (азеотропная смесь) ?
- б. При какой температуре начнется конденсация пара состава 80 мол.% H_2O ?
- в. Пар какого состава начнет конденсироваться при температуре 326°C , каков будет состав первых капель жидкости ?
- г. Обозначить на диаграмме точкой К систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав исходной и парообразной фазы 90 мол.% H_2O .
- д. Сколько моль H_2O перейдет в пар, если систему, содержащую 6 моль оксида серы и 54 моль воды, нагреть до 300°C ?
- е. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 20 кг смеси, содержащей 80 мол.% H_2O ?
- ж. Какого компонента и какое количество (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 6 моль оксида серы и 54 моль воды, чтобы получить азеотропную смесь ?

Задание 19

1. Вывести выражение для расчета молекулярной 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 $59,31 \text{ гПа}$, а давление пара метанола $118,23 \text{ гПа}$. Рассчитать: а/ мольную долю метанола и этанола в растворе, полученном при смешивании 100 г метанола и 100 г этанола; б/ парциальные давления и общее давление пара раствора; в/ мольную долю метанола в паре.

3. Давление пара водного раствора нелетучего вещества при 28°C равно $37,31 \text{ гПа}$. Давление пара воды при этой температуре равно $37,40 \text{ гПа}$. Каковы температуры замерзания и кипения этого раствора ? Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные

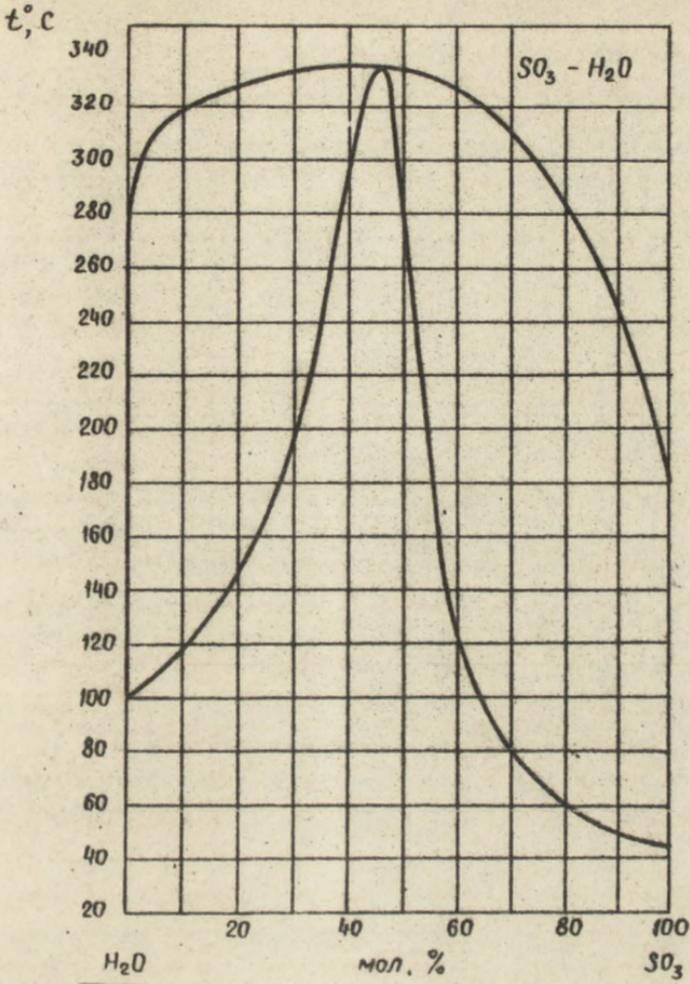


Рис. 8.11

воды соответственно равны $1,86^\circ$ и $0,514^\circ$.

4. Рассчитать ΔH , ΔS и ΔG смешения 1 моль бензола и 2 моль толуола при 25°C .
5. Определить активность 0,1 М раствора глицерина, если он замерзает при $-0,2^\circ\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды $1,86^\circ$.
6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы вода - пропиловый спирт представлена на рис. 8.12.
 - а. Найти состав жидкости, кипящей при 70°C .
 - б. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 20 мол.% пропилового спирта ?
 - в. Смесь спирта и воды начинает кипеть при 57°C . Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура начала кипения повысится до 70°C .
 - г. Укажите число компонентов, фаз, степеней свободы для системы, содержащей 71 мас. % пропилового спирта при 37°C (азетропная смесь) .
 - д. Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 4 моль воды и 16 моль спирта, нагреть до 70°C ?
 - е. Какой компонент и в каком количестве (кг) можно выделить в чистом виде при ректификации 10 кг смеси, содержащей 80 мас. % воды ?

Задание 20

1. Вывести выражение для расчета криоскопической постоянной растворителя.
2. Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества, с молярной массой 182 в 42 г бензола, кипит при $80,27^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого бензола $80,1^\circ\text{C}$. Определить молярную теплоту испарения бензола.
3. Вычислить молекулярную массу мочевины, если водный раствор, содержащий 0,3680 г мочевины в 200 мл, при 20°C имеет осмотическое давление $74,630 \text{ Па}$.
4. Рассчитать плотность 80%-ного (мас.) раствора метанола, если парциальные молярные объемы воды и метанола в этом растворе

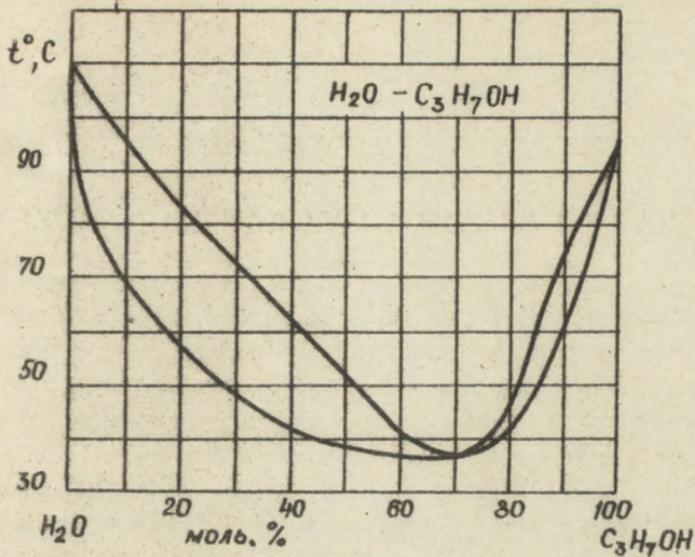


Рис. 8.12

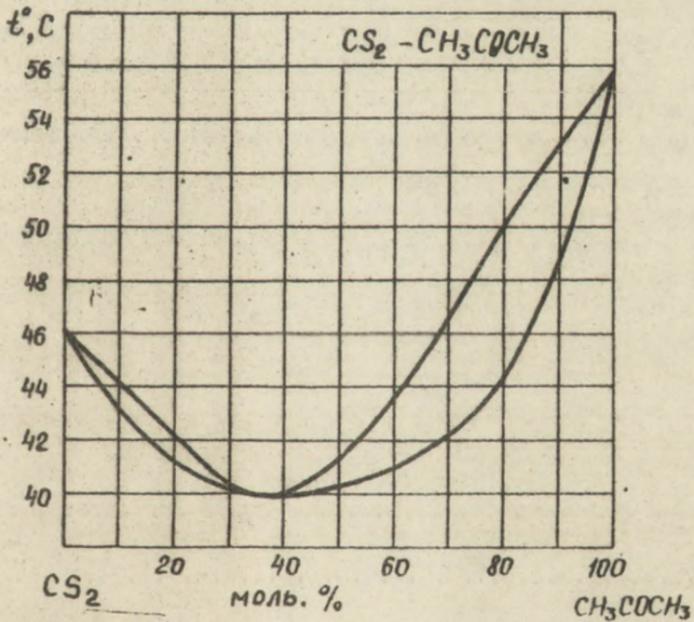


Рис. 8.13

соответственно равны 15,4 и 40,4 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 .

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы сероуглерод- ацетон представлена на рис. 8.13

- а. Указать на диаграмме (записать их координаты) , где в равновесии находятся две фазы одинакового состава.
- б. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 65 мол.% сероуглерода при 40°C (азеотропная смесь) ?
- в. 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 ?
- г. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 152 г сероуглерода и 464 г ацетона, чтобы получить азеотропную смесь ?
- д. Определить в каком количестве и какого компонента нужно добавить к 1 кг смеси, содержащей 20 мол.% сероуглерода, при 42°C, чтобы началось кипение без изменения температуры .
- е. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 мол.% сероуглерода, при 52°C?
- ж. 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 одного из компонентов этого раствора от его молярной доли.
2. Раствор, содержащий 0,171 г серной кислоты в 1000 г воды, замерзает при $-0,0054^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды равна $1,86^{\circ}$. Определить изотонический коэффициент.
3. При 90°C давление пара толуола равно $533,1$ гПа, а оксиолола $199,9$ гПа. Каков состав жидкой смеси, которая будет кипеть при 90°C , если давление равно $506,5$ гПа? Каков состав образующихся паров?
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.
5. Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 мас. % метанола, равна $834,6$ кг/м³, а парциальный молярный объем воды в нем $16,8$ см³/моль. Вычислить парциальный молярный объем спирта в этом растворе.
6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы вода - муравьиная кислота представлена на рис. 8.15.
 - а. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 80 мол. % воды, при 36°C ?
 - б. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 80 мол. % воды?
 - в. Определить массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 80 мол. % воды, нагреть до 41°C .
 - г. 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?
 - д. При какой температуре полностью исчезнет жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей 80 мол. % воды?
 - е. Жидкость неизвестного состава кипит при $38,8^{\circ}\text{C}$. Определить ее состав, если при добавлении к ней некоторого количества муравьиной кислоты температура ее кипения понизится до 34°C .

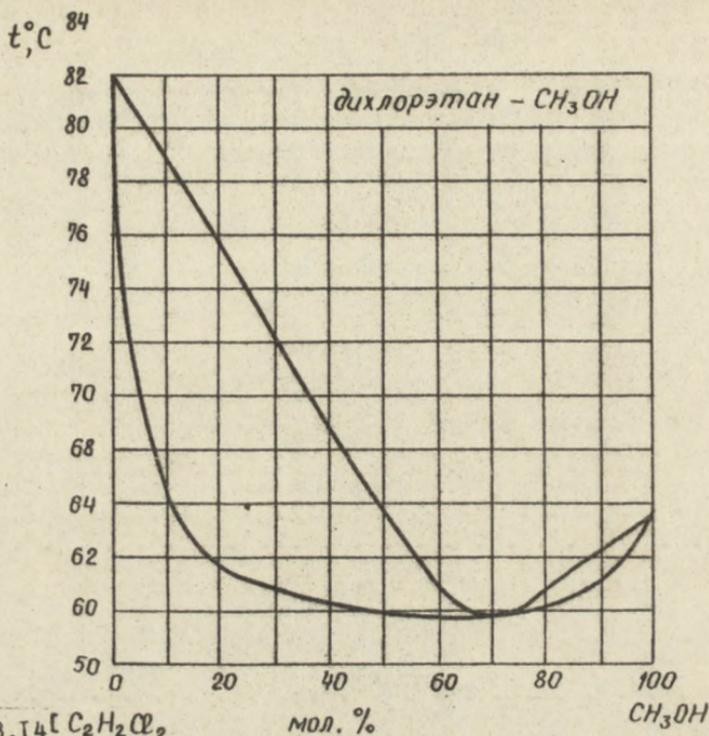


Рис. 8.14 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

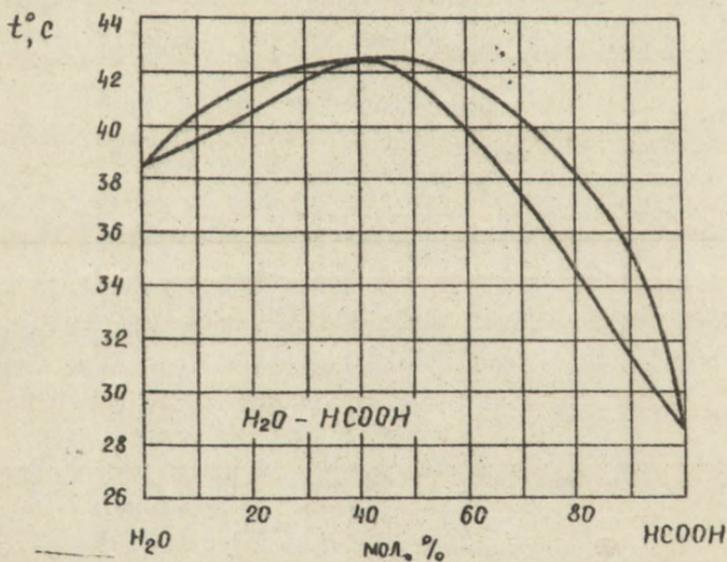


Рис. 8.15

ж. Пар какого состава начнет конденсироваться при 34°C , каков будет состав первых капель жидкости ?

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

$$V_{\text{общ}} = 55,51 V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3.$$

Определить парциальный молярный объемы хлористого натрия в $0,5m$ растворе его .

3. Распределение иода между CCl_4 и водой при 25°C определяется следующими данными :

$$C_1 \quad 0,004412 \quad 0,006966 \quad 0,01088 \quad 0,0256$$

$$C_2 \quad 0,0000516 \quad 0,0000818 \quad 0,0001276 \quad 0,0002913$$

В обоих растворителях пар имеет одинаковую молекулярную массу. Сколько CCl_4 необходимо взять, чтобы путем однократного экстрагирования извлечь из 100 мл водного раствора 90 % всего растворенного иода ?

4. Удельная теплота испарения воды при нормальной температуре кипения равна 2256 кДж/кг . Определить повышение температуры кипения водного раствора, содержащего $0,005$ моль растворенного нелетучего вещества в $0,200 \text{ кг}$ воды.

5. Рассчитать осмотическое давление $0,05 \text{ м}$ раствора сульфата натрия при 300 K , если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия равна $0,8$.

6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы дихлорэтан - метанол представлена на рис. 8.14.

а. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая $68 \text{ мол.}\%$ метанола, при 59°C (азеотропная смесь) .

б. При какой температуре начнется конденсация пара состава $20 \text{ мол.}\%$ метанола ?

в. Какие количества каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой фазе и парах, если 1 кг смеси состава $20 \text{ мол.}\%$ метанола нагреть до 70°C ?

г. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить

- к смеси, содержащей 66 г метанола и 768 г дихлорэтана, чтобы получить азеотропную смесь ?
- д. Какой компонент и в каком количестве можно выделить в чистом виде при ректификации 2 кг смеси, содержащей 20 мол.% метанола ?
- е. Найти состав жидкости, кипящей при 62°C .
- ж. Обозначить на диаграмме точкой К систему, состоящую из равных количеств жидкой и парообразной фаз, если состав исходной парообразной фазы 30 мол.% .

ПРОГРАММА "ИНТЕГРАЛ" ДЛЯ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРА ВЗ-34 *

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПА	4-	17	-	11
01	ХУ	14	18	ИП 9	69
02	ПВ	44	19	Х	12
03	КИП 4	Г4	20	ИП 8	68
04	0	00	21	+	10
05	П 8	48	22	П 8	48
06	С/П	50	23	КИП 4	Г 4
07	КЕ	4С	24	ИП С	6С
08	ХУ	14	25	ПА	4-
09	ПД	4Г	26	ИЦД	6Г
10	ИПВ	64	27	П 8	44
11	+	10	28	ИП 8	68
12	2	02	29	С/П	50
13	÷	13	30	БП	51
14	П 9	49	31	07	07
15	ИП С	6С			
16	ИП А	6-			

ИНСТРУКЦИЯ К ПРОГРАММЕ

1. Включить микрокалькулятор.
2. Перейти в режим программирования : *F PRG*.
3. Набрать программу.
4. Перейти в режим автоматической работы : *F AVT*.
5. Возвратиться к началу программы: В/0.
6. Ввести начальные значения Y_1 и X_1 : $Y_1 \uparrow X_1$ С/П (на табло загорается 0).
7. Ввести следующую пару значений Y_2 и X_2 : $Y_2 \uparrow X_2$ С/П (на табло загорается значение интеграла).
8. Ввести все пары значений: Y и X . Значение интегралов каждый

* Программа "Интеграл" составлена доцентом В.Б.Чернышом.

раз суммируется.

9. Вызвать на индикацию число введенных пар значений: ИП 4.
10. Для работы с новой серией данных нажать последовательно клавиши: В/0 0 ИП 4.

Контрольные пример:

У	Х
0 ↑ 0	(на табло 0)
1 ↑ 1	(на табло 0,5)
2 ↑ 2	(на табло 2)
3 ↑ 3	(на табло 4,5)
ИП 4	(на табло 4)

ПРОГРАММА "Прямая"

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	КНОП	54	37	-	11	74	П7	47
01	П6	46	38	ИПО	60	75	I	01
02	ИП1	61	39	ИП4	64	76	-	11
03	+	10	40	X	12	77	ИПД	6Г
04	П1	41	41	ИП1	61	78	+	13
05	ИП6	66	42	ГХ ²	22	79	2	02
06	ГХ ²	22	43	-	11	80	ИПО	60
07	ИП4	64	44	ПД	4Г	81	-	11
08	+	10	45	+	13	82	+	13
09	П4	44	46	ПА	4-	83	ИП6	66
10	С/П	50	47	С/П	50	84	X	12
11	КНОП	54	48	ИП2	62	85		21
12	П7	47	49	ИП4	64	86	С/П	50
13	ИП2	62	50	X	12	87	ИП4	64
14	+	10	51	ИП1	61	88	ИПО	60
15	П2	42	52	ИП3	63	89	+	13
16	ИП7	67	53	X	12	90		21
17	ГХ ²	22	54	-	11	91	X	12
18	ИП5	65	55	ИПД	6Г	92	С/П	50
19	+	10	56	+	13	93	ИП7	67
20	П5	45	57	ПВ	4	94		21
21	ИП6	66	58	С/П	50	95	С/П	50
22	ИП7	67	59	ИПА	6-	96	ИПО	60
23	X	12	60	+	13	97	С/П	50
24	ИП3	63	61	С/П	50			
25	+	10	62	ИПА	6-		Конец	
26	П3	43	63	ГХ ²	22			
27	I	01	64	ИПД	6Г			
28	ИПО	60	65	X	12			
29	+	10	66	ИПО	60			
30	ПО	40	67	ИП5	65			
31	С/П	50	68	X	12			
32	ИП3	63	69	ИП2	62			
33	X	12	70	ГХ ²	22			
34	ИП1	61	71	-	11			
35	ИП2	62	72	П6	46			
36	X	12	73	+	13			

ИНСТРУКЦИЯ К ПРОГРАММЕ "П Р Я М А Я"

№ п/п	Операция	Нажимаемые клавиши
I	Включите микрокалькулятор	
2	Перейдите в режим "Программирование"	ПРТ
3	Занесите программу	
4	Перейдите в режим "Автоматическая работа"	АВТ
5	Обнулите регистры 0-5	Сх ПО П1 ... П5
6	Наберите на клавиатуре значение X_1	
7	Занесите X_1	В/О С/П
8	Наберите на клавиатуре Y_1	
9	Занесите Y_1	С/П
10	Введите X_2 и Y_2 аналогичным образом (выполните со значениями X_2 и Y_2 операции 6-9) и т.д., пока не будут обработаны все n взятых точек титрования	
11	Вычислите параметр a и прочтите его значение на индикаторе	С/П
12	Вычислите значение параметра b и прочтите его на индикаторе	С/П
13	Вычислите значение параметра c и прочтите его на индикаторе	С/П
14	Вычислите величину S_a и прочтите ее на индикаторе	С/П
15	Вычислите величину S_b и прочтите ее на индикаторе	С/П
16	Вызовите на индикатор величину τ	С/П
17	Вызовите на индикацию число n	С/П

Примечания. I. При необходимости продолжить ввод исходных данных той же серии, продолжать действовать по инструкции, начиная с пункта 6. Для обработки другой серии данных повторить все, начиная с п. 5. В программе занят весь объем программной памяти и регистры 0-7, А, В и Д. Свободны регистры 8, 9 и С.

Пояснение к программе

Уравнение прямой:

$$Y = ax + b$$

- 115 -

- r - коэффициент линейной корреляции регрессии Y на X .
 c - длина отрезка, отсекаемого прямой на оси X .

II. Программа "ПРЯМАЯ" составлена А.Ф.Бочковым.

СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ 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, кг/м³
 K - коэффициент распределения
 M - молекулярная масса
 n_i - число молей i -го компонента
 X_i - молярная доля i -го компонента
 P - давление, Па
 V - объем, мл, м³
 Π - осмотическое давление
 f - летучесть
 P_i - парциальное давление i -го компонента над раствором, Па
 P_i° - давление насыщенного пара компонента в чистом состоянии, Па
 μ_i - химический потенциал i -го компонента, кДж/моль
 m_i - моляльная концентрация, моль/1000 г растворителя
 g_i - массовая доля, процент
 N - нормальная концентрация, моль/л
 C - молярная концентрация, моль/л
 α - степень диссоциации

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Физическая химия / Под ред. В.Г. Краснова. М.: Высшая школа, 1984. 687 с.
2. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. 580 с.
3. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1983. 456 с.
4. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1966. 509 с.
5. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Москва, 1962. 438 с.
6. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. М.: Мир, 1972. 442 с.
7. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высшая школа, 1985. 192 с.
8. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / Под ред. С.Ф. Белевского. М.: Высшая школа, 1979. 119 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1.	Способы выражения концентрации раствора	3
Глава 2.	Парциальные молярные величины	6
Глава 3.	Идеальные растворы	17
	3.1. Закон Рауля	18
	3.2. Температура кипения и замерзания идеального раствора	20
	3.3. Осмотическое давление	23
Глава 4.	Равновесие пар-жидкий раствор в бинарных системах	31
	4.1. Равновесие пар-жидкий раствор в системах с неограниченной взаим- ной растворимостью жидкостей	31
	4.2. Равновесие пар-жидкий раствор в системах с несмешивающимися жидкостями	37
Глава 5.	Распределение растворимого вещества между двумя жидкими фазами. Экстракция.....	53
Глава 6.	Неидеальные растворы	61
	6.1. Активность и коэффициенты активно- сти растворов неэлектролитов	61
	6.2. Методы определения активности и коэффициентов активности	62
Глава 7.	Растворимость газов в жидкости	70
Глава 8.	Индивидуальные задания	75
	Список важнейших обозначений	II6
	Литература	II7

Валентина Николаевна	Бел о у с о в а
Нина Ивановна	П е т р о в а
Наталья Николаевна	С у д а к о в а
Любовь Павловна	Ш и л я е в а

Т Е Р М О Д И Н А М И К А Р А С Т В О Р О В
Н Е З Л Е К Т Р О Л И Т О В

Учебное пособие

Редактор В.Г.Лихачева

ИБ 1991 Подписано к печати *15.12.87г.*

Формат 60 x 84 I/16. Бумага типографская № 3.

Печать офсетная. Печ.л. 7,5. Усл.печ.л. 6,9.

Уч-изд.л. 6,3. Тираж 500. Заказ 92 Цена 25 к.

Издательство ТГУ, 634029, Томск, ул.Никитина, 4.

Ротапринт ТГУ, 634029, Томск, ул.Никитина, 4.

1-678547
Digital Library (depository)
of Tomsk State University
<http://dial.lib.tsu.ru>

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00360013



Издательство
Томского
университета