

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

М.М. Ишанходжаева

А.И. Смирнова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Примеры решения типовых задач
по курсу физической химии**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2017

УДК 541.1 (075)

ББК 24.5 я 7

И 980

Ишанходжаева М.М., Смирнова А.И. Физическая химия. Примеры решения типовых задач по курсу физической химии: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2017. – 77 с.

Учебное пособие содержит краткую теоретическую часть по темам учебного курса физической химии, включенным в учебные программы студентов ВШТЭ СПбГУПТД, и примеры решения типовых задач; имеет целью закрепление и развитие способности студентов применять знания теоретического материала на практике.

Пособие предназначается для бакалавров, студентов, обучающихся по программе безотрывного метода обучения, а также магистрантов Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рецензенты: инженер ресурсного центра «ТИКМИ» СПбГУ,
канд. хим. наук Ю.А. Ануфриков;
доцент кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД,
канд. хим. наук О.Ю. Деркачева.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

© Ишанходжаева М.М.,

Смирнова А.И., 2017

© Высшая школа технологии

и энергетики СПбГУПТД, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Тема 1. Термохимия. Закон Гесса.....	5
2. Тема 2. Термохимия. Теплоемкость. Закон Кирхгофа.....	7
3. Тема 3. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.....	14
4. Тема 4. Разбавленные растворы.....	20
5. Тема 5. Неограниченно смешивающиеся жидкие системы....	26
6. Тема 6. Гетерогенные равновесия в бинарных системах, содержащих жидкую и твердую фазу.....	35
7. Тема 7. Конденсированное состояние вещества. Дипольный момент молекулы. Молекулярная и удельная рефракция вещества.....	43
8. Тема 8. Электрическая проводимость. Равновесие в растворах электролитов.....	49
9. Тема 9. Электродвижущие силы. Электродные потенциалы....	58
10. Тема 10. Химическая кинетика. Основные уравнения и символы, описывающие кинетику процесса. Зависимость скорости реакций от концентрации и температуры.....	67
Библиографический список.....	76

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физической химии дает возможность глубже понять закономерности химических процессов, предсказывать химические явления и управлять ими.

Современная физическая химия служит теоретическим основанием не только общехимических дисциплин, но и процессов химической технологии. Знание основ физической химии для будущих инженеров-технологов открывает большие возможности для решения многообразных задач, встречающихся в практической деятельности на предприятиях и в научно-исследовательских институтах.

Учебный процесс по курсу физической химии включает стадии решения задач по различным темам, которые помогают усвоить и глубже понять теоретические основы дисциплины.

Представленные в пособии примеры решения задач охватывают почти все темы курса физической химии, соответствующие учебным программам ВШТЭ СПбГУПТД, и могут представить интерес для различных химико-технологических специальностей.

При решении задач следует отвечать на вопросы в той последовательности, в какой они записаны в условиях задач.

Графики, которые необходимо выполнять по условиям задач, вычерчиваются на миллиметровой бумаге, причем масштаб выбирается таким образом, чтобы единица делилась без остатка на два и пять, чтобы от точки пересечения осей координат до их окончания расстояние было немного больше, чем разность между наибольшими и наименьшими значениями координат точек; при нахождении производной графическим способом следует брать отношение фактических размеров отрезков, отсекаемым касательной на оси координат.

ТЕМА 1. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА

Основным законом термохимии является *закон Гесса*:

«Тепловой эффект химических реакций, проведенных при постоянном объеме или постоянном давлении, зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода».

Закон Гесса является частным случаем первого закона термодинамики; на основании следствий из закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты процессов, в том числе те, которые не могут быть определены экспериментально.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплоты образования конечных продуктов и суммой теплоты образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{кон. в-в}) - \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{исх. в-в}). \quad (1.1)$$

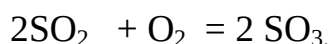
Если есть данные по теплоте сгорания вещества, то тепловой эффект реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{сгор. исх. в-в}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{сгор. кон. в-в}}. \quad (1.2)$$

В уравнениях (1.1) и (1.2) используется величина ΔH° , которая представляет собой значение теплового эффекта реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при $T = 298 \text{ K}$. Эти величины представлены в справочниках физико-химических величин. Используя их, можно рассчитать тепловые эффекты любых реакций при 298 K.

Задача 1.1

Дана реакция:



Вычислить тепловой эффект приведенной реакции при 298 K:

а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$. Тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях следует взять из справочника.

Решение задачи 1.1

Тепловой эффект реакции рассчитываем, пользуясь следствием из закона Гесса (1.1):

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_f^0 (\text{кон. в-в}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{исх. в-в})$$

Тепловой эффект при постоянном давлении равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0 \text{ SO}_3 - 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0 \text{ SO}_2 - \Delta H_{f,298}^0 \text{ O}_2 = \\ &= 2 \cdot (-395,85) - 2 \cdot (-296,90) - 0 = -197,92 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Тепловые эффекты реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении между собой связаны соотношением:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R \cdot T,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R \cdot T; \quad \Delta n = 2 - 2 - 1 = -1.$$

$$\Delta U_{298}^0 = -197,92 + 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -195,42 \text{ кДж.}$$

Задача 1.2

Вычислить тепловой эффект образования третбутилового спирта $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если известна его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении [1]. Сгорание вещества происходит до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение задачи 1.2

Уравнение сгорания третбутилового спирта записывается следующим образом:



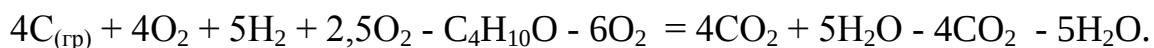
Напишем уравнение синтеза третбутилового спирта из простых веществ:



Реакции образования CO_2 и H_2O запишутся следующим образом:



Чтобы определить энтальпию реакции образования третбутилового спирта, нужно сложить реакции 3) и 4) и вычесть реакцию 1) с учетом необходимых стехиометрических коэффициентов:



В результате получаем уравнение, соответствующее реакции образования третбутилового спирта. Такие же действия сделаем со значениями теплоты реакций 1), 3) и 4):

$$4(-393,51) + 5(-241,81) + 2671,90 = -111,19 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: тепловой эффект образования третбутилового спирта из простых веществ при 298 К и стандартном давлении - 111,19 кДж/моль.

ТЕМА 2. ТЕРМОХИМИЯ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ. ЗАКОН КИРХГОФА

В термохимии широко используется понятие теплоемкости. *Теплоемкостью системы* называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры.

Когда теплоемкость относится к 1 г (кг) вещества, она называется удельной теплоемкостью (с); когда она относится к одному молю – мольной теплоемкостью и обозначается через С: $C = M \cdot c / 1000$, М – масса 1 моль.

Истинная теплоемкость определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщаемой телу, к тому изменению температуры, которое этим вызывается, т.е. для изохорных процессов теплоемкость при постоянном объеме C_v :

$$\left(\frac{d\Delta U}{dT}\right)_v = C_v. \quad (2.1)$$

Теплоемкость при постоянном давлении C_p :

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = C_p. \quad (2.2)$$

Тепловой эффект реакции зависит от количества вещества и температуры. Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при других температурах, необходимо использовать закон Кирхгофа, согласно которому *температурный коэффициент процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.*

Интегрирование этих дифференциальных уравнений приводит при условии постоянства давления и независимости теплоемкости от температуры к следующему выражению:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1), \quad (2.3)$$

где ΔC_p – среднее значение теплоемкости, не зависящее от температуры.

Если показатели теплоемкости веществ зависят от температуры, то используются эмпирические соотношения вида:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad - \text{ (для органических веществ)} \quad (2.4)$$

или

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2} \quad - \text{ (для неорганических веществ)}, \quad (2.5)$$

где a , b , c и c' - коэффициенты, рассчитанные по эмпирическим данным статистической термодинамикой.

Если необходимо вывести аналитическую зависимость теплового эффекта реакции от температуры, при известном значении теплового эффекта этой реакции при 298 К, то необходимо проинтегрировать уравнение (2.3) с учетом уравнений (2.4) и (2.5):

$$\begin{aligned} \Delta H_T - \Delta H_{298} = \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} 10^{-6}(T^3 - 298^3) - \\ - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \end{aligned} \quad (2.6)$$

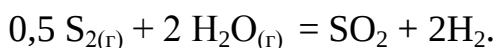
где ΔH_{298} , ΔH_T - тепловые эффекты при температурах 298 и Т К, соответственно.

Пользуясь уравнением Кирхгофа, можно предсказать, как будет изменяться тепловой эффект реакции с изменением температуры: если $\Delta C_p > 0$, то при увеличении температуры ΔH_T в определенном интервале

температур тепловой эффект должен расти, и, наоборот, если $\Delta C_p < 0$, то с увеличением температуры тепловой эффект реакции будет уменьшаться.

Задача 2.1

Дана реакция и температуры:



$$T = 1000 \text{ K}; T_1 = 900 \text{ K}.$$

Выведите аналитическую зависимость теплового эффекта (Дж) приведенной реакции от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости $C_p^\circ = f(T)$ соответствуют соотношениям (2.4) и (2.5).

Вычислите тепловой эффект реакции при температуре Т. Постройте графики зависимостей:

$$\sum \Delta C_{p,\text{кон}} = f(T); \quad \sum \Delta C_{p,\text{исх}} = f(T) \quad \text{и} \quad \Delta H_T^\circ = f(T)$$

в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ вида (2.6). Определите графически $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)$ при температуре T_1 . Рассчитайте ΔC_p при этой температуре.

Решение задачи 2.1

Стандартный тепловой эффект рассчитывается на основе справочных данных по уравнению:

$$\Delta H_{\text{г},298}^\circ = \sum \Delta H_{\text{ф},298}^\circ (\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{ф},298}^\circ (\text{исходных веществ}).$$

Справочные данные и стандартный тепловой эффект $\Delta H_{\text{ф},298}^\circ$ заносят в табл. 2.1.

Для вывода аналитической зависимости теплового эффекта реакции А от температуры, справедливой в интервале температур от 298 до 1000 К, воспользуемся уравнением (2.6):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{г},T}^\circ &= \Delta H_{\text{г},298}^\circ + \Delta a (T - 298) + \Delta b/2 (T^2 - 298^2) - \Delta c'(1/T - 1/298) = \\ &= (122,535 \cdot 10^3 - 6763,11 + 336,345 - 1880,87) + 22,695 T - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ &+ 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/T = 114227,365 + 22,695 T - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/T. \end{aligned}$$

Таблица 2.1

Справочные данные для веществ, участвующих в приведенной в задаче реакции

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f, 298}$, кДж/ моль	$C_p^{\circ} = f(T)$, Дж/(моль·К)		
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
S ₂	128,37	36,11	1,09	-3,51
H ₂ O	-241,81	30,00	10,71	0,33
SO ₂	-296,90	46,19	7,87	-7,70
H ₂	0	27,28	3,26	0,50
$\Sigma P_{\text{кон}}$	-296,90	100,75	14,39	-6,70
$\Sigma P_{\text{исх}}$	-419,435	78,055	21,965	-1,095
Δ	122,535	22,695	-7,57	-5,605

P - параметр (значения $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$ или Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$).

Пользуясь аналитической зависимостью теплового эффекта данной реакции, вычисляем тепловой эффект этой реакции при температуре 1000 К:
 $\Delta H^{\circ}_{T} = 114227,365 + 22,695 \cdot 1000 - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 + 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/1000$
 $= 114227,365 + 22695,0 - 3787,50 + 560,50 = 133695,4 \text{ Дж/моль} =$
 $= 133,695 \text{ кДж/моль}.$

Для построения графиков зависимости суммы теплоемкостей конечных и исходных данной реакции от температуры $\Sigma \Delta C_{p, \text{кон}} = f(T)$; $\Sigma \Delta C_{p, \text{исх}} = f(T)$ вычисляем значения сумм по уравнению (2.5) зависимости теплоемкости неорганических веществ от температуры:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2}$$

в изучаемом интервале температур (от 400 до 1000 К)

$$\Sigma \Delta C_{p, \text{кон}} = 100,75 + 14,39 \cdot 10^{-3}T - 6,7 \cdot 10^5/T,$$

$$\Sigma \Delta C_{p, \text{исх}} = 78,055 + 21,965 \cdot 10^{-3}T - 1,095 \cdot 10^5/T$$

и занесем их в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ реакции А
при различных температурах

№ п/п	Температура, К	$\sum \Delta C_{p, \text{кон}}, \text{ Дж/К}$	$\sum \Delta C_{p, \text{исх}}, \text{ Дж/К}$
1	298	98,09	90,68
2	400	104,05	102,02
3	500	107,60	108,12
4	600	110,26	112,28
5	700	112,50	115,54
6	800	114,52	118,30
7	850	115,48	119,57
8	900	116,41	120,78
9	1000	118,22	123,09
10	1100	119,97	125,28
11	1200	121,70	127,39

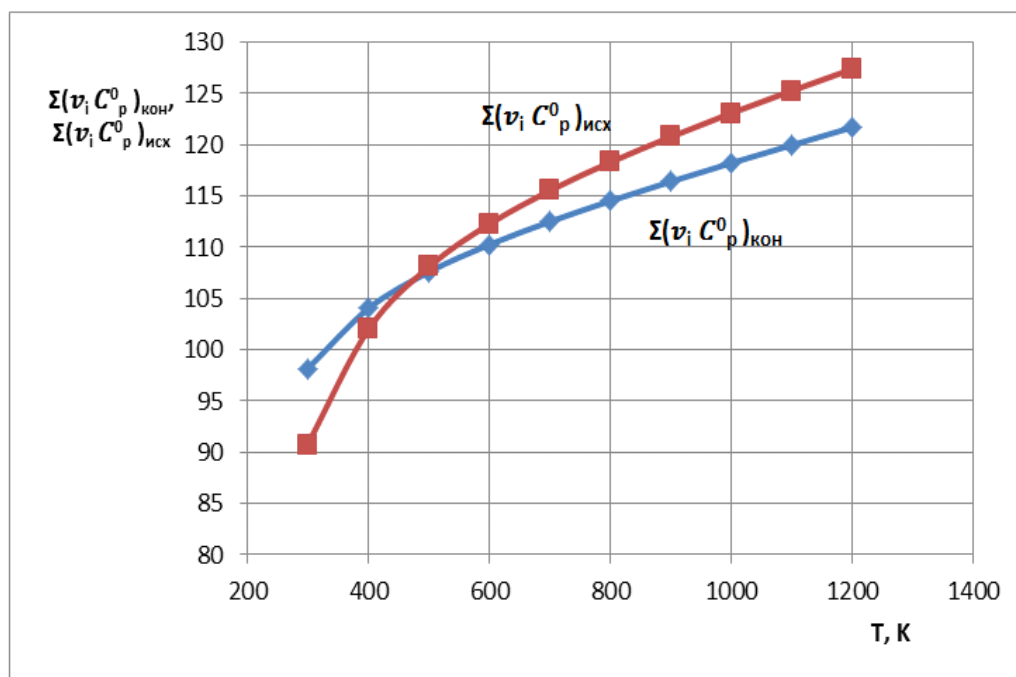


Рис. 2.1. Зависимость сумм теплоемкостей конечных и исходных продуктов реакции от температуры

Таблица 2.3

К графическому определению производной $(dH/dt)_p$

№ п/п	Температура, К	ΔH°_T , кДж
1	298	204875,0
2	400	205318,7
3	500	205381,5
4	600	205248,4
5	750	204830,4
6	850	204452,9
7	950	204016,0
8	1000	203778,5
9	1100	203269,6
10	1200	202719,7

Из данных табл. 2.1 и рис. 2.1 делаем вывод, что, поскольку $\Delta = \sum \Delta C_{p, \text{кон}} - \sum \Delta C_{p, \text{исх}} > 0$, в данном интервале температур зависимость $\Delta H^\circ_{T,T} = f(T)$ является возрастающей функцией температуры.

Для графического определения производной $(dH/dt)_p$ при температуре T_1 (900 К) рассчитываем значения $\Delta H^\circ_{T,T}$ по уравнению аналитической зависимости:

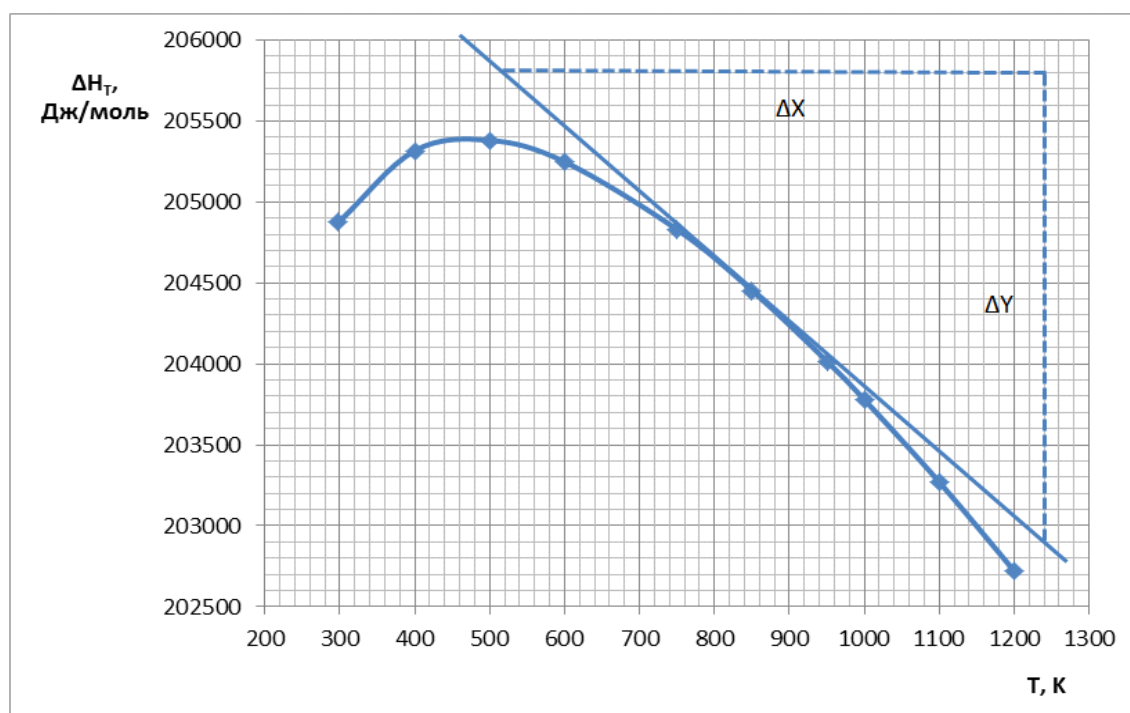


Рис.2.2. Зависимость энтальпии реакции от температуры

$$\Delta H_{г,Т} = 114227,365 + 22,695 T - 0,5 \cdot 7,575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,605 \cdot 10^5 \cdot 1/T$$

в интервале температур от 400 до 1000 К, помещаем их в табл. 2.3 и по касательной к кривой при температуре 900 К (рис. 2.2) определяем ΔH реакции.

Расчет тангенса наклона касательной к кривой зависимости

$\Delta H^{\circ}_{г,Т} = f(T)$ в точке $T_1 = 900$ К дает величину $C_p = 20,21$ Дж/(моль·К).

Ответ: Графическое определение теплоемкости при 900 К дает значение $C_p = 20,21$ Дж/(моль·К).

ТЕМА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАПЕЙРОНА

Фазовыми равновесиями являются равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химических изменений количества веществ, а происходит лишь переход компонентов из одной фазы в другую.

Для любых веществ известны три агрегатных состояния: *газообразное, жидкое и твердое*. В фазовых равновесиях изучается переход веществ из одного агрегатного состояния в другое. Условием равновесия между фазами в гетерогенной системе является равенство химического потенциала данного компонента во всех фазах системы.

Основным законом фазового равновесия является *правило фаз Гиббса*, согласно которому *число степеней свободы равно числу условий (температура, давление, концентрация), которые можно произвольно менять (в известных пределах), не изменяя этим числа или вида фаз системы*.

Число степеней свободы (С) равновесной термодинамической однокомпонентной системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов (К) системы минус число фаз (Ф) плюс два:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (3.1)$$

Для двухкомпонентных систем при плоскостном графическом изображении диаграммы состояния один из внешних факторов (давление или температура) оставляют постоянным, и второй переменной величиной будет концентрация компонентов. Тогда уравнение (3.1) переходит к виду:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (3.2)$$

Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной системы, находящейся в состоянии равновесия, выражается уравнением Клаузиуса-Клапейрона. Дифференциальные формы этого уравнения записываются следующим образом:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.пр}}{T \cdot \Delta V_m}; \quad \Delta H_{ф.пр} = T \frac{dp}{dT} \Delta V_m, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{ф.пр}$ - теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, возгонка); $\frac{dp}{dT}$ - температурный коэффициент давления насыщения пара; ΔV_m - разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для равновесий: твердое вещество $\leftrightarrow$ пар, жидкость $\leftrightarrow$ пар в области температур, далеких от критической, при условии: $V_{пар} = R \cdot T/P$, дифференциальное уравнение Клаузиуса-Клапейрона будет преобразовано следующим образом:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.пр}}{R \cdot T^2}. \quad (3.4)$$

После интегрирования уравнения (3.4) при условии $\Delta H_{ф.пр} = \text{const}$, получаем:

$$\lg P = \frac{\text{const}}{2,303} - \frac{\Delta H_{ф.пр}}{2,303 \cdot R} \frac{1}{T}. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) представляет собой уравнение прямой – зависимость

$$\lg P \text{ от } 1/T. \quad (3.6)$$

Задача 3.1

1. По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А (табл.3.1) с молекулярной массой М в твердом и жидком состояниях ($d_{\text{тв}}$ и $d_{\text{ж}}$ в кг/м³) в тройной точке (тр.т):

- 1) постройте график зависимости $\lg P$ от $1/T$;
 - 2) определите по графику координаты тройной точки;
 - 3) рассчитайте среднюю теплоту испарения и возгонки;
 - 4) постройте график зависимости давления насыщенного пара от температуры;
 - 5) определите теплоту плавления вещества при температуре тройной точки;
 - 6) вычислите dT/dP для процесса плавления при температуре тройной точки;
 - 7) вычислите температуру плавления вещества при давлении P , Па;
 - 8) вычислите изменение энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке;
 - 9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления:
- а) $T_{\text{тр.т}}$, $P_{\text{тр.т}}$; б) $T_{\text{нтк}}$, $P=1$ атм; в) $T_{\text{нтк}}$, $P_{\text{тр.т}}$

Таблица 3.1

Исходные данные для решения задачи 3.1

Состояние				Условия
твердое состояние		жидкое состояние		
Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	
131	1333	137	6665	М= 68 Р = 300·10 ⁵ Па d _{ТВ} =1450 d _ж =1434
135	1999,5	141	7331,5	
137	2666	145	8664,5	
139,2	3999	146	9997,.5	
141,5	5332	149	12663	
144,0	7998	151,4	15996	
146	9997,5			

Таблица 3.2

К построению графика в координатах $\lg P$ от $1/T$ для твердого
состояния вещества

T, К	$1/T \cdot 10^2$	P, Па	$\lg P$
131	0,763	1333	3,125
135	0,741	1999,5	3,301
137	0,730	2666	3,426
139,2	0,718	3999	3,602
141,5	0,707	5332	3,727
144,0	0,694	7998	3,903
146	0,685	9997,5	4,000

Таблица 3.3

К построению графика в координатах $\lg P$ от $1/T$ для жидкого
состояния вещества

T, К	$1/T \cdot 10^2$	P, Па	$\lg P$
137	0,730	6665	3,824
141	0,709	7331,5	3,865
145	0,690	8664,5	3,938
146	0,685	9997,5	4,000
149	0,671	12663	4,103
151,4	0,661	15996	4,204

1. Построим график в координатах $\lg P$ от $1/T$, подготовив для этого данные (табл. 3.2 и табл. 3.3).

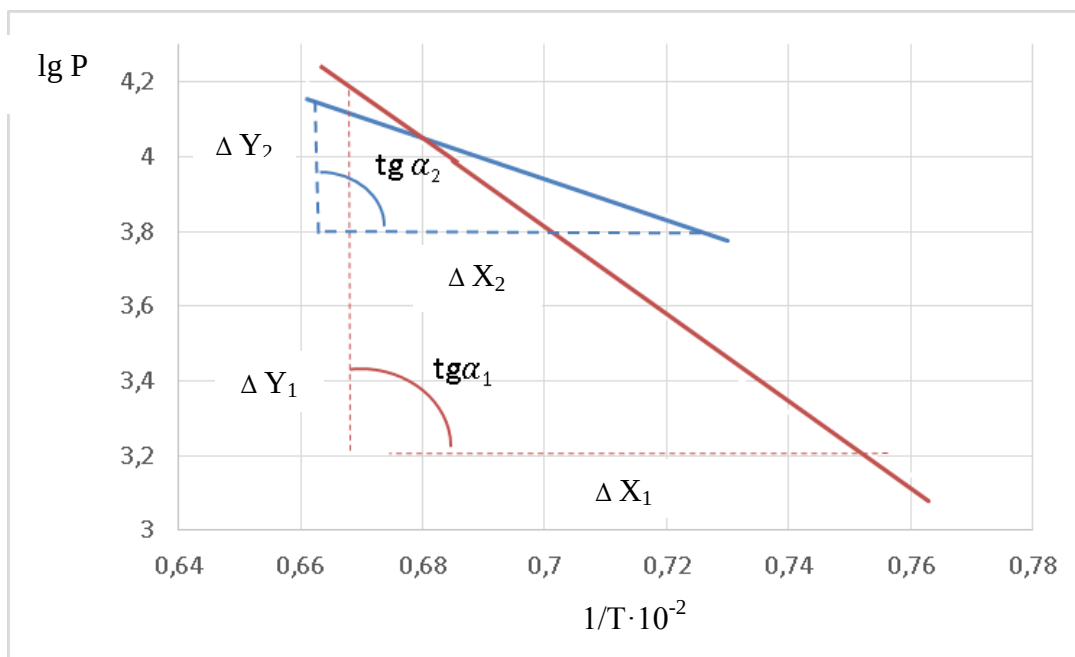


Рис. 3.1. Зависимость графика в координатах $\lg P$ от $1/T$

2. На графике положение тройной точки отмечено пунктиром (точка пересечения прямых).

Ее координаты: $1/T = 0,694 \cdot 10^{-2}$, $\lg P = 4,02$. Тогда:

$$T_{т.т} = 1/(0,694 \cdot 10^{-2}) = 144 \text{ K},$$

$$P = 10^{4,02} = 10471,29 \text{ Па}.$$

3. Построим прямые на осях диаграммы и вычислим их параметры.

Сначала найдем наклон прямой, которая является границей между жидким состоянием вещества и газообразным. Наклон прямой равен тангенсу угла α_2 - отношению отрезков ΔY_1 и ΔX_1 :

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = -\frac{\Delta H_{исп}}{2,3 \cdot R} = \frac{\Delta Y_1}{\Delta X_1} = \frac{3,5 - 4,21}{(0,73 - 0,66) \cdot 10^{-2}} = -1014,2.$$

Отсюда теплота испарения:

$$\Delta H_{исп} = -2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha_2 = -2,3 \cdot 8,31 \cdot (-887,5) = 19380 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Найдем наклон прямой, которая является линией равновесия между твердым состоянием вещества и газообразным. Наклон прямой равен тангенсу угла наклона α_1 - отношению отрезков ΔY_2 и ΔX_2 :

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\frac{\Delta H_{созг}}{2,3 \cdot R} = \frac{\Delta Y_2}{\Delta X_2} = \frac{3,2 - 4,2}{(0,746 - 0,68) \cdot 10^{-2}} = -1515,2.$$

Отсюда теплота возгонки:

$$\Delta H_{\text{возг}} = -2,3 \cdot R \cdot a = -2,3 \cdot 8,31 \cdot (-1515,2) = 28956 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

4. График зависимости давления насыщенного пара от температуры имеет следующий вид (рис. 3.2):

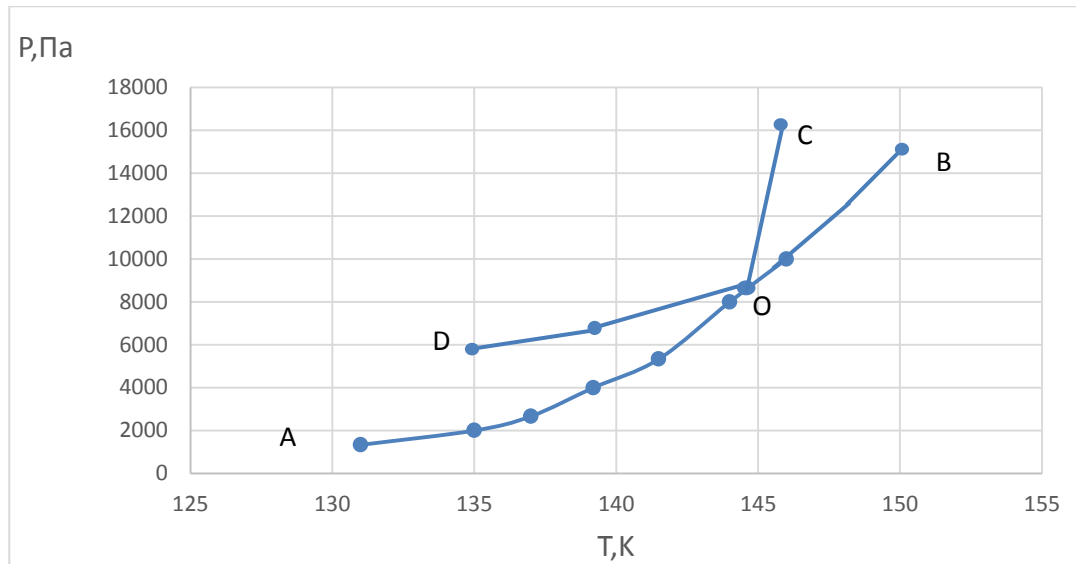


Рис. 3.2. График зависимости давления насыщенного пара чистого вещества от температуры

5. Теплота плавления вещества при температуре тройной точки является разностью теплот возгонки и испарения этого вещества:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}} = 28956 - 19380 = 9576 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

6. Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса следует, что:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \cdot \Delta V},$$

где $\Delta V = \frac{1}{d_{\text{жс}}} - \frac{1}{d_{\text{тв}}}$ – разность молярных объемов фаз.

Перед расчетом нам надо перевести теплоту плавления из Дж/моль в Дж/кг:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{9576}{68} 1000 = 140823 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}},$$

где 68 – молярная масса вещества.

Вычислим $\frac{dP}{dT}$ при температуре тройной точки:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{тр.м} \left(\frac{1}{d_{жс}} - \frac{1}{d_{мб}} \right)} = \frac{140823}{144 \cdot \left(\frac{1}{1434} - \frac{1}{1450} \right)} = 1,224 \cdot 10^8 \frac{Па}{К}.$$

Отсюда:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{1,224 \cdot 10^8} = 8,17 \cdot 10^{-9} \frac{К}{Па}.$$

7. Рассчитаем температуру плавления вещества при давлении $300 \cdot 10^5$ Па, допустив, что величина dT/dP постоянна. Тогда температура плавления:

$$\begin{aligned} T &= T_{тр.м} + \frac{dT}{dP} (P - P_{тр.м}) = 144 + 8,17 \cdot 10^{-9} \cdot (300 \cdot 10^5 - 7998) = \\ &= 144,5 \text{ К} \end{aligned}$$

.

8. Вычислим изменение энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке.

Изменение энтальпии возгонки нами было вычислено ранее:

$$\Delta H_{возг} = 28956 \text{ Дж/моль}.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U_{возг} = \Delta H_{возг} - R \cdot T_{тр.м} = 28956 - 8,31 \cdot 144 = 27759 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Изменение энтропии при этом:

$$\Delta S_{возг} = \frac{\Delta H_{возг}}{T_{тр.м}} = \frac{28956}{144} = 201 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Изменение энергии Гиббса в фазовом переходе:

$$\Delta G_{возг} = 0 \text{ Дж/моль}.$$

Изменение энергии Гельмгольца:

$$\Delta A_{возг} = \Delta G_{возг} - R \cdot T_{тр.м} = -8,31 \cdot 144 = -1196,6 \text{ Дж/моль}.$$

9. Для однокомпонентной системы правило фаз Гиббса будет выражаться следующим уравнением:

$$C = 3 - \Phi,$$

где C - число степеней свободы;

Φ - количество фаз.

а) для температуры и давления тройной точки число степеней свободы равно 0, так как в этой точке существует 3 фазы одновременно:

$$C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0;$$

б) при нормальной температуре кипения ($T_{\text{н\text{т\text{к}}}}$) и давлении $p=1\text{атм}$ (нормальное давление) число фаз равно 2, так как эта точка является фигуративной. Число степеней свободы при этом:

$$C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1.$$

в) при нормальной температуре кипения ($T_{\text{н\text{т\text{к}}}}$) и давлении тройной точки ($P_{\text{тр.т}}$) число фаз равно единице, так как интересующая нас точка находится в области газовой фазы и не является фигуративной. Число степеней свободы при этом:

$$C = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2.$$

Это означает, что произвольно можно менять оба параметра (до известных пределов), число фаз останется равным единице.

ТЕМА 4. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Зависимость давления насыщенного пара над раствором твердых веществ в летучих растворителях выражается законом Рауля: *относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:*

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_p}, \quad (4.1)$$

где P_0 – давление пара над чистым растворителем; ΔP – давление растворителя над раствором данной концентрации; $\Delta P/P^0$ – относительное понижение давления пара растворителя; $n_{\text{в-ва}}$ – количество молей растворенного вещества; n_p – количество молей растворителя.

Зависимость повышения температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) разбавленного раствора от моляльной концентрации m выражается уравнением:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T^{\circ} = K_{\text{э}} \cdot m, \quad (4.2)$$

где T° , T – температуры кипения растворителя и раствора; $K_{\text{э}}$ – эбулиоскопическая постоянная, зависящая от свойств растворителя.

Зависимость понижения температуры замерзания ($\Delta T_{\text{з}}$) разбавленного раствора от моляльной концентрации m выражается уравнением:

$$\Delta T_{\text{з}} = T_{\text{з}}^{\circ} - T = K_{\text{кр}} \cdot m, \quad (4.3)$$

где $T_{\text{з}}^{\circ}$, T – температура замерзания растворителя и раствора;
 $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная, зависящая от свойств растворителя.

Криоскопическую постоянную можно рассчитать по уравнению

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл}}^2}{1000 \cdot l_{\text{пл}}}, \quad (4.4)$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления чистого растворителя; $l_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления растворителя.

Эбулиоскопическую постоянную можно рассчитать по аналогичному уравнению:

$$K_{\text{э}} = \frac{R \cdot T_{\text{н.т.к}}^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}}, \quad (4.5)$$

где $T_{\text{н.т.к}}$ – нормальная температура кипения чистого растворителя; $l_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения растворителя.

Зависимость осмотического давления от молярной концентрации раствора (закон Вант-Гоффа) описывается уравнением:

$$\pi = c \cdot R \cdot T, \quad (4.6)$$

где π – осмотическое давление;

c – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура раствора.

Задача 4.1

Дано:

При температуре $T = 149 \text{ K}$ давление пара раствора концентрации 3 % неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе $P = 12420 \text{ Па}$; плотность этого раствора $\rho = 1780 \text{ кг/м}^3$. Зависимости давления насыщенного пара от температуры над жидким и твердым чистым растворителем приведены в задаче 3.1 (тема 3).

- 1) вычислите молекулярную массу растворенного вещества;
- 2) определите молярную и моляльную концентрации раствора;
- 3) вычислите осмотическое давление раствора;
- 4) постройте кривую $P = f(T)$ для данного раствора и растворителя;
- 5) определите графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно P Па;
- 6) определите графически повышение температуры кипения при давлении P раствора данной концентрации c ;
- 7) вычислите эбулиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравните эти величины между собой при нормальной температуре кипения ($T_{\text{н.т.к}}$);
- 8) определите понижение температуры замерзания раствора;
- 9) вычислите криоскопическую постоянную.

Решение задачи 4.1

Таблица 4.1

Исходные данные для решения задачи 4.1

Массовая доля нелетучего вещества, %	Молярная масса растворителя	$P, \text{Па}$	T, K	$\rho \cdot 10^{-3} \text{м}^3$
3	68	12420	149	1,780

1. Согласно закону Рауля относительное понижение давления пара над растворителем прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_p},$$

где ΔP - абсолютное понижение давления;

P_0 - давление пара над чистым растворителем;

$n_{\text{в-ва}}$ - количество молей растворенного вещества;

n_p - количество молей растворителя.

Вычислим мольную долю растворенного вещества:

$$\frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_p} = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{12663 - 12420}{12663} = 0,0192,$$

где P – давление пара над раствором.

С другой стороны, мольная доля может быть вычислена по массовой доле:

$$\frac{\frac{\omega}{M}}{\frac{100 - \omega}{M_s} + \frac{\omega}{M}} = 0,0192,$$

где M – молярная масса растворенного вещества;

ω – масса растворенного вещества в 100 граммах;

M_s – молярная масса растворителя.

Отсюда:

$$M = \frac{M_s \cdot \omega}{100 - \omega} \left(\frac{1}{0,0192} - 1 \right) = \frac{68 \cdot 3}{100 - 3} \left(\frac{1}{0,0192} - 1 \right) = 107,4 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

2. Молярная концентрация раствора вычисляется следующим образом:

$$c = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 3 \cdot 1,78}{107,4} = 0,497 \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

где ω – процентная массовая концентрация растворенного вещества.

Моляльная концентрация вычисляется следующим образом:

$$m = \frac{10 \cdot \omega}{\left(1 - \frac{\omega}{100}\right) \cdot M} = \frac{10 \cdot 3}{\left(1 - \frac{3}{100}\right) \cdot 107,4} = 0,288 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

3. Осмотическое давление раствора неэлектролита (π)

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

Рассчитаем осмотическое давление раствора при температуре 149 К

$$\pi = c \cdot R \cdot T = 0,497 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 149 = 6,15 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

4. В нашей задаче давление над раствором P будет следующим образом зависеть от давления над чистым растворителем P_0 :

$$P = P_0(1 - 0,0192) = 0,9808 \cdot P_0.$$

Это следует из закона Рауля.

Таблица 4.2

Данные для построения графика функции $P = f(T)$

T, K	P_0	P
137	6665	6537,0
141	7331,5	7190,7
145	8664,5	8498,1
146	9997,5	9805,5
149	12663	12419,9
151,4	15996	15688,9

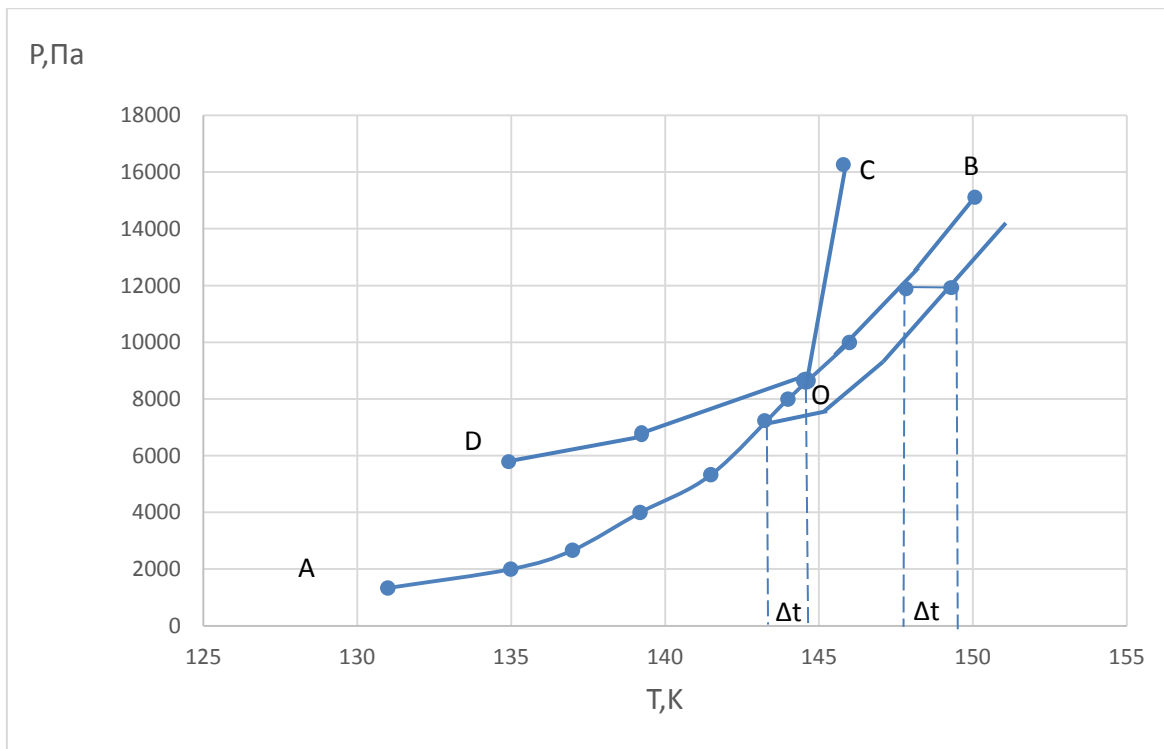


Рис. 4.1. Диаграмма состояния вещества – чистого растворителя А (рис. 3.2) с кривой испарения раствора

5. На графике (рис. 4.1) видно, что температура чистого растворителя, при которой давление пара составляет 12420 Па, равна 147,75 К.

6. Определим графически увеличение температуры кипения:

$$\Delta T = 149,0 - 147,0 = 2,0 \text{ K}$$

7. Рассчитаем эбулиоскопическую константу по повышению температуры кипения:

$$\Delta T = K_9 m$$

$$K_9 = \frac{\Delta T}{m} = \frac{2,0}{0,288} = 6,94.$$

Эбулиоскопическая константа может быть вычислена также иным образом:

$$K_9 = \frac{R \cdot T_{\text{кин}}^2 \cdot M_s}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}},$$

где M_s – молярная масса растворителя в г/моль.

Из предыдущей задачи 3.1 известно, что $\Delta H_{\text{исп}} = 19380 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

Теперь рассчитаем эбулиоскопическую константу (4.5):

$$K_9 = \frac{R \cdot T_{кип}^2 \cdot M_s}{1000 \cdot \Delta H_{исп}} = \frac{8,31 \cdot 149^2 \cdot 68}{1000 \cdot 19380} = 0,647 \frac{кж \cdot K}{моль}.$$

Рассчитаем повышение температуры кипения:

$$\Delta T = K_9 \cdot m = 0,710 \cdot 0,288 = 0,19 K.$$

8. Рассчитаем температуру плавления растворителя при нормальном давлении, пользуясь данными задачи 3.1:

$$T_{пл} = T_{тр.м} + \frac{dT}{dP}(P - P_{тр.м}) = 144 + 8,28 \cdot 10^{-9} \cdot (10^5 - 7998) = 144,0 K.$$

Вычислим криоскопическую константу (4.4):

$$K_{кр} = \frac{R \cdot T_{пл}^2 \cdot M_s}{1000 \cdot \Delta H_{пл}} = \frac{8,31 \cdot 144^2 \cdot 68}{1000 \cdot 9576} = 1,223 \frac{кж \cdot K}{моль}.$$

Определим понижение температуры замерзания раствора, используя криоскопическую константу:

$$\Delta T = K_{кр} \cdot m = 1,223 \cdot 0,288 = 0,35 K.$$

ТЕМА 5. НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКИЕ СИСТЕМЫ

В идеальных растворах, состоящих из двух летучих компонентов, концентрация компонента в паре и в жидкой фазе связана уравнениями:

$$x_A^п = (P_A^0/P)x_A^ж; \quad x_B^п = (P_B^0/P)x_B^ж, \quad (5.1)$$

где $x_A^п$ и $x_B^п$ - молярные доли компонентов А и В в паре;

$x_A^ж$ и $x_B^ж$ - молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе;

P_A^0 и P_B^0 - давление насыщенного пара над чистыми компонентами А и В;

P - общее давление над раствором.

Соотношение массы пара и массы жидкости при заданных условиях, если система гетерогенная, определяется по правилу рычага.

Если жидкости близки по химическим свойствам, то силы взаимодействия между однородными частицами (А - А, В - В) того же порядка, что и между разнородными (А - В). Полученный раствор

называется идеальным, и во всей области концентраций он подчиняется закону Рауля, т.е. парциальное давление пара каждого компонента при любой температуре пропорционально его молярной доле в растворе.

Общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений:

$$P = P_A^o x_A + P_B^o x_B . \quad (5.2)$$

Молярная доля компонента i в парообразной фазе равна его парциальному давлению, деленному на общее давление всех газов в смеси:

$$x_i^{\text{п}} = P_i^o x_i / P . \quad (5.3)$$

Применив уравнение (5.3) к обоим компонентам бинарной системы, получим:

$$x_A^{\text{п}} / x_B^{\text{п}} = P_A^o x_A^{\text{ж}} / (P_B^o x_B^{\text{ж}}) . \quad (5.4)$$

Из уравнения (5.4) следует, что у идеальных растворов состав пара должен отличаться от состава жидкости (если только величины давления пара над чистыми веществами не равны друг другу). Состав пара отличается от состава жидкости также у неидеальных растворов, за исключением особых случаев образования азеотропных растворов.

Кривые зависимости общего давления от состава жидкой фазы для неидеальных растворов могут отклоняться в положительную или отрицательную сторону по сравнению с идеальными растворами.

Если отклонения от идеальности очень велики, то на кривых давление-состав может появиться максимум при положительных отклонениях от закона Рауля или минимум при отрицательных отклонениях.

Растворы, отвечающие по составу этим экстремальным точкам, называются *азеотропными, нераздельно кипящими, постоянно кипящими* или *неразгонными*. Состав их не меняется при кипении, и температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ. Изменение внешнего давления приводит к изменению

состава азеотропного раствора, что указывает на *отсутствие* в этих точках химического соединения.

При подсчете числа степеней свободы в азеотропной точке следует учитывать равенство составов жидкости и пара: $C = 1 - 2 + 1 = 0$.

Задача 5.1

Дана зависимость составов жидкой фазы и находящегося с ней в равновесии пара от температуры для двухкомпонентной жидкой системы CH_3OCH_3 (А) – CH_3OH (В) (табл. 5.1, табл. 5.2) при постоянном давлении. Молярный состав жидкой фазы x и насыщенного пара y выражен в процентах вещества А. По приведенным данным:

- 1) постройте график зависимости состава пара от состава жидкости при постоянном давлении;
- 2) постройте диаграмму кипения системы CH_3OCH_3 (А) – CH_3OH (В);
- 3) определите температуру кипения системы с молярным содержанием a % вещества А; каков состав первого пузырька пара над этой системой; при какой температуре закончится кипение системы; каков состав последней капли жидкой фазы?
- 4) определите состав пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, кипящей при температуре T_1 ;
- 5) при помощи какого эксперимента можно установить состав жидкой бинарной системы, если она начинает кипеть при температуре T_1 при наличии диаграммы кипения системы?
- 6) какой компонент и в каком количестве может быть выделен из системы, состоящей из b кг вещества А и c кг вещества В?
- 7) какого компонента и какое количество надо добавить к указанной в п.6 смеси, чтобы получилась азеотропная система?
- 8) какое количество вещества А будет в парах и в жидкой фазе, если 2 кг смеси с молярным содержанием a % вещества А нагреть до температуры T_1 ?

9) определите вариантность системы в азеотропной точке.

Таблица 5.1

Исходные данные для решения задачи 5.1

Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярный состав А, %		Т, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
А-CH ₃ OCH ₃ В-CH ₃ OH	10,133	0,0	0,0	337,7
		4,8	14,0	335,9
		17,6	31,7	333,1
		28,0	42,0	331,3
		40,0	51,6	330,2
		60,0	65,6	329,1
		80,0	80,0	328,6
		90,0	94,0	328,8
		99,0	9,0	329,1
		100,0	100,0	329,5

Таблица 5.2

Исходные данные для решения задачи 5.1

T_1 , К	a , %	b , кг	c , кг
329,25	60	73	27

1. Построим график зависимости состава пара от состава жидкой фазы при постоянном давлении (рис. 5.1).

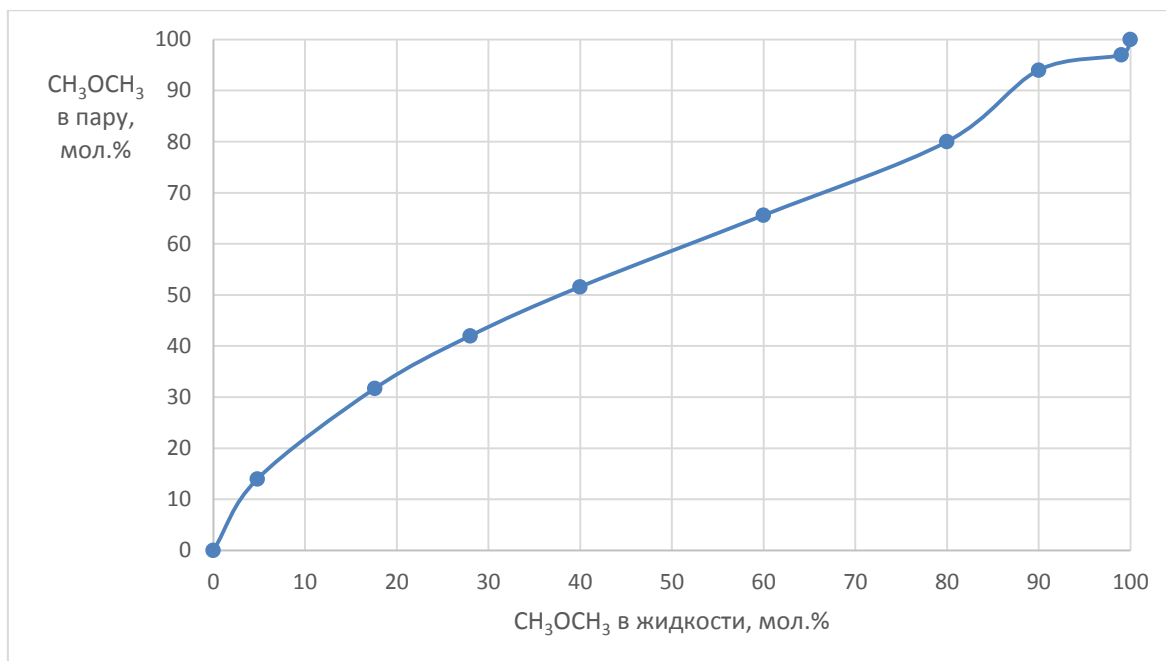


Рис. 5.1. Диаграмма зависимости состава пара от состава жидкой фазы при постоянном давлении

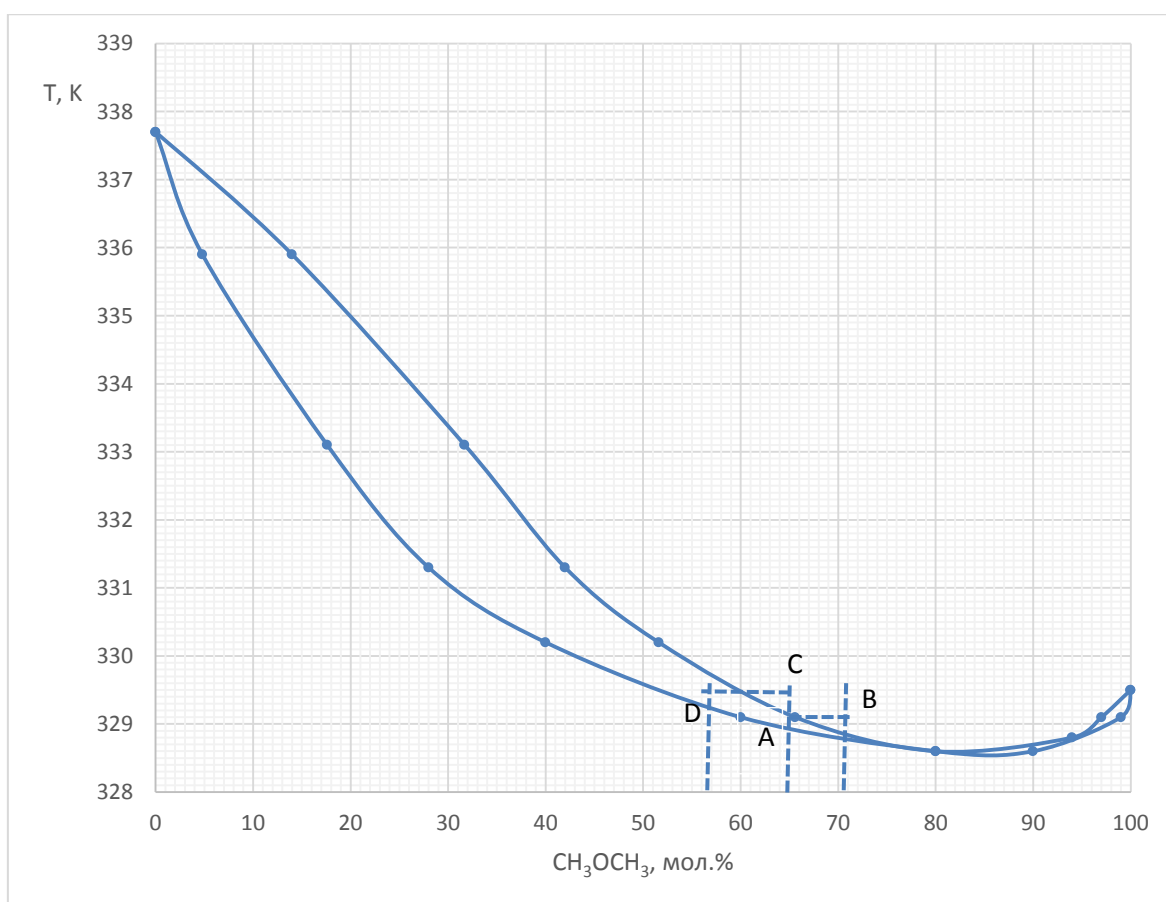


Рис. 5.2. Диаграмма состояния системы

2. На диаграмме 5.2 точкой А обозначена температура кипения смеси заданного состава (329,1 К). Состав первого пузырька пара (точка В): 65,5 мол. % CH_3OCH_3 . При 329,5 К смесь состава в точке А полностью переходит в пар; состав последней капли жидкой фазы отвечает точке D (52 мол. % CH_3OCH_3).

3. Определим состав на диаграмме состояния системы 5.3 (точка x), находящегося в равновесии с жидкой фазой, кипящей при температуре 329,25 К.

Так как смесь содержит азеотропный состав (80 мол. % CH_3OCH_3 , $T = 328,5$), то 2 смеси имеют пар при температуре 329,5 К. Первая из них имеет 57 мол. % CH_3OCH_3 , а вторая – 98,0 мол. % вещества CH_3OCH_3 .

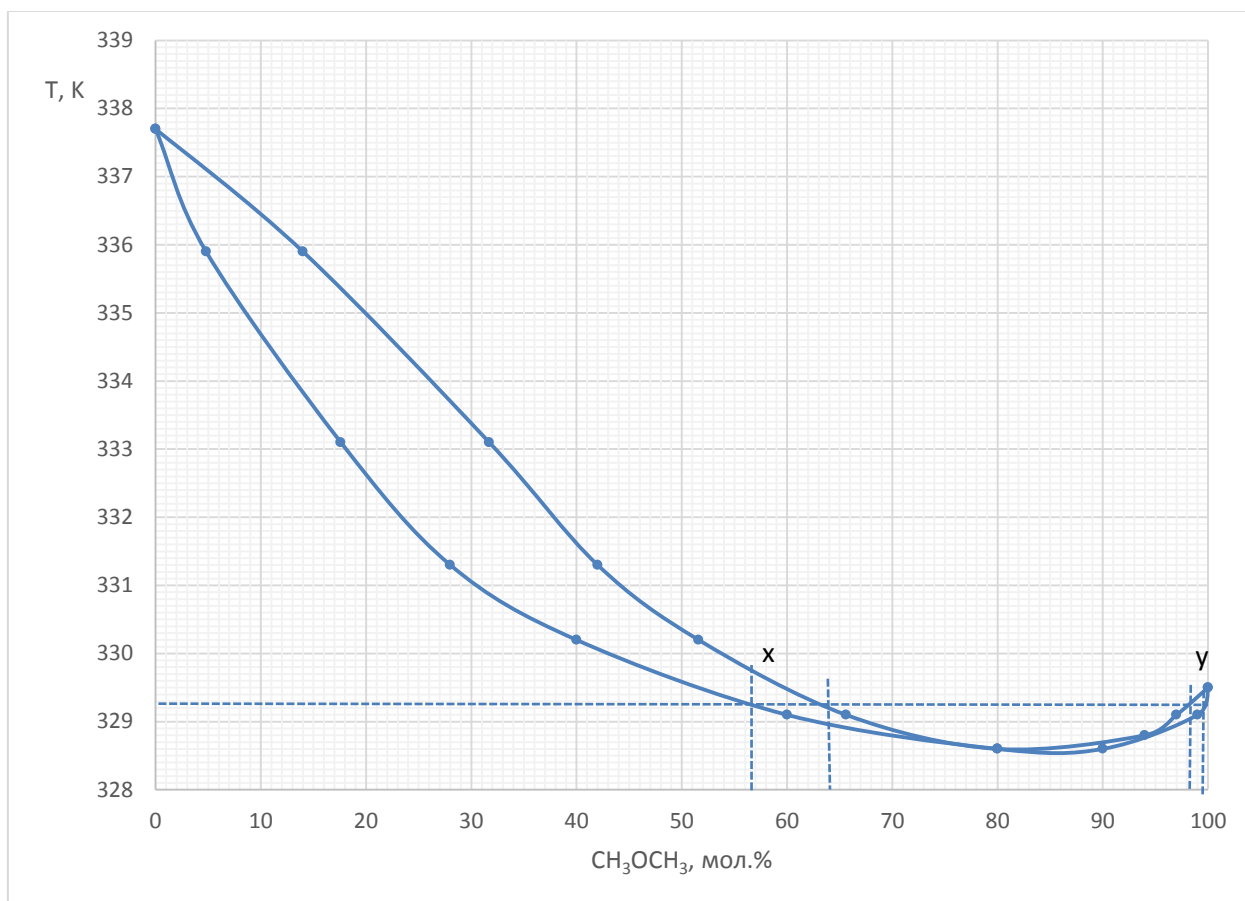


Рис. 5.3. Диаграмма состояния системы

4. Как было показано ранее, при 329,5 К начинают кипеть пробы 2 составов. Для того чтобы выяснить состав пробы, которая на самом деле

кипит при этой температуре, надо экспериментально определить, используя диаграмму состояния системы (рис. 5.3), добавление в пробу какого компонента будет расти или уменьшаться температура кипения системы. Поскольку из диаграммы видно, что при добавлении CH_3OCH_3 температура кипения этой пробы будет уменьшаться, то очевидно, что этой пробой будет состав жидкой фазы 57 мол. %.

5. Найдем молярную долю CH_3OCH_3 в смеси, содержащей 73 кг:

$$x_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = \frac{\frac{73}{M_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}}{\frac{73}{M_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}} + \frac{27}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}} = \frac{\frac{73}{46,07}}{\frac{73}{46,07} + \frac{27}{32}} 100 = 65,25 \text{ мол. \%},$$

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\frac{27}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}}{\frac{27}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} + \frac{73}{M_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}} = \frac{\frac{27}{32}}{\frac{27}{32} + \frac{73}{46,07}} 100 = 34,75 \text{ мол. \%}.$$

где $M_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}$ – молярная масса CH_3OCH_3 ;

$M_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – молярная масса CH_3OH .

Заданный состав имеет меньшее содержание CH_3OCH_3 , чем азеотропный состав (80 мол. % эфира). Из этого следует, что можно получить азеотроп в дистилляте и чистый метиловый спирт в кубовом остатке.

6. Найдем массу ацетона в исходной смеси.

В смеси с содержанием метилового спирта 27 кг мольная доля спирта равна 34,75 мол. %, т.е. больше, чем в азеотропной смеси (20 мол. % CH_3OH), значит, в чистом виде можно получить метиловый спирт, а в дистилляте будет смесь. Найдем массу спирта в исходной смеси:

$$m_{CH_3OH} = m_{CH_3OCH_3} \frac{20}{100 - 20} \cdot \frac{M_{CH_3OH}}{M_{CH_3OCH_3}} = 73 \cdot \frac{20}{80} \cdot \frac{32}{46,07} = 12,68 \text{ кг.}$$

Масса CH_3OH в кубовом остатке $27 - 12,68 = 14,32$ кг.

7. Эфира в исходной смеси меньше, чем в азеотропе, поэтому для получения азеотропного состава надо в исходную пробу добавить ацетон.

Сначала вычислим массовую долю эфира в азеотропе:

$$\omega = \frac{80 \cdot 46,07}{(100 - 80) \cdot 32 + 80 \cdot 46,07} 100 = 85,20 \text{ масс. \%}.$$

Нам надо добавить некоторое количество эфира (x) в исходную смесь, чтобы получить азеотропную смесь:

$$85,20 = \frac{73 + x}{73 + x + 27} 100.$$

Отсюда рассчитаем x :

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 + \frac{27}{73 + x}} &= 0,852 \\ \frac{1}{0,852} - 1 &= \frac{27}{73 + x} \\ x &= \frac{27}{\frac{1}{0,852} - 1} - 73 = 82,4 \text{ кг.} \end{aligned}$$

8. Вычислим среднюю молярную массу смеси, состоящей на 60 % из эфира:

$$M = 0,8 \cdot M_{CH_3OCH_3} + 0,2 \cdot M_{CH_3OH} = 0,8 \cdot 46,07 + 0,2 \cdot 32 = 43,26 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Теперь вычислим количество молей в 2 кг смеси:

$$n = \frac{2000}{43,26} = 46,23 \text{ моля.}$$

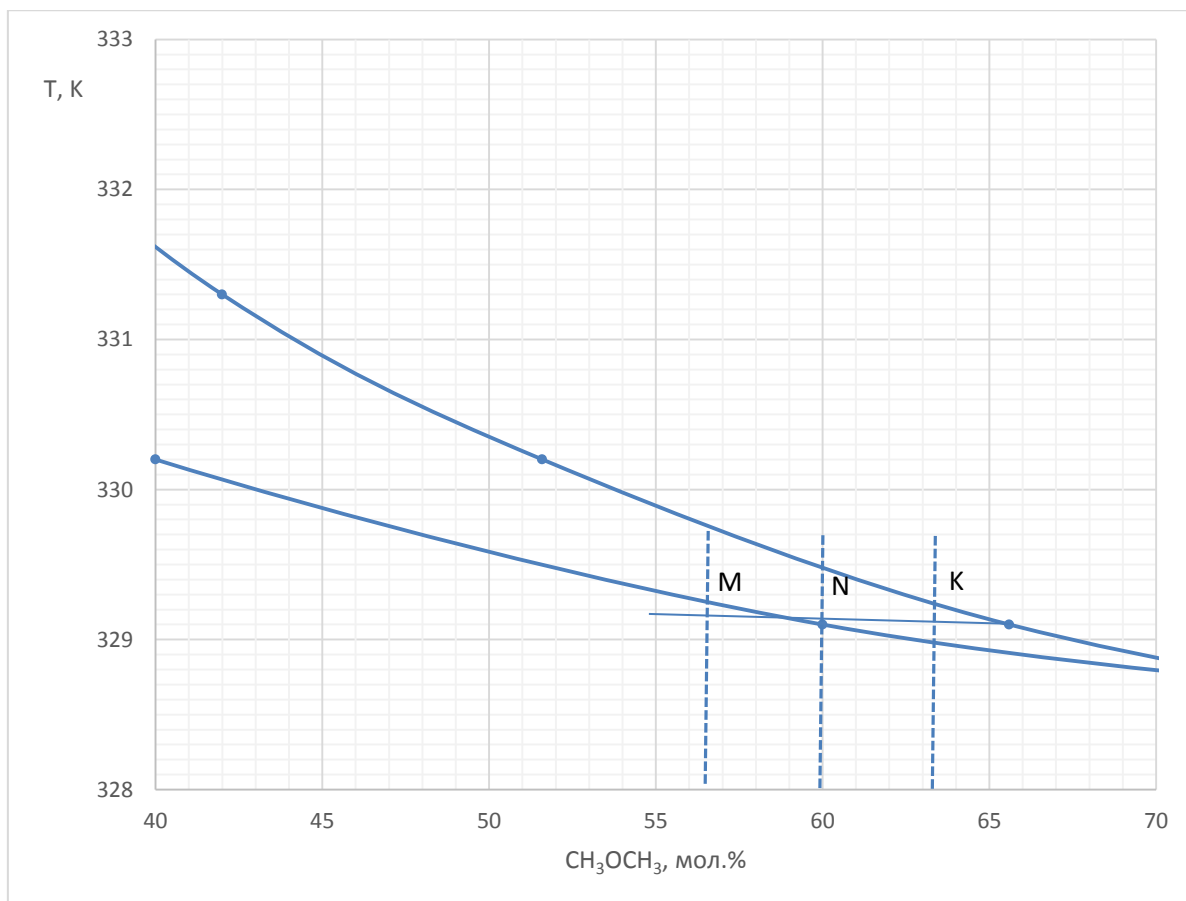


Рис. 5.4. Часть диаграммы кипения системы для расчета количества пара и жидкости по правилу рычага

Пользуясь правилом рычага, вычислим количество пара (рис. 5.4):

$$n_{\text{пар}} = n \frac{|MN|}{|MK|} = 46,23 \cdot \frac{60 - 56,5}{63,2 - 56,5} = 24,15 \text{ моля.}$$

Рассчитаем количество молей жидкости:

$$n_{\text{жидк}} = n - n_{\text{пар}} = 46,23 - 24,15 = 22,08 \text{ моля.}$$

Теперь рассчитаем массу CH_3OCH_3 в паре:

$$m_{\text{пар}} = n_{\text{пар}} \cdot \frac{63,2}{100} \cdot M_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = 24,15 \cdot \frac{63,2}{100} \cdot 46,07 = 703,16 \text{ г.}$$

Теперь рассчитаем массу CH_3OCH_3 в жидкости:

$$m_{\text{жидк}} = n_{\text{жидк}} \cdot \frac{56,5}{100} \cdot M_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = 22,08 \cdot \frac{56,5}{100} \cdot 46,07 = 574,73 \text{ г.}$$

9. Вариантность (число степеней свободы) при постоянном давлении рассчитывается следующим образом (3.2):

$$C = K - \Phi + 1,$$

где C – число степеней свободы;

K – количество независимых компонентов;

Φ – количество фаз.

В азеотропной смеси количество независимых компонентов равно 1, а количество фаз – 2, поэтому

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

ТЕМА 6. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКУЮ И ТВЕРДУЮ ФАЗУ

Основным законом фазового равновесия является *правило фаз Гиббса* (см. тему 3). Для предельно разбавленных растворов зависимость растворимости компонента в реальном растворе от температуры выражается уравнением Шредера:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.1}}}{R \cdot T_{\text{пл.1}}^2 (1 - K_2)} \Delta T, \quad (6.1)$$

где ΔT – понижение температуры кристаллизации расплава (раствора) концентрации $x_2^{\text{ж}}$:

$$\Delta T = T_{\text{пл.1}} - T, \quad (6.2)$$

где $T_{\text{пл.1}}$ – температура плавления растворителя;

$\Delta H_{\text{пл.1}}$ – теплота плавления растворителя;

$K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{ж}}$;

$x_2^{\text{ТВ}}$ – концентрация растворенного вещества в твердом растворе;

$x_2^{\text{ж}}$ – концентрация растворенного вещества в жидком расплаве (растворе).

Для неизоморфно кристаллизующихся систем $x_2^{\text{ТВ}} = 0$ и $K_2 = 0$.

Задача 6.1

Таблица 6.1

Исходные данные для решения задачи 6.1

Система	Молярная доля, А, %	Температура начала кристаллизации, К	Молярная доля, А, %	Температура начала кристаллизации, К
А – CdCl_2 В – TlCl	0	702	50	699
	10	656	57,5	697
	20	604	67,5	673
	28	572	80	754
	30	589	85	777
	36,5	645	95	823
	47	694	100	841

Таблица 6.2

Исходные данные для решения задачи 6.1

T_1 , К	a	b	c	d	e	T_2 , К
773	42	80	10	40	90	643

На основании температур начала кристаллизации двухкомпонентной системы:

1) постройте диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости) системы А — В (по данным табл. 6.1);

2) обозначьте точками: I—жидкий расплав, содержащий a % (табл. 6.2) вещества А при температуре T_1 ; II — расплав, содержащий a %

вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; III — систему, состоящую из твердого вещества А, находящегося в равновесии с расплавом, содержащим b % (см. табл. 6.2) вещества А; IV — равновесие фаз одинакового состава; V — равновесие трех фаз;

3) определите состав устойчивого химического соединения;

4) определите качественный и количественный составы эвтектик;

5) вычертите все типы кривых охлаждения, возможные для данной системы, укажите, каким составам на диаграмме плавкости эти кривые соответствуют;

6) в каком фазовом состоянии находятся системы, содержащие c , d , e % (см. табл. 6.2) вещества А при температуре T_1 ? Что произойдет с этими системами, если их охладить до температуры T_2 ?

7) определите число фаз и число условных термодинамических степеней свободы системы при эвтектической температуре и молярной доле компонента А 95 и 5 %;

8) при какой температуре начнет отвердевать расплав, содержащий c % вещества А? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых кристаллов?

9) при какой температуре начнет плавиться система, содержащая d % вещества А? При какой температуре она расплавится полностью? Каков состав первых капель расплава?

10) вычислите теплоты плавления веществ А и В;

11) какой компонент и сколько его выкристаллизуется из системы, если 2 кг расплава, содержащего a % вещества А, охладить от T_1 до T_2 ?

Решение задачи 6.1

1. По данным табл. 6.1 построим диаграмму плавкости (рис. 6.1).

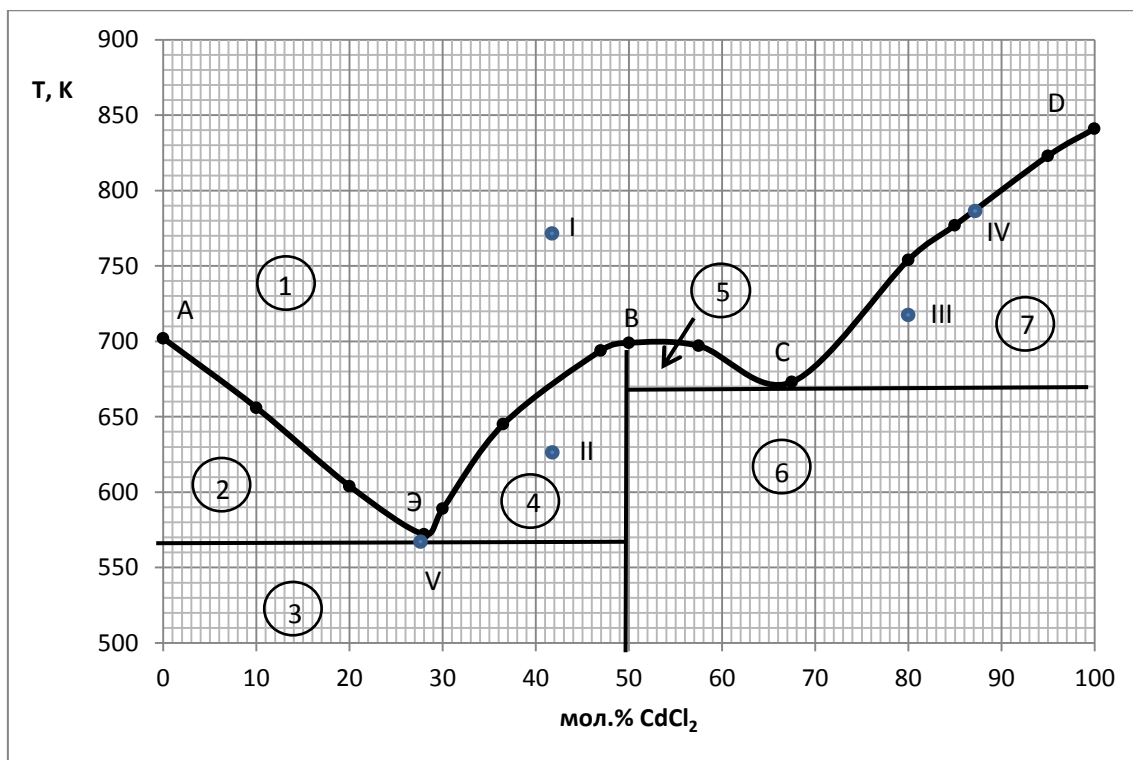


Рис. 6.1. Диаграмма плавкости системы CdCl_2 – TlCl

2. Обозначим точками: I—жидкий расплав, содержащий 42 мол. % (табл. 6.2) CdCl_2 при температуре 773 K; II — расплав, содержащий 42 мол. % CdCl_2 , находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; III — систему, состоящую из твердого вещества CdCl_2 , находящегося в равновесии с расплавом, содержащим 80 мол. % CdCl_2 ; IV — равновесие фаз одинакового состава; V — равновесие трех фаз.

3. Из диаграммы плавкости следует, что в системе существует одно устойчивое химическое соединения следующего состава:

50 мол. % CdCl_2 + 50 мол. % TlCl .

Запишем формулу соединения в более привычной форме: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ или CdTlCl_3 .

4. Определяем качественный и количественный состав эвтектик. Выше линии ликвидуса AЭBCD система полностью состоит из расплава. Ниже линии ликвидуса система представляет собой расплав и кристаллы. При температуре ниже температуры эвтектической точки (570 K) система представляет собой только смесь кристаллов. В системе присутствует одно устойчивое соединение, плавящееся конгруэнтно (табл. 6.3).

Эвтектика $\mathcal{E}_1$ имеет состав: расплав, содержащий 28 мол. % CdCl_2 , и кристаллы CdCl_2 и CdTiCl_3 постоянного состава.

Эвтектика $\mathcal{E}_2$ имеет состав: расплав, содержащий 68 мол. % CdCl_2 , и кристаллы CdTiCl_3 и CdCl_2 .

Таблица 6.3

Качественный и количественный состав эвтектик

Область	Состав
1	расплав
2	расплав и кристаллы TiCl
3	кристаллы TiCl и CdCl_2
4,5	расплав и кристаллы CdTiCl_3
6	кристаллы CdCl_2 и CdTiCl_3
7	расплав и кристаллы CdCl_2

5. Построим все типы кривых охлаждения (рис. 6.2), возможные для данной системы, и покажем, каким составам на диаграмме плавкости эти кривые соответствуют:

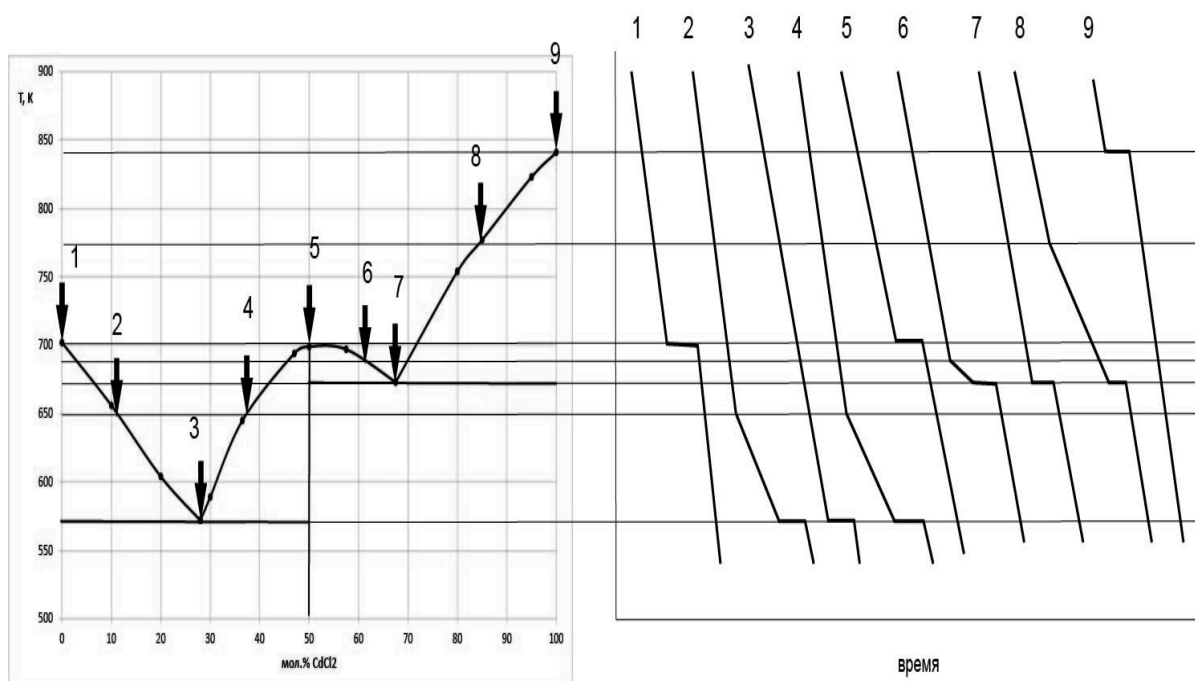


Рис. 6.2. Типы кривых охлаждения

6. Определим, в каком фазовом состоянии находятся системы, содержащие 10, 40 и 90 мол. % (см. табл. 6.2) вещества CdCl_2 при температуре 773 К (рис. 6.3).

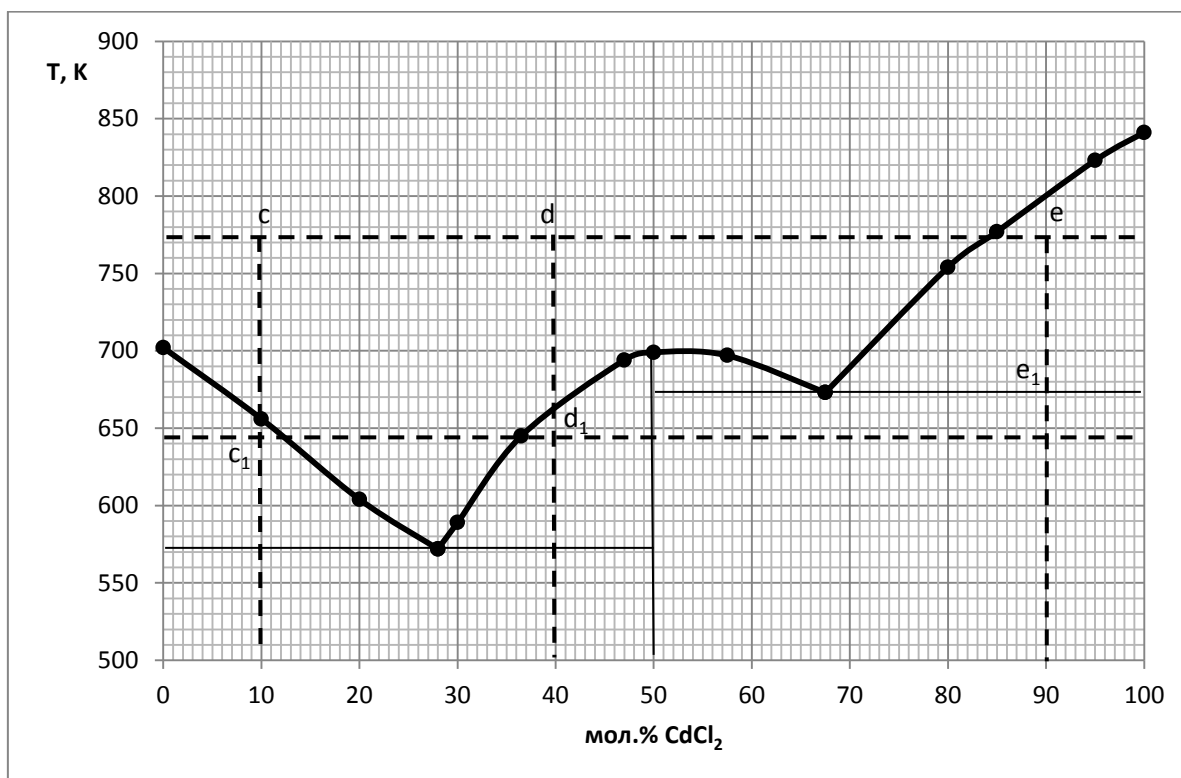


Рис. 6.3. К ответам на вопросы п. 6

Смеси составов 10 и 40 мол. % при 773 К представляют собой расплавы. Смесь состава 90 мол. % CdCl_2 при этой температуре представляет собой смесь расплава, содержащего 85 мол. % CdCl_2 , и кристаллы CdCl_2 .

При охлаждении смеси состава 10 мол. % до 643 К выпадают кристаллы CdCl_2 (точка c_1) и имеется расплав состава 12 мол. % CdCl_2 ; при охлаждении смеси состава 40 мол. % (точка d_1) выпадают кристаллы CdTiCl_3 и имеется расплав состава 36 мол. % CdCl_2 . При охлаждении смеси состава 90 мол. % получается смесь кристаллов CdCl_2 и расплав состава 85 мол. % CdCl_2 (точка e).

7. Число степеней свободы при постоянном давлении рассчитываем по соотношению:

$$C = K - \Phi + 1.$$

В точке смеси 5 мол. % имеется две фазы: кристаллы TlCl и расплав эвтектического состава Θ_1 , поэтому:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В точке смеси 95 мол. % имеется две фазы: кристаллы CdCl_2 и расплав эвтектического состава Θ_2 , поэтому и в этом случае:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

8. Расплав состава 10 % CdCl_2 начинает отвердевать при температуре 656 К. При температуре ниже 572 К расплав полностью отвердеет. Первые кристаллы состоят из химического соединения TlCl постоянного состава.

9. Система, состоящая из 40 % CdCl_2 , начинает плавиться при температуре 572 К. Полностью система расплавится при 662 К. Первые капли расплава состоят на 28 мол. % из CdCl_2 .

10. Вычисляем теплоту плавления CdCl_2 по уравнению Шредера (6.1):

$$\Delta H_{nl} = \frac{\Delta x \cdot R \cdot T_{nl}^2}{\Delta T} = \frac{0,05 \cdot 8,31 \cdot 841^2}{841 - 823} = 16334,26 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

где $\Delta x / \Delta T$ – частная производная линии ликвидус на краю диаграммы.

Вычислим теплоту плавления TlCl :

$$\Delta H_{nl} = \frac{0,1 \cdot 8,31 \cdot 702^2}{702 - 656} = 8903 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

11. Из расплава, содержащего 42 мол. % CdCl_2 , кристаллизуется соединение $\text{CdCl}_2 \cdot \text{TlCl}$.

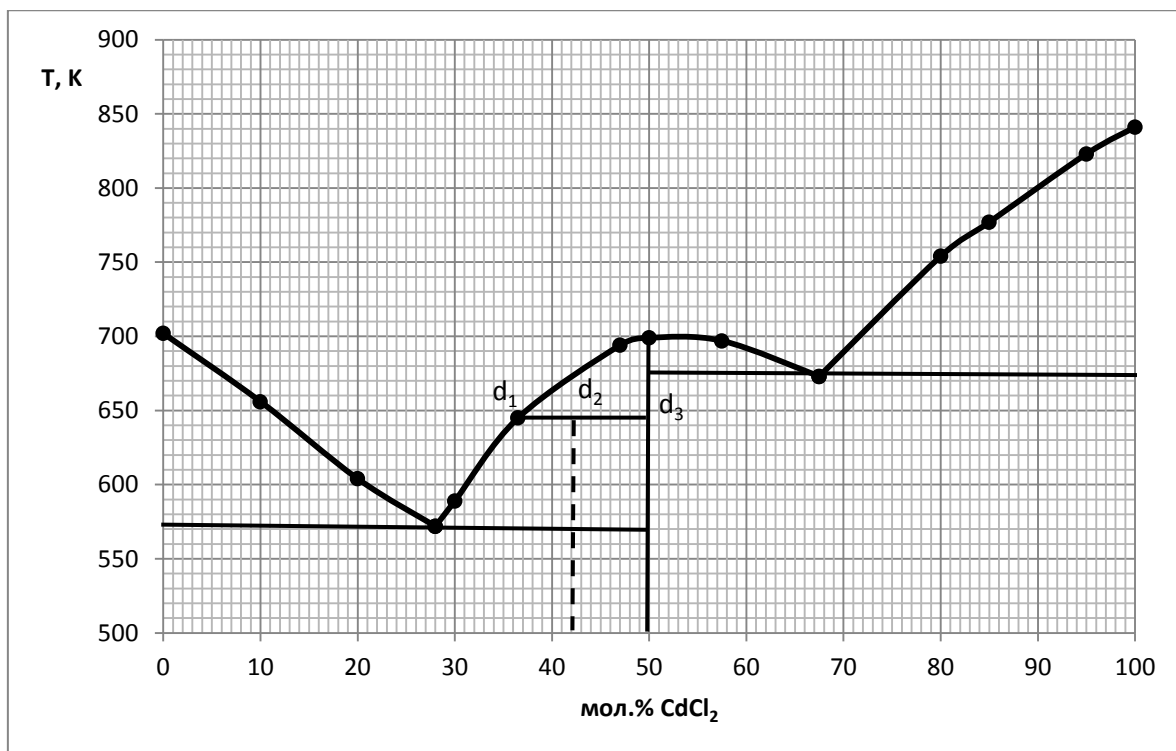


Рис. 6.4. К расчету правила рычага

Из правила рычага (рис.6.4) следует, что масса этого соединения:

$$m = m_{\text{расплав}} \frac{|d_1 d_2|}{|d_1 d_3|}.$$

Перед расчетом массы переведем мольные проценты в весовые:

$$\omega(d_1) = \frac{36,5 \cdot 183,3}{36,5 \cdot 183,3 + (100 - 36,5) \cdot 239,8} \cdot 100 = 30,53 \%;$$

$$\omega(d_2) = \frac{42 \cdot 183,3}{42 \cdot 183,3 + (100 - 42) \cdot 239,8} \cdot 100 = 35,63 \%;$$

$$\omega(d_3) = \frac{50 \cdot 183,3}{50 \cdot 183,3 + 50 \cdot 239,8} \cdot 100 = 43,32 \%,$$

где 183,3 – молярная масса CdCl₂;

239,8 – молярная масса TlCl.

Рассчитаем массу CdCl₂·TlCl:

$$m = m_{\text{расплав}} \frac{|d_1 d_2|}{|d_1 d_3|} = 2 \cdot \frac{35,63 - 30,53}{43,32 - 30,53} = 0,769 \text{ кг}.$$

ТЕМА 7. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛЫ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И УДЕЛЬНАЯ РЕФРАКЦИЯ ВЕЩЕСТВА

Вещества в конденсированном состоянии (в виде жидкости и твердом состоянии) могут быть охарактеризованы такими параметрами, как молярная поляризация P , диэлектрическая проницаемость раствора вещества ϵ , молекулярная и удельная рефракция, дипольный момент вещества в жидком и твердом состоянии μ , вязкость и удельный объем жидкости.

Как полярная молекула, вследствие существования собственного дипольного момента μ_0 , так и неполярная молекула стремятся ориентироваться вдоль направления электрического поля. В этом заключается *поляризация* молекулы.

Количественную характеристику свойства молекулы поляризоваться называют поляризуемостью α .

В общем случае полная поляризация одного моля молекул в 1 см^3 вещества состоит из поляризации электронов $\alpha_{\text{эл}} \cdot E$, атомных ядер $\alpha_{\text{ат}} \cdot E$ и поляризации ориентации $E / (3kT)$:

$$P = [N_A (\alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \mu^2 / (3kT)) E] / V, \quad (7.1)$$

где $\mu^2 / (3kT)$ – коэффициент ориентационной поляризуемости, а остальные коэффициенты поляризуемости записаны в неявном виде $\alpha_{\text{эл}}$ и $\alpha_{\text{ат}}$;

N_A – число Авогадро;

V – молярный объем;

k – постоянная Больцмана.

Вычисление P сложно. В конечном счете найдено, что

$$P = \epsilon \cdot M / \rho = 4/3 \cdot \pi \cdot N_A (\alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \mu^2 / (3kT)), \quad (7.2)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость;

M – молярная масса, г;

ρ – плотность вещества, г/см³;

$V = M / \rho$ – молекулярный объем.

При высокой частоте переменного внешнего тока полярные молекулы не успевают ориентироваться, и $P_{ор}$ и $P_{ат}$ исчезают и остается только $P_{эл}$.

Для переменного поля высокой частоты выведено уравнение Лоренц - Лоренца:

$$R = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot M/\rho, \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (7.3)$$

где (с учетом соотношения Максвелла $\epsilon = n^2$); n – показатель преломления волн бесконечной длины.

Величину R называют молекулярной рефракцией.

В практике часто пользуются удельной рефракцией r (в $\text{см}^3/\text{г}$), т.е. рефракцией 1 г вещества.

Подобно молярной, удельная рефракция смесей тоже является аддитивной величиной, т.е. рефракция смеси равна сумме удельных рефракций составляющих смесь веществ, умноженных на массовую долю вещества.

Этим часто пользуются для определений концентрации растворов.

Для постоянного электрического поля по уравнению Дебая поляризуемость P можно рассчитать по соотношению:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot M/\rho = 4/3 \cdot \pi \cdot N_A (\alpha + \mu^2 / (3kT)), \quad (7.4)$$

Это уравнение можно представить в виде уравнения прямой линии:

$$P = A + B/T,$$

$$\text{где } A = 4/3 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha; \quad B = \text{tg } \alpha = 4/3 \pi \cdot N_A \cdot \mu^2 / (3k). \quad (7.5)$$

Отсюда:

$\mu = \sqrt{9 \cdot \text{tg } \alpha \cdot k / (4\pi \cdot N_A)}$. Подставляя сюда значения постоянных, получаем:

$$\mu = 4,27 \cdot 10^{-29} \cdot \sqrt{\text{tg } \alpha}, \text{ Кл} \cdot \text{м}. \quad (7.6)$$

Дипольный момент μ можно рассчитать также, заменяя электронную поляризацию рефракцией, а постоянные величины – их значениями, получаем формулу для вычисления μ :

$$\mu = 0,0128 \sqrt{(P - RD) \cdot T} \quad (7.7)$$

Задача 7.1

1. Вычислить дипольный момент молекул диэтилового эфира $C_2H_5O C_2H_5$:

Использовать данные зависимости P от температуры, приведенные в справочнике.

2. Использовать данные поляризации P , плотности и показатели преломления при одной температуре (из справочника).

Полученные разными методами дипольные моменты сравнить и дать заключения о причинах расхождения.

Решение задачи 7.1

а) нам надо построить график в координатах P_∞ (молярная поляризация) от $1/T$. График будет представлять собой прямую. Наклон прямой позволит определить дипольный момент.

Таблица 7.1

Рассчитанные величины P_∞ и $1/T$ с использованием справочных данных для диэтилового эфира

$t^\circ C$	0	10	20	25	30
T, K	273	283	293	298	303
$1/T \cdot 10^3$	3,663	3,534	3,413	3,356	3,300
$P_\infty \cdot 10^6, м^3/моль$	85,8	81,5	80,4	77,8	76,8

Построим график в координатах P_∞ от $1/T$ (рис. 7.1).

Найдем тангенс угла наклона прямой:

$$tga = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{(84,1 - 78) \cdot 10^{-6}}{(3,61 - 3,35) \cdot 10^{-3}} = 0,0235.$$

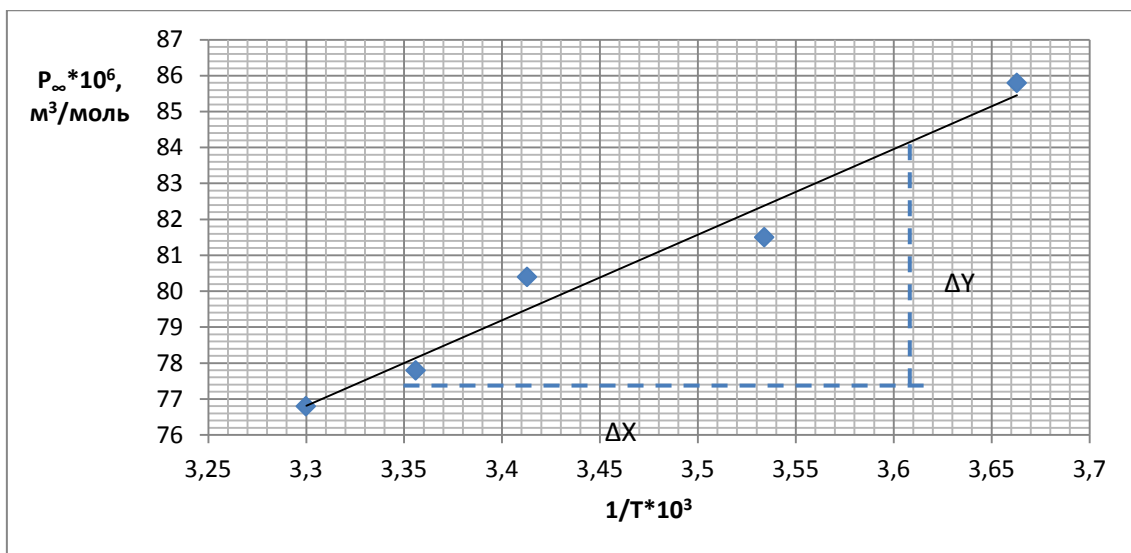


Рис. 7.1. Зависимость полярной рефракции от $1/T$

Для вычисления дипольного момента воспользуемся следующей формулой:

$$\mu = 4,27 \cdot 10^{-29} \sqrt{tga} = 4,27 \cdot 10^{-29} \sqrt{0,0235} = 6,55 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

б) Дипольный момент также можно рассчитать с помощью молекулярной рефракции:

$$\mu = 4,27 \cdot 10^{-29} \cdot \sqrt{(P - R_M) \cdot T},$$

где R_M - молекулярная рефракция;

T – температура;

P – поляризация при температуре T .

Вычислим молекулярную рефракцию при 20°C :

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,35272^2 - 1}{1,35272^2 + 2} \cdot \frac{112,56 \cdot 10^{-3}}{0,70760 \cdot 10^3} = 3,447 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}},$$

где n – коэффициент преломления вещества;

M – молярная масса;

ρ – плотность.

Рассчитаем дипольный момент:

$$\begin{aligned}\mu &= 4,27 \cdot 10^{-29} \cdot \sqrt{(P - R_M) \cdot T} = \\ &= 4,27 \cdot 10^{-29} \cdot \sqrt{(55,0 \cdot 10^{-6} - 3,447 \cdot 10^{-5}) \cdot 293} = \\ &= 5,409 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.\end{aligned}$$

Полученные результаты различаются. Разница составляет:

$$\delta = \left(1 - \frac{5,409 \cdot 10^{-30}}{6,55 \cdot 10^{-30}}\right) \cdot 100 = 17,42 \%$$

Различие можно объяснить явным разбросом исходных экспериментальных данных. Помимо этого, различие результатов можно объяснить тем, что в расчетах мы пренебрегли атомной поляризацией.

Задача 7.2

При 293 К плотность а-% раствора вещества А в растворителе В равна ρ , показатель преломления раствора равен n .

Вычислить молярную рефракцию вещества А, если при 293 К плотность растворителя равна ρ_0 , а его показатели преломления n_0 .

Решение задачи 7.2

Таблица 7.2

Исходные данные для решения задачи 7.2

а, %	А	В	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	n
90	C ₂ H ₄ Br ₂	C ₃ H ₇ OH	1,866	1,503

Молярная рефракция раствора R вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned}R &= R_{C_2H_4Br_2} \cdot x_{C_2H_4Br_2} + R_{C_3H_7OH} \cdot x_{C_3H_7OH} = \\ &= R_{C_2H_4Br_2} \cdot x_{C_2H_4Br_2} + R_{C_3H_7OH} \cdot (1 - x_{C_2H_4Br_2}),\end{aligned}$$

где R - молярные рефракции веществ;

x - молярные доли веществ в растворе.

Отсюда мы можем рассчитать молярную рефракцию C₂H₄Br₂:

$$R_{C_2H_4Br_2} = \frac{R - R_{C_3H_7OH} \cdot (1 - x_{C_2H_4Br_2})}{x_{C_2H_4Br_2}}.$$

Для расчетов нам нужна молярная доля $C_2H_4Br_2$ в растворе:

$$x_{C_2H_4Br_2} = \frac{\frac{\omega_{C_2H_4Br_2}}{M_{C_2H_4Br_2}}}{\frac{\omega_{C_2H_4Br_2}}{M_{C_2H_4Br_2}} + \frac{100 - \omega_{C_2H_4Br_2}}{M_{C_3H_7OH}}} = \frac{\frac{90}{187,9}}{\frac{90}{187,9} + \frac{100 - 90}{60,1}} = 0,7422,$$

где $\omega_{C_2H_4Br_2}$ – процентная массовая концентрация $C_2H_4Br_2$ в растворе;

M – молярные массы веществ.

Теперь нам надо рассчитать молярную рефракцию раствора:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где n – коэффициент преломления;

M – молярная масса раствора;

ρ – плотность раствора.

Найдем среднюю молярную массу смеси:

$$\begin{aligned} M &= M_{C_2H_4Br_2} \cdot x_{C_2H_4Br_2} + M_{C_3H_7OH} \cdot (1 - x_{C_2H_4Br_2}) = \\ &= 187,9 \cdot 0,7422 + 60,1 \cdot (1 - 0,7422) = 155,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

Молярная рефракция раствора

$$R = \frac{1,503^2 - 1}{1,503^2 + 2} \cdot \frac{155,0 \cdot 10^{-3}}{1,866 \cdot 10^3} = 2,456 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Таблица 7.3

Исходные данные для различных растворителей

В	$d \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	n_0	В	$P_0, \text{кг/м}^3$	n_0
H ₂ O	1,000	1,333	CSNC ₃ H ₅	1,019	1,530
CH ₃ OH	0,805	1,329	C ₅ H ₁₀ NH	0,863	1,461
C ₂ H ₅ OH	0,808	1,364	C ₆ H ₆	0,885	1,504
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,903	1,375	C ₆ H ₅ CH ₃	0,867	1,447
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,807	1,386	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,881	1,505

Рассчитаем молярную рефракцию пропилового спирта:

$$R_{C_3H_7OH} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_{C_3H_7OH}}{\rho_{C_3H_7OH}} = \frac{1,386^2 - 1}{1,386^2 + 2} \cdot \frac{60,1 \cdot 10^{-3}}{0,807 \cdot 10^3} =$$

$$= 1,749 \cdot 10^{-5} \frac{м^3}{моль},$$

где n – показатель преломления пропилового спирта;

$\rho_{C_3H_7OH}$ – плотность пропилового спирта.

Теперь мы можем рассчитать молярную рефракцию $C_2H_4Br_2$:

$$R_{C_2H_4Br_2} = \frac{R - R_{C_3H_7OH} \cdot (1 - x_{C_2H_4Br_2})}{x_{C_2H_4Br_2}}$$

$$= \frac{2,456 \cdot 10^{-5} - 1,749 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,7422)}{0,7422} =$$

$$= 2,702 \cdot 10^{-5} \frac{м^3}{моль}.$$

ТЕМА 8. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Зависимость между λ и концентрацией раствора может быть установлена с помощью закона разбавления Оствальда:

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha), \quad (8.1)$$

где K - константа диссоциации электролита;

α - степень диссоциации электролита;

C - концентрация электролита.

Поскольку $\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha$, и для очень слабых электролитов можно пренебречь знаменателем в (8.1), получим: $\lambda = \lambda_{\infty}$. В логарифмической форме эта зависимость имеет вид:

$$\ln \lambda = \ln \lambda_{\infty} + 1/2 \ln K - 1/2 \ln C. \quad (8.2)$$

Величины K и λ_{∞} являются постоянными, следовательно, $\ln \lambda$ – линейная функция $\ln C$. Уравнение (8.2) в виде:

$$\lg \lambda = \text{const} - \lg C \quad (8.3)$$

хорошо выполняется для электролитов с $K_{\text{дисс}} \leq 10^{-5}$. Отрезок оси ординаты (const) на графике зависимости $\lg \lambda = f(\lg C)$:

$$\text{const} = \lg \lambda_{\infty} + 1/2 \lg K \quad (8.4)$$

Отсюда определяем λ_{∞} для слабых электролитов с $K_{\text{дисс}} \leq 10^{-5}$.

Для электролитов с $K_{\text{дисс}} > 10^{-5}$ приложимо уравнение, основанное на зависимости (7.1), где α замещено на λ/λ_{∞} :

$$1/\lambda - 1/\lambda_{\infty} = \lambda \cdot C / (\lambda_{\infty}^2 \cdot K). \quad (8.5)$$

откуда $1 - (\lambda/\lambda_{\infty}) = \lambda^2 \cdot C / (\lambda_{\infty}^2 \cdot K)$. Разделив все на λ , получим:

$$1/\lambda - 1/\lambda_{\infty} = \lambda \cdot C / (\lambda_{\infty}^2 \cdot K). \quad (8.6)$$

В формуле (8.6) $\lambda_{\infty}^2 \cdot K$ и $1/\lambda_{\infty}$ – величины постоянные. Следовательно, в координатах $1/\lambda = f(\lambda \cdot C)$ эта зависимость будет уравнением прямой. Угловой коэффициент ($\text{tg } \alpha$) будет равен $1/(\lambda_{\infty}^2 \cdot K)$. Отсюда определяем λ_{∞} для слабых электролитов с $K_{\text{дисс}} > 10^{-5}$.

Для сильных электролитов, которые хорошо диссоциированы в растворах, уравнения (8.2) и (8.6) не выполняются; для них зависимость λ от C подчинена эмпирическому уравнению Кольрауша: $\lambda = \lambda_{\infty} - B\sqrt{C}$.

Согласно эмпирическому закону Кольрауша о независимости движения ионов в растворах электролита при бесконечном разведении для сильных и слабых электролитов λ_{∞} равна сумме электрических проводимостей (подвижностей) катиона и аниона:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}. \quad (8.7)$$

Связь между эквивалентной и удельной электропроводностями растворов электролитов выражается соотношением:

$$\lambda = \kappa / C, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 1000 \cdot \kappa / C, \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (8.8)$$

Задача 8.1

Дано: водный раствор HCN.

Используя данные о свойствах растворов HCN в воде (табл.8.1):

- 1) постройте графики зависимости удельной и эквивалентной электрических проводимостей растворов HCN от разведения V ;
- 2) проверьте, подчиняются ли растворы HCN в воде закону разведения Оствальда;
- 3) вычислите для растворов HCN по данным зависимости эквивалентной электрической проводимости от концентрации эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разведении и сопоставьте результат со справочными данными.

Решение задачи 8.1

Строим график зависимости удельной и эквивалентной электрических проводимостей растворов HCN от разведения V . Из графика следует, что удельная электропроводность падает с разведением, а эквивалентная электропроводность – растет.

Таблица 8.1

Характеристики раствора HCN в воде

№ п/п	Концен- трация, C , моль/л	Разве- дение, V , л/моль	$r \cdot 10^{-3}$, Ом·м	$\kappa \cdot 10^4$, См·м ⁻¹	$\lambda \cdot 10^3$, См·см ² ·моль ⁻¹
1	0,1	10,00	3,10	3,226	32,26
2	0,05	20,00	4,37	2,288	45,76
3	0,03	33,30	5,84	1,712	57,06
4	0,01	100,00	10,10	0,990	99,00
5	0,005	200,00	14,30	0,699	139,80
6	0,003	333,30	18,30	0,546	182,00
7	0,001	1000,00	31,90	0,313	313,00

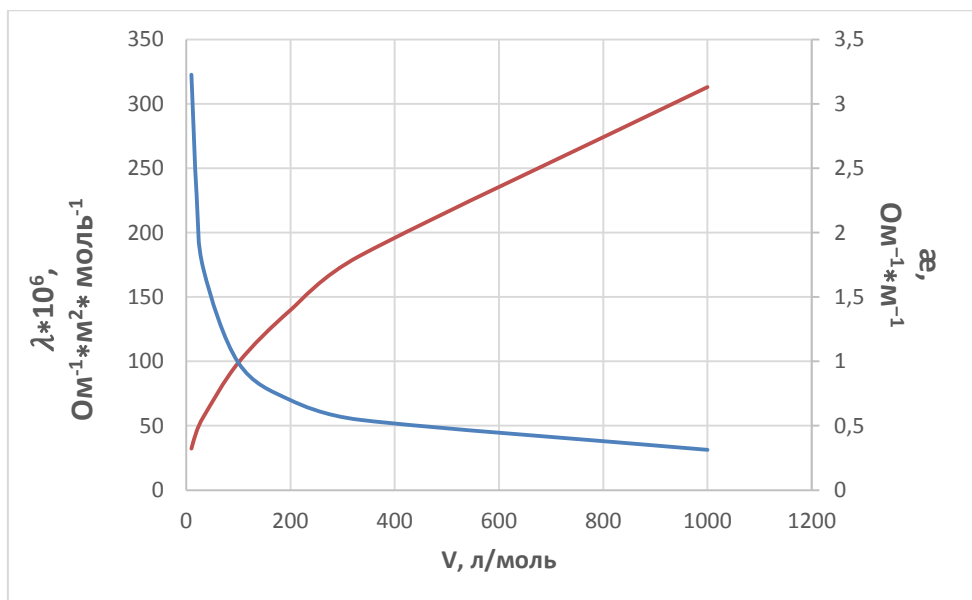


Рис. 8.1. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от разведения V

Согласно закону разведения Оствальда (8.1) для очень слабых электролитов $K_{\text{дисс}} = \alpha^2 \cdot C$, где α – степень диссоциации раствора электролита; $\alpha = \lambda_c / \lambda_\infty$, где λ_c – эквивалентная электропроводность при концентрации C ; λ_∞ – эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении.

Если растворы HCN подчиняются закону Оствальда, зависимость $\lg \lambda$ должна быть линейной функцией $\lg C$. Для построения графика зависимости $\lg \lambda$ от $\lg C$ (рис 8.2) рассчитываем логарифмы λ и концентрации C (табл. 8.2).

Таблица 8.2

К определению значений λ_∞

№п/п	C , (моль/м ³)·10 ³	$-\lg C$	$-\lg \lambda$
1	0,1	4,000	1,4949
2	0,05	4,301	1,3395
3	0,03	4,523	1,2436
4	0,01	5,000	1,0044
5	0,005	5,301	0,8545
6	0,003	5,523	0,7399
7	0,001	6,000	0,5045

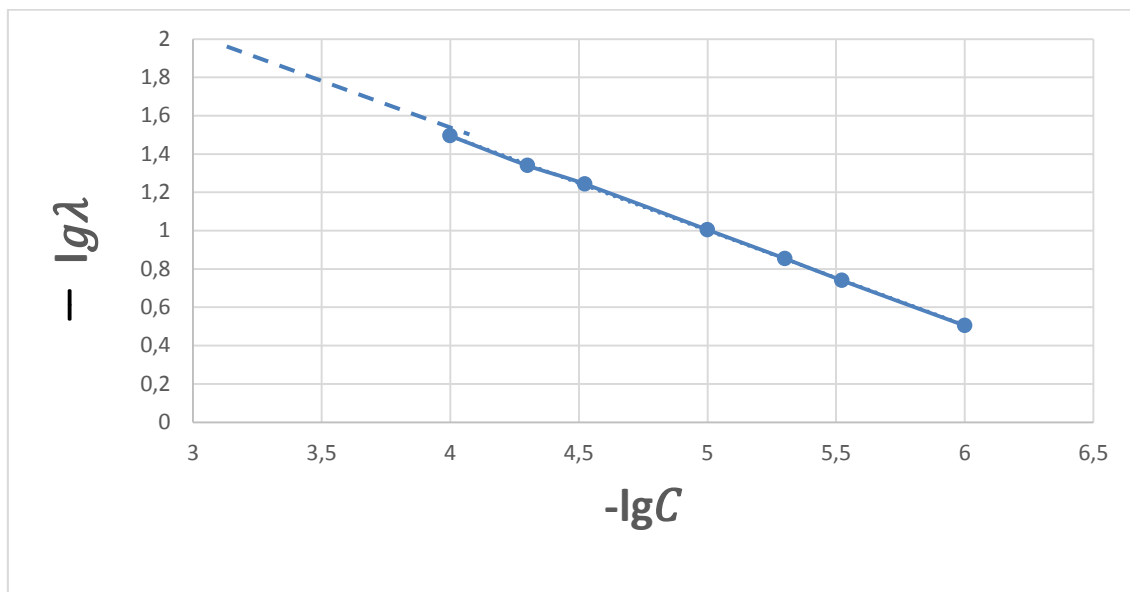


Рис. 8.2. Зависимость $\lg \lambda$ от $\lg C$

На рис. 8.2 видно, что зависимость $\lg \lambda$ от $\lg C$ является прямолинейной, значит, раствор HCN подчиняется закону Оствальда, и HCN является слабым электролитом.

Доказательство подчинения поведения водных растворов HCN закону Оствальда можно получить также расчетом значений $K_{\text{дисс}}$ при различных концентрациях раствора по формуле: $K_{\text{дисс}} = \alpha^2 C = (\lambda_c / \lambda_\infty)^2 \cdot C$.

Значение λ_∞ берем из справочника. Если получаются постоянные значения $K_{\text{дисс}}$, то это означает, что HCN является слабым электролитом.

Таблица 8.3

Результаты расчета константы диссоциации HCN

№ п/п	C, моль/л	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	$K_{\text{дисс}} \cdot 10^{10}$
1	0,1	0,03226	5,60
2	0,05	0,04576	5,70
3	0,03	0,05706	5,34
4	0,01	0,0990	5,35
5	0,005	0,1398	5,34
6	0,003	0,1820	5,42
7	0,001	0,3130	5,35

Из данных табл. 8.3 видно, что значение $K_{\text{дисс.}}(\text{HCN})$ не зависят от концентрации раствора, значит, во-первых, HCN является слабым электролитом, во-вторых, свойства раствора подчиняются закону разбавления Оствальда.

Из полученного по уравнению (8.3) графика (рис.8.2) находим отрезок на оси ординат, равный const: $\text{const} = \lg \lambda_{\infty} + 1/2 \lg K$ и определяем λ_{∞} . $\text{Const} = -1,94$.

Расчет: $\text{const} = -1,94 = \lg \lambda_{\infty} + 1/2 \lg K$. $K_{\text{дисс.}}(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

$$1/2 \lg K_{\text{дисс.}} = 1/2 \lg 7,2 \cdot 10^{-10} = 1/2(-10) 0,8573 = -4,2865.$$

$$\lg \lambda_{\infty} = -1,65 + 4,2865 = 2,636. \lambda_{\infty} = 433,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Табличные данные: $\lambda_{\infty}(\text{HCN}) = \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{CN}^-) = 349,8 + 78,0 = 427,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 8.2

Рассчитайте эквивалентную электрическую проводимость $\lambda_{\infty} \text{BaCl}_2$ при 298 К, если эквивалентные электрические проводимости при бесконечном разведении для растворов SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ равны 0.0136, 0.0132, 0.01318 $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно.

Решение задачи 8.2

Составляем систему уравнений согласно (8.7):

$$1) 1/2 \lambda_{\infty}[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{NO}_3^-) = 0,0132,$$

$$2) 1/2 \lambda_{\infty}[(\text{SrCl}_2)] = 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Sr}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 0,0136,$$

$$3) 1/2 \lambda_{\infty}[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2] = 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Sr}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{NO}_3^-) = 0,01318.$$

Складываем уравнения (1) и (2), вычитаем из них уравнение (3):

$$\begin{aligned} 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{NO}_3^-) + 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Sr}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) - 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Sr}^{2+}) - \lambda_{\infty}(\text{NO}_3^-) = \\ 1/2 \lambda_{\infty}(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 1/2 \lambda_{\infty}(\text{BaCl}_2) = 0,01320 + 0,0136 - 0,01318 = \\ = 0,01362 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Задача 8.3

Удельное сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли А при 298 К равно г. Удельное сопротивление воды при той же температуре $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Вычислите:

- 1) растворимость соли А в чистой воде;
- 2) произведение растворимости вещества А, приняв, что коэффициенты активности ионов $\gamma_{\pm} = 1$ (растворы сильно разбавлены);
- 3) растворимость вещества А в растворе, содержащем 0.01 моль вещества В;
- 4) растворимость вещества А в растворе, содержащем 0.01 моль вещества С. Вещества А, В, С полностью диссоциированы.

Таблица 8.4

Исходные данные для решения задачи 8.3

$\rho \cdot 10^{-4}, \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Вещество		
	А	В	С
0.0248	PbSO ₄	Li ₂ SO ₄	KBr

Решение задачи 8.3

1. Рассчитаем удельную проводимость насыщенного раствора PbSO₄:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{248} - \frac{1}{10000} = 3,93 \cdot 10^{-3} \frac{\text{См}}{\text{м}}.$$

По определению, эквивалентная электрическая проводимость λ равна отношению удельной проводимости к нормальной концентрации растворенного вещества С:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}.$$

Отсюда следует, что

$$C = \frac{\kappa}{\lambda}.$$

Будем считать, что в нашем случае эквивалентная проводимость равна предельной эквивалентной проводимости. Тогда эквивалентная

проводимость раствора соли будет определяться эквивалентными проводимостями ионов свинца и сульфата:

$$\lambda_0 = \lambda_0(Pb^{2+}) + \lambda_0(SO_4^{2-}) = (70 + 79,8) \cdot 10^{-4} = 0,01498 \frac{См \cdot м^2}{моль}.$$

Теперь найдем молярную концентрацию растворимой части соли (растворимость S):

$$S = \frac{\kappa}{2 \cdot \lambda_0} = \frac{3,93 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,01498} = 0,131 \frac{моль}{м^3} = 0,131 \cdot 10^{-3} \frac{моль}{л}.$$

2. Для соли $PbSO_4$ произведение растворимости приближенно:

$$PP = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2 = (0,131 \cdot 10^{-3})^2 = 1,72 \cdot 10^{-8}.$$

3. Запишем формулу для точного вычисления произведения растворимости:

$$PP = a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \gamma_{Pb^{2+}}[Pb^{2+}]\gamma_{SO_4^{2-}}[SO_4^{2-}],$$

где $a_{Pb^{2+}}$, $a_{SO_4^{2-}}$ - активности ионов свинца и сульфата в растворе;

$\gamma_{Pb^{2+}}$, $\gamma_{SO_4^{2-}}$ - коэффициенты активности ионов свинца и сульфата в растворе.

Так как катион и анион 2-зарядные, то $\gamma = \gamma_{Pb^{2+}} \approx \gamma_{SO_4^{2-}}$.

Тогда

$$PP = \gamma^2[Pb^{2+}][SO_4^{2-}].$$

В растворе сульфата лития растворимость осадка

$$[Pb^{2+}] = \frac{PP}{\gamma^2[SO_4^{2-}]}.$$

Для расчета коэффициента активности вычислим ионную силу раствора сульфата лития:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 = 0,5 \cdot (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03 \frac{моль}{л}.$$

Теперь рассчитаем коэффициент активности:

$$\lg \gamma = -0,509 \cdot z^2 \sqrt{I} = -0,509 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,03} = -0,353;$$

$$\gamma = 10^{-0,353} = 0,444.$$

Тогда растворимость сульфата свинца в сульфате лития:

$$S = [Pb^{2+}] = \frac{PP}{\gamma^2 [SO_4^{2-}]} = \frac{1,72 \cdot 10^{-8}}{0,444^2 \cdot 0,01} = 8,72 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

4. Так как бромид калия не имеет одноименных ионов с сульфатом свинца, то растворимость осадка будет вычисляться иным способом:

$$PP = \gamma^2 [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = \gamma^2 S^2;$$

$$S = \sqrt{\frac{PP}{\gamma^2}}.$$

Для расчета коэффициента активности вычислим ионную силу раствора бромида калия:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 = 0,5 \cdot (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Теперь рассчитаем коэффициент активности:

$$\lg \gamma = -0,509 \cdot z^2 \sqrt{I} = -0,509 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,01} = -0,204;$$

$$\gamma = 10^{-0,204} = 0,625.$$

Растворимость сульфата свинца в бромиде калия:

$$S = \sqrt{\frac{PP}{\gamma^2}} = \sqrt{\frac{1,72 \cdot 10^{-8}}{0,625^2}} = 2,10 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Вывод: растворимость труднорастворимой соли в растворе, содержащем электролит с общим ионом, уменьшается, а в растворе, содержащем электролит с посторонними ионами – увеличивается по сравнению с растворимостью в чистой воде, так как добавление постороннего электролита может привести к увеличению ионной силы

раствора и уменьшению коэффициентов активности ионов, а следовательно, и самих активностей.

ТЕМА 9. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента E равна разности электродных потенциалов катода и анода, если величиной диффузионного потенциала можно пренебречь:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}, \quad (9.1)$$

где $\varphi_{\text{к}}$ и $\varphi_{\text{а}}$ – электродные потенциалы катода и анода.

Потенциал электрода 1-го рода рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{окс}} / a_{\text{восст}}), \quad (9.2)$$

где φ – потенциал электрода; φ° – стандартный потенциал электрода;

n – число электронов, участвующих в элементарной реакции; F – число Фарадея; $a_{\text{окс}}$ и $a_{\text{восст}}$ – активности окисленной и восстановленной форм вещества, вступающего в реакцию. Множитель $\frac{2,3 \cdot RT}{F}$ при 298 К и $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ равен 0,0591 В.

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \lg(a_{\text{окс}} / a_{\text{восст}}), \quad (9.3)$$

Электроды 2-го рода, обратимые по аниону, представляющие собой металл, покрытый труднорастворимой солью этого металла и находящийся в равновесии с раствором, содержащим соответствующий анион.

К электродам 2-го рода относятся хлорсеребряный и каломельный электроды.

Потенциал хлорсеребряного электрода определяется:

$$\varphi = \varphi_{Cl-/AgCl,Ag}^o - \frac{0,0591}{1} \lg a_{Cl-}, \quad (9.4)$$

где $\varphi_{Cl-/AgCl,Ag}^o$ – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода.

На каломельном электроде $Cl|Hg_2Cl_2$, который является электродом 2-го рода, идет реакция:



Электродный потенциал каломельного электрода определяется:

$$\varphi_{Cl-/Hg_2Cl_2,H} = \varphi_{Cl-/Hg_2Cl_2,H}^o - \frac{0,0591}{2} \lg a_{Cl-}. \quad (9.6)$$

Водородный электрод является трехфазным электродом 1-го рода, обозначается:



Электродный потенциал водородного электрода записывается, как:

$$\varphi = \varphi_{H^+/H_2}^o - \frac{0,0591}{1} \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}}. \quad (9.8)$$

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой инертный металл, опущенный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы. Уравнение Нернста для таких электродов имеет вид:

$$\varphi_{восст,окисл} = \varphi_{восст,окисл}^o + \frac{0,0591}{n} \lg (a_{окисл}/a_{восст}) \quad (9.9)$$

Задача 9.1

Для концентрационного элемента, составленного из металла А в растворах электролита В с концентрациями m_1 и m_2 моль/1000 г, рассчитайте ЭДС при 298 К. Активность вычислите по среднему коэффициенту активности, взятому из справочника физико-химических величин, или (для разбавленных растворов) по ионной силе. Для элемента, составленного из водородного электрода в растворе электролита с концентрацией m_3 моль/1000 г и каломельного полуэлемента с концентрацией m_4 моль/1000 г, вычислите ЭДС и pH

раствора, содержащего электролит С. Диффузионную ЭДС не учитывайте. При 298 К стандартный потенциал каломельного электрода ($a_{\text{Cl}^-} = 1$) равен 0,2812 В, а ионное произведение воды $1,008 \cdot 10^{-14}$. Константы диссоциации слабых электролитов найдите в справочнике.

Таблица 9.1

Исходные данные для решения задачи 9.1

Вещество		m_1	m_2	С	m_3	m_4	$P_{\text{H}_2},$ атм
А	В						
Zn	ZnCl_2	0,5	0,01	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,1	0,25	1

Решение задачи 9.1

1. ЭДС концентрационного элемента рассчитывается следующим образом:

$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \lg(\gamma_{\pm,1} \cdot m_1) - \frac{0,059}{2} \cdot \lg(\gamma_{\pm,2} \cdot m_2),$$

где $\gamma_{\pm,1}, \gamma_{\pm,2}$ – средние ионные коэффициенты активности.

Для расчета ЭДС необходимо знать величины коэффициентов активности. Воспользуемся справочными данными среднеионных коэффициентов активности растворов ZnCl_2 . Для $m_1=0,5$ моль/кг - $\gamma_{\pm}=0,394$, а для $m_2=0,01$ моль/кг - $\gamma_{\pm}=0,71$.

Вычислим ЭДС концентрационного элемента:

$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \lg(0,394 \cdot 0,5) - \frac{0,059}{2} \cdot \lg(0,71 \cdot 0,01) = 0,043 \text{ В.}$$

2. Для элемента, составленного из водородного электрода и каломельного полуэлемента, ЭДС :

$$E = \varphi_{\text{кал}}^0 - 0,059 \cdot \lg(\gamma_{\pm, \text{Cl}^-} \cdot m_4) - 0,059 \cdot \lg\left(\frac{\gamma_{\pm, \text{H}^+} \cdot m_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}\right),$$

где m_{H^+} - моляльная концентрация ионов водорода;

$\varphi_{\text{кал}}^0$ - стандартный потенциал каломельного электрода.

Найдем в справочнике средних ионных активностей $\gamma_{\pm, \text{Cl}^-}$ для 0,25 моляльного раствора KCl.

В справочнике есть значения для 2 ($\gamma_{\pm, \text{KCl}}=0,718$) и 5 ($\gamma_{\pm, \text{KCl}}=0,649$) моляльных растворов. Найдем искомое значение с помощью линейной интерполяции:

$$\gamma_{\pm, \text{KCl}} = 0,718 + \frac{0,649 - 0,718}{5 - 2} (2,5 - 2) = 0,707.$$

Для расчета концентрации $m_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+]$ раствора фенола воспользуемся тем, что это соединение является слабой кислотой, поэтому концентрация ионов водорода в растворах определяется константой ионизации:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}},$$

где $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ -исходная концентрация фенола.

Отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} \approx \sqrt{K_a \cdot m_3} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 3,16 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

Вычислим величину ЭДС элемента, составленного из водородного электрода и каломельного полуэлемента:

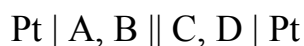
$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_{\text{кат}}^0 - 0,059 \cdot \lg(\gamma_{\pm, \text{KCl}} \cdot m_4) - 0,059 \cdot \lg\left(\frac{\gamma_{\pm, \text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}\right) = \\
 &= 0,2812 - 0,059 \cdot \lg(0,707 \cdot 0,25) - 0,059 \cdot \\
 &\quad \cdot \lg\left(\frac{1 \cdot 3,16 \cdot 10^{-6}}{1^{\frac{1}{2}}}\right) = 0,457 \text{ В.}
 \end{aligned}$$

рН раствора будет равен отрицательному логарифму активности ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg(\gamma_{\pm, \text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]) = -\lg(1 \cdot 3,16 \cdot 10^{-6}) = 3,00.$$

Задача 9.2

Для окислительно-восстановительного элемента типа:



по стандартным электродным потенциалам полуэлементов (Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя. 1974) написать уравнение и вычислить константу равновесия реакции окисления - восстановления. Вычислить ЭДС элемента ($T=298 \text{ K}$). Указать, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентрации компонентов. Принять $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ $a_{\text{H}^+} = 0,2$ моль/л.

Таблица 9.2

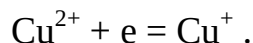
Исходные данные для решения задачи 9.2

A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
Cu^{2+}	Cu^+	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,05

Вычислим потенциалы электродов, составляющих данный гальванический элемент.

Электрод Pt | Cu²⁺, Cu⁺

Электродный процесс составляет следующая реакция:

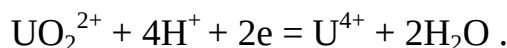


Потенциал этого электрода можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}}^0 + 0,059 \cdot \lg\left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{+}}}\right) = 0,153 + 0,059 \cdot \lg\left(\frac{0,007}{0,016}\right) = \\ &= 0,132 \text{ В}.\end{aligned}$$

Электрод Pt | UO₂²⁺, U⁴⁺

Электродный процесс составляет следующая реакция:



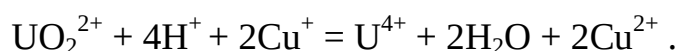
Потенциал этого электрода можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{UO}_2^{2+}|\text{U}^{4+}} &= \varphi_{\text{UO}_2^{2+}|\text{U}^{4+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg\left(\frac{a_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^4}{a_{\text{U}^{4+}}}\right) = \\ &= 0,334 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg\left(\frac{0,002 \cdot 0,2^4}{0,05}\right) = 0,210 \text{ В}.\end{aligned}$$

Вычислим ЭДС элемента:

$$E = \varphi_{\text{UO}_2^{2+}|\text{U}^{4+}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}} = 0,210 - 0,132 = 0,078 \text{ В}.$$

Уравнение реакции в гальваническом элементе при этом будет иметь следующий вид:



Для последующего вычисления константы равновесия рассчитаем стандартную ЭДС элемента:

$$E^0 = \varphi_{UO_2^{2+}|U^{4+}}^0 - \varphi_{Cu^{2+}|Cu^+}^0 = 0,334 - 0,153 = 0,181 \text{ В.}$$

Тогда константа равновесия может быть вычислена следующим образом:

$$\ln(K) = \frac{nF \cdot E^0}{RT} = \frac{2 \cdot 96485 \cdot 0,181}{8,31 \cdot 298} = 14,10;$$

$$K = e^{14,10} = 1,33 \cdot 10^6,$$

где n – число электронов, принимающих участие в реакции;

F – число Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

Вычисленная ранее ЭДС показывает ее малую величину. Если, например, поднять концентрацию ионов меди (II) в 100 раз, то потенциал анода увеличится на

$$0,059 \cdot \lg(100) = 0,118 \text{ В.}$$

В результате анод станет катодом, т.е. направление реакции изменится:

$$E = \varphi_{UO_2^{2+}|U^{4+}} - \varphi_{Cu^{2+}|Cu^+} = 0,210 - (0,132 + 0,118) = -0,04 \text{ В.}$$

Об этом говорит полученная отрицательная величина ЭДС.

Задача 9.3

Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости ЭДС от температуры. При заданной температуре вычислите ЭДС (E), изменение энергии Гиббса ΔG , изменение энтальпии ΔH , изменение энтропии ΔS , изменение энергии Гельмгольца и теплоту Q , выделяющуюся или поглощаемую в этом процессе. Расчет производить для 1 моль реагирующего вещества.

Исходные данные для решения задачи 9.3

Т, К	Реакция	Уравнение $E=f(T)$
273	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 0,869 - 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot T$

Решение задачи 9.3

Рассчитаем ЭДС гальванического элемента при температуре $T=273 \text{ K}$:

$$E = 0,869 - 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot T = 0,869 - 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot 273 = 0,719 \text{ В.}$$

Изменение энергии Гиббса ΔG для этого гальванического элемента:

$$\Delta G = -nF \cdot E = -2 \cdot 96485 \cdot 0,719 = -138745 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

где F – постоянная Фарадея;

n – число электронов в процессе.

Изменение энтропии ΔS для гальванического элемента:

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P.$$

После дифференцирования температурной зависимости имеем:

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_P = -5,5 \cdot 10^{-4}.$$

Тогда

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_P = 2 \cdot 96485 \cdot (-5,5 \cdot 10^{-4}) = -106,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца следует

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S;$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S = -138745 + 273 \cdot (-106,1) = -167710 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Изменение свободной энергии Гельмгольца связано с изменением энергии Гиббса следующим образом:

$$\Delta A = \Delta G - p\Delta V,$$

где ΔV – изменение объема реакционной среды.

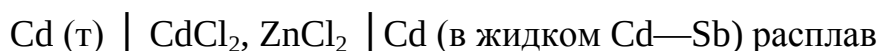
В нашем случае изменение энергии Гельмгольца реакции равно $\Delta A = \Delta G = -138745 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, так как изменение объема системы не происходит. Количество теплоты в обратимом процессе:

$$Q = nF \cdot T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = \Delta S \cdot T = -106,1 \cdot 273 = -28965 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Вывод: процесс, протекающий обратимо в гальваническом элементе, является экзотермическим.

Задача 9.4

Для элемента



при 753 К получены значения ЭДС для различных концентраций Cd в сплаве.

Вычислите активность, коэффициент активности Cd и давление его паров над расплавом. Давление пара кадмия $P^\circ = 9.01$ мм рт. ст.

Таблица 9.4

Исходные данные для решения задачи 9.4

x_{Cd}	$E \cdot 10^3, \text{В}$
0,818	7,20

Решение задачи 9.4

Рассматриваемый гальванический элемент является концентрационным. Вычислим активность кадмия в этом элементе:

$$E = -\frac{R \cdot T}{nF} \ln(a_{Cd});$$

$$a_{Cd} = e^{-\frac{nF \cdot E}{RT}} = e^{-\frac{2 \cdot 96485 \cdot 7,2 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 753}} = 0,801 \text{ моль/л},$$

где E – ЭДС;

a_{Cd} – активность кадмия;

n – число электронов, принимающих участие в реакции;

F – число Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

Коэффициент активности кадмия:

$$\gamma = \frac{a_{Cd}}{x_{Cd}} = \frac{0,801}{0,818} = 0,979.$$

Давление паров кадмия над расплавом:

$$P = a_{Cd} \cdot P^0 = 0,801 \cdot 9,01 = 7,217 \text{ мм.рт.ст.}$$

ТЕМА 10. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И СИМВОЛЫ, ОПИСЫВАЮЩИЕ КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы реакций. Кинетическими параметрами являются скорость реакции, константа скорости, порядок и молекулярность реакции.

Порядок реакции показывает характер зависимости скорости реакции от концентрации вещества и может принимать как целочисленные значения, так и дробные. Имеется несколько методов определения порядка реакции:

1) метод подстановки – экспериментальные данные подставляют в кинетические уравнения соответствующих порядков. Если получаются постоянные значения констант k при выбранном кинетическом уравнении, то это определяет порядок реакции;

2) графический метод – строят графики зависимости и определяют, который из них дает прямую линию: для реакций 1-го порядка строят график зависимости $\lg$ от времени t ; для реакций 2-го порядка строят график зависимости $1/C$ от времени t ; для реакций 3-го порядка строят график зависимости $1/C^2$ от времени t ;

3) метод определения периода полураспада основан на определении промежутка времени, в течение которого концентрация исходных веществ уменьшается в 2 раза;

4) метод изоляции, или метод избытка – проводят серии опытов, в которых изучают зависимость скорости реакции только от одного компонента при большом избытке остальных.

Для каждой реакций первого, второго, третьего и т.д. порядка имеется определенное кинетическое уравнение.

Интегральная форма кинетического уравнения первого порядка имеет вид:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_t} \quad \text{или} \quad k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - x}, \quad (10.1)$$

где C_0 – исходная концентрация реагента; C_t – концентрация реагента в момент времени t ; x – число молей вещества A , прореагировавшее к моменту времени t ; $x = C_0 - C_t$.

Интегральная форма кинетического уравнения второго порядка имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} \right) \text{ или } k = \frac{1}{t} \frac{x}{C_o(C_o - x)}. \quad (10.2)$$

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа:

$$k_2/k_1 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (10.3)$$

где k_1, k_2 - константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ - температурный коэффициент скорости реакции; $\gamma = 2 \div 4$.

Зависимость скорости реакции от температуры имеет экспоненциальный характер, который выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A_o e^{-E_{акт}/(RT)}, \quad (10.4)$$

где A_o – экспоненциальный компонент;

$E_{акт}$ – энергия активация;

Энергия активации реакции определяется по уравнению:

$$E = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg(k_2/k_1) \quad (10.5)$$

Задача 10.1

Определите порядок и константу скорости реакции, протекающей при заданной температуре T, K , пользуясь данными о ходе процесса во времени t (с начала реакции).

Решение задачи 10.1

Порядок реакции определяем методом подстановки. Для этого выбираем кинетическое уравнение 1-го порядка (10.1) и подставляем экспериментальные данные реакции.

Таблица 10.1

Исходные данные для решения задачи 10.1

Реакция	t, мин	a-x	T, К
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} =$	0	0,0200	293,7
$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	300	0,0128	
a=b – начальные	900	0,00766	
концентрации $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1380	0,00540	
и NaOH моль/л; x – убыль	2100	0,00422	
исходных веществ, моль/л	3300	0,00289	
	7200	0,00138	

Полученные данные расчета константы реакции 1-го порядка с использованием данных из табл. 10.1 представлены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Значения констант 1-го порядка

№ п/п	t, мин	a-x	k_1
	0	0,0200	
1	300	0,0128	$9,16 \cdot 10^{-3}$
2	900	0,00766	$1,07 \cdot 10^{-3}$
3	1380	0,00540	$9,489 \cdot 10^{-4}$
4	2100	0,00422	$7,36 \cdot 10^{-4}$
5	3300	0,00289	$5,86 \cdot 10^{-4}$
6	7200	0,00138	$3,71 \cdot 10^{-4}$

Из данных табл. 10.2 следует, что значения констант скорости реакции, вычисленные по кинетическому уравнению первого порядка, имеют разные значения. Значит, для расчета константы скорости реакции следует использовать кинетическое уравнение второго порядка (10.2). Результаты расчета представлены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Значения констант 2-го порядка

№ п/п	<i>t, мин</i>	<i>a – x</i>	<i>x</i>	<i>k₂ · 10²</i>
	0	0,0200		
1	300	0,0128	0,0072	9,37
2	900	0,00766	0,1234	8,95
3	1380	0,00540	0,0146	9,80
4	2100	0,00422	0,0157	8,79
5	3300	0,00289	0,0171	8,97
6	7200	0,00138	0,0186	9,37

Из данных табл. 10.3 следует, что значения констант скорости реакции, вычисленные по кинетическому уравнению второго порядка, имеют близкие значения. Значит, порядок скорости реакции равен 2. Константа скорости реакции в среднем $9,2 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·мин).

Порядок реакции можно определить графически. Для этого необходимо сделать некоторые преобразования.

Закономерность изменения концентрации вещества со временем для реакции второго порядка, при равных концентрациях исходных веществ, имеет следующий вид:

$$a - x = \frac{1}{\frac{1}{a} + k \cdot t},$$

где *x* – убыль вещества в результате реакции.

Эту закономерность можно линеаризовать в координатах $\frac{1}{a-x}$ от t :

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k \cdot t.$$

Если график функции в этих координатах будет представлять собой прямую, то второй порядок реакции можно будет считать доказанным.

Подготовим данные для построения графика (табл. 10.4).

Построим график зависимости Y от времени t в мин (рис. 10.1).

График представляет собой прямую линию, что доказывает второй порядок исследуемой реакции.

Таблица 10.4

Исходные данные к построению графика зависимости Y от t

№ п/п	t, мин	$a - x$	$Y = \frac{1}{a - x}$
	0	0,0200	50,0
1	300	0,0128	78,1
2	900	0,00766	130,5
3	1380	0,00540	185,2
4	2100	0,00422	237,0
5	3300	0,00289	346,0
6	7200	0,00138	724,6

Найдем тангенс угла наклона прямой, как отношение отрезков ΔY и ΔX :

$$A = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{700 - 100}{7000 - 600} = 0,0938.$$

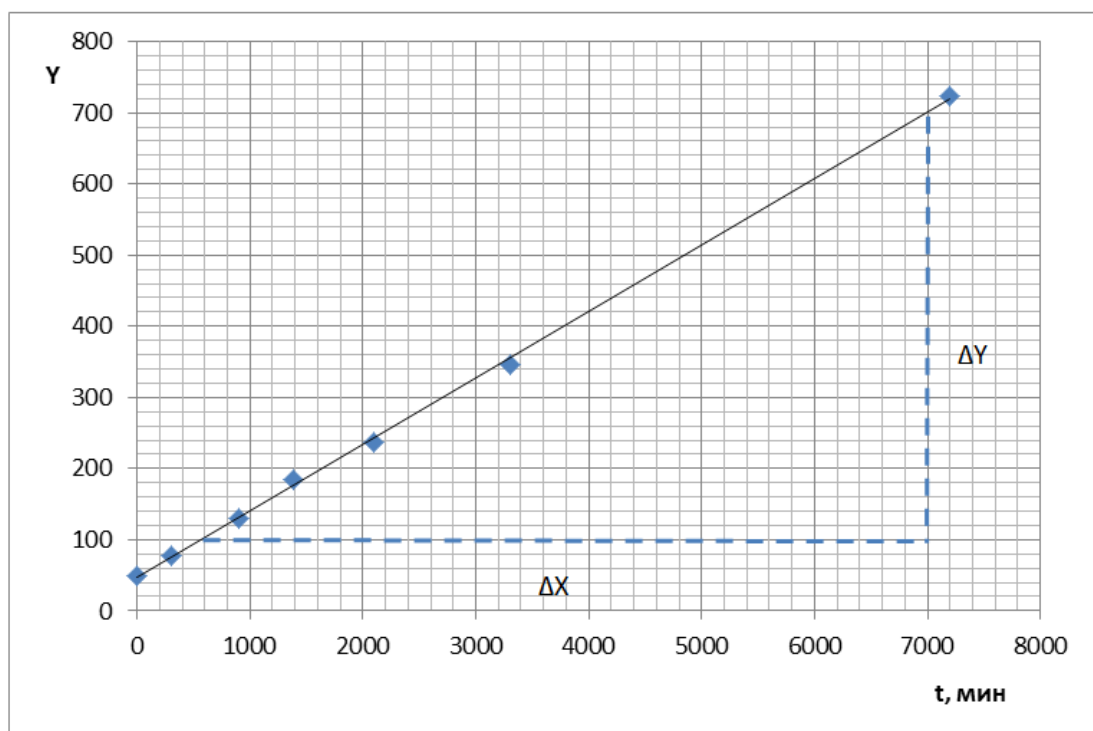


Рис. 10.1. График зависимости $1/(a-x)$ от времени t

Полученная величина тангенса угла наклона равна константе скорости реакции:

$$k = A = 9,38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} .$$

Полученное графически значение константы близко к значению, полученному методом подстановки.

Задача 10.2

По значениям констант скоростей реакции при двух температурах определите энергию активации, константу скорости при температуре T_3 , температурный коэффициент скорости и количество вещества, израсходованное за время t , если начальные концентрации равны c_0 . Учтите, что порядок реакции и молекулярность совпадают. В решаемой задаче порядок реакции равен единице.

Исходные данные для решения задачи 10.2

Реакция	T ₁ , К	k ₁ , мин ⁻¹	T ₂ , К	k ₂ , мин ⁻¹	T ₃ , К	t, мин	C ₀ , моль/л
$\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 +$ $3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} +$ $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67

Решение задачи 10.2.

Энергия активации (E_a) вычисляется из уравнения Аррениуса (10.4):

$$k = A_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

где A₀ – экспоненциальный множитель;

E_{акт} – энергия активации;

k – константа скорости реакции;

T – температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Если даны 2 константы скорости при различных температурах, то можно вычислить энергию активации реакции по уравнению (10.5):

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg(k_2/k_1).$$

или по преобразованному уравнению:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln(\frac{k_1}{k_2})}{(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} = \frac{8,314 \cdot \ln(\frac{1}{7,15})}{(\frac{1}{305,2} - \frac{1}{283,2})} = 64253,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}};$$

$$A_0 = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{RT_1}} = 1 \cdot e^{\frac{64253,1}{8,314 \cdot 283,2}} = 7,105 \cdot 10^{11}.$$

Теперь вычислим константу скорости реакции для температуры T_3 :

$$k_3 = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_3}} = 7.105 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{64253,1}{8,314 \cdot 383,2}} = 1238,2 \text{ мин}^{-1}.$$

Так как наша реакция является реакцией первого порядка, то убыль концентрации реагента после 35 минут при 383,2 К:

$$\Delta C = C_0(1 - e^{-kt}) = 1.67 \cdot (1 - e^{-1238,2 \cdot 35}) = 1.67 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Для приближенного расчета влияния температуры на скорость реакции можно использовать уравнение Вант-Гоффа (10.3):

$$k_3 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_3 - T_1}{10}},$$

где k_1, k_3 – скорость реакции при температурах T_1 и T_3 ;

γ - температурный коэффициент.

Отсюда можно рассчитать температурный коэффициент:

$$\gamma = \frac{\frac{T_3 - T_1}{10} \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}}{\sqrt{\frac{k_3}{k_1}}} = \frac{\frac{383,2 - 283,2}{10} \sqrt{\frac{1238,2}{1}}}{\sqrt{\frac{1238,2}{1}}} = 2,04.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя.- Л.: Химия, 1974.– 200 с.

Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.- 527 с.

Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд.- М.: Химия, 1991.- 432 с.

Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория и задачи. - М.: Экзамен, 2005.- 480 с.

Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии: учебник.- 4-е изд. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.- 407 с.

Учебное издание

Мухабат Мухутдиновна Ишанходжаева

Анастасия Игоревна Смирнова

Физическая химия

Примеры решения типовых задач по курсу физической химии

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2017 г., поз. 144

Подп. к печати 19.12.17 Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1. Печать
офсетная. Объем 5,0 печ. л.; 5,0 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Изд. № 144. Цена «С».
Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.