

Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана

Е.Е. Гончаренко, С.Л. Березина, И.И. Юрасова

**Теоретические закономерности
физико-химических процессов**

Учебное пособие

Под общей редакцией *В.Н. Шаповала*



Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО
МГТУ им. Н. Э. Баумана

2017

УДК 541.1 (076)

ББК 24.5

Г65

Издание доступно в электронном виде на портале *ebooks.bmstu.ru*
по адресу: <http://ebooks.bmstu.ru/catalog/111/book1556.html>

Факультет «Фундаментальные науки»
Кафедра «Химия»

*Рекомендовано Редакционно-издательским советом
МГТУ им. Н.Э. Баумана в качестве учебного пособия*

Гончаренко, Е. Е.

Г65 Теоретические закономерности физико-химических процессов : учебное пособие / Е. Е. Гончаренко, С. Л. Березина, И. И. Юрасова ; под общ. ред. В. Н. Шаповала. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2017. — 92, [2] с.

ISBN 978-5-7038-4554-7

Кратко рассмотрены теоретические положения разделов курса, необходимые для теоретического обоснования закономерностей экологических процессов: химическая термодинамика, фазовые равновесия, закон распределения, экстракция, термодинамика растворов, кинетика сложных реакций, поверхностные явления. Большое вниманиеделено современному состоянию теории, а также его значению для современной науки и практики. Материал изложен в сжатой и доступной форме.

Для студентов и аспирантов МГТУ им. Н.Э. Баумана, изучающих физическую и коллоидную химию.

УДК 541.1 (076)

ББК 24.5

ISBN 978-5-7038-4554-7

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017
© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Предисловие

Учебное пособие подготовлено согласно новому ФГОС ВПО, в соответствии с требованиями к обязательному минимуму содержания основной образовательной программы подготовки ВПО МГТУ им. Н.Э. Баумана. Издание предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Техносферная безопасность» для специальностей «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» и «Инженерная защита окружающей среды».

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» входит в физико-химический цикл подготовки студентов третьего курса факультета «Энергомашиностроения». Наряду с другими дисциплинами математического и естественнонаучного цикла она способствует развитию компетенции студентов в области сохранения и защиты экосистемы в ходе профессиональной и общественной деятельности.

По каждой части кратко рассмотрена теория и приведены задачи различной степени сложности, а также примеры их решения. Это, как показывает опыт, позволяет студентам усвоить теоретический материал и самостоятельно выполнять физико-химические расчеты. Значительное внимание в работе уделено расчетам с использованием справочных таблиц термодинамических свойств веществ, а также практическому применению рассматриваемого материала и анализу полученных результатов.

Целью учебного пособия по программе дисциплины «Физическая и коллоидная химия» является приобретение студентами базовых теоретических знаний и практических навыков по физической и коллоидной химии и умение применять теоретический материал [1–13] для решения экологических проблем и защиты окружающей среды. Знание физико-химических закономерностей необходимо для управления химическими и экологическими процессами. Освоение термодинамических методов расчета позволяет использовать результаты расчета для уменьшения выхода токсичных компонентов. Знание теоретических закономерностей кинетики сложных реакций

необходимо для расчета скоростей экологических процессов. Изучение термодинамики растворов, фазовых равновесий, поверхностных явлений позволяет эффективно решать научно-прикладные задачи, связанные с адсорбцией вредных веществ и их распределением в объектах окружающей среды.

Пособие содержит материал, охватывающий пять основных разделов физической химии. В пособии не рассматривается колloidная химия, так как она имеет статус самостоятельного курса. Кроме того, исключены разделы по кинетике одностадийных реакций, а также катализу. Этот материал с примерами решения задач рассмотрен в работе [3].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ ПРИ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Расчет стандартного теплового эффекта химической реакции по уравнению Кирхгофа

Тепловой эффект химической реакции — это теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при необратимом протекании процесса, когда единственной работой является работа расширения-сжатия, а продукты реакции и исходные вещества находятся при одной и той же температуре. Раздел физической химии, посвященный исследованиям тепловых эффектов химических реакций, теплот фазовых переходов, теплот растворения и т. п., называется термохимией. Значение термохимии в области теории и практики велико. Тепловые эффекты широко используют не только при расчетах тепловых балансов различных процессов, но и при исследовании химического равновесия.

Тепловые эффекты химических реакций зависят как от природы реагирующих веществ, так и от внешних условий, в первую очередь от температуры. Возможность определения теплового эффекта при заданной температуре расчетным путем имеет большое значение, так как его экспериментальное определение, особенно при повышенных температурах, зачастую сопряжено со значительными трудностями. Поэтому обычно тепловой эффект определяют при одной температуре, а затем полученную величину пересчитывают на другие температуры, воспользовавшись формулой Кирхгофа.

При выполнении термодинамических расчетов используют параметры веществ в стандартном состоянии. В соответствии с рекомендацией ИЮПАК *стандартное состояние* — это состояние чистого вещества при давлении $p^0 = 1$ бар = 10^5 Па и данной тем-

пературе. Ранее, до 1982 г., в качестве стандартного давления использовали давление 1 атм = 101 325 Па. Чтобы было удобнее сравнивать изменения термодинамических функций различных реакций, в справочных таблицах, представленных в работе [10], приведены термодинамические данные при $T = 298,15$ К. Стандартный тепловой эффект реакции при $T = 298,15$ К принято записывать в виде $\Delta_r H_{298}^0$.

Для вычисления стандартного теплового эффекта $\Delta_r H_{298}^0$ реакции $v_1A_1 + v_2A_2 = v_3A_3 + v_4A_4$ можно использовать первое следствие из закона Гесса [6]:

$$\Delta_r H_{298}^0 = v_3 \Delta_f H_{298}^0 (A_3) + v_4 \Delta_f H_{298}^0 (A_4) - v_1 \Delta_f H_{298}^0 (A_1) - v_2 \Delta_f H_{298}^0 (A_2), \quad (1)$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; $\Delta_f H_{298}^0 (A_i)$ — стандартная энталпия образования вещества A_i .

Для химического процесса, протекающего в стандартных условиях и при заданной температуре, изменение энталпии $\Delta_r H_T^0$ рассчитывается по *уравнению Кирхгофа* в интегральной форме:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей конечных и исходных веществ.

Эту величину рассчитывают по уравнению

$$\Delta C_p = v_3 C_p (A_3) + v_4 C_p (A_4) - v_1 C_p (A_1) - v_2 C_p (A_2). \quad (3)$$

Для большинства реальных процессов, которые протекают при $T > 200$ К, температурную зависимость теплоемкостей веществ можно представить в виде степенного ряда:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}, \quad (4)$$

где a, b, c, c' — коэффициенты, характерные для данного вещества и рассчитанные по экспериментальным данным в определенном интервале температур.

Тогда зависимость ΔC_p от температуры согласно уравнению (4) примет вид:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned}\Delta a &= v_3a_3 + v_4a_4 - v_1a_1 - v_2a_2; \\ \Delta b &= v_3b_3 + v_4b_4 - v_1b_1 - v_2b_2; \\ \Delta c &= v_3c_3 + v_4c_4 - v_1c_1 - v_2c_2; \\ \Delta c' &= v_3c'_3 + v_4c'_4 - v_1c'_1 - v_2c'_2.\end{aligned}\quad (6)$$

Уравнение (4) необходимо рассматривать как эмпирическое. Отсюда следует, что коэффициентам a , b , c , c' нельзя приписывать какой-либо физический смысл. Подставив соотношение (5) в уравнение Кирхгофа (2) и проинтегрировав его в интервале температур от 298 К до заданной T , получим:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \\ &- \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c'\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right).\end{aligned}\quad (7)$$

При выполнении расчетов часто приходится вычислять тепловой эффект при нескольких температурах. Тогда для упрощения расчета можно объединить величину $\Delta_r H_{298}^0$ и все слагаемые в уравнении (7), содержащие множитель 298:

$$\Delta_r H'_0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \Delta c' \frac{1}{298}. \quad (8)$$

Подставив в уравнение (7) величину $\Delta_r H'_0$, получим:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H'_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \Delta c' \frac{1}{T}, \quad (9)$$

где $\Delta_r H'_0$ — эмпирическая постоянная для данной реакции, размерность которой совпадает с размерностью теплового эффекта.

Так как в химических процессах теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, для экзотермической реакции будет $\Delta_r H_T^0 < 0$, для эндотермической — $\Delta_r H_T^0 > 0$ [6–8].

Приближенный расчет стандартного теплового эффекта $\Delta_r H_T^0$ по уравнению Кирхгофа с использованием стандартных теплоемкостей веществ

Вычисление теплового эффекта реакции по уравнению Кирхгофа (2) значительно упрощается, если при интегрировании использовать вместо температурных рядов стандартные теплоемкости веществ (C_{p298}^0). Подставим в уравнение (2) вместо ΔC_p величину ΔC_{p298}^0 , которая примерно постоянна для данного процесса в интервале температур (298 К — данная T):

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p298}^0 = v_3 C_{p298}^0(A_3) + v_4 C_{p298}^0(A_4) - \\ - v_1 C_{p298}^0(A_1) - v_2 C_{p298}^0(A_2).\end{aligned}\quad (10)$$

Тогда после интегрирования уравнения (2) от 298 К до данной T получим:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0(T - 298). \quad (11)$$

Расчет стандартного теплового эффекта $\Delta_r H_T^0$ с использованием высокотемпературных составляющих веществ [$H_T^0 - H_0^0$] и их стандартных энталпий образования $\Delta_f H_0^0$ при 0 К

Табличные значения стандартных величин [$H_T^0 - H_0^0$] и $\Delta_f H_0^0$ рассчитаны методом статистической термодинамики из спектральных данных веществ и приведены в справочных таблицах термодинамических величин [10]. Расчет стандартного теплового эффекта реакции при данной температуре с их использованием проводят по уравнению:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 - \Delta_r [H_T^0 - H_0^0]. \quad (12)$$

Для реакции, записанной в общем виде:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 - v_4 A_4,$$

второе слагаемое в уравнении (12) определяют из соотношения

$$\Delta_r [H_T^0 - H_0^0] = v_3 [H_T^0 - H_0^0]_{A_3} + v_4 [H_T^0 - H_0^0]_{A_4} - \\ - v_1 [H_T^0 - H_0^0]_{A_1} - v_2 [H_T^0 - H_0^0]_{A_2}. \quad (13)$$

Расчет величины $\Delta_r H_0^0$ в уравнении (12) выполняют по 1-му следствию из закона Гесса [6–8]:

$$\Delta_r H_0^0 = v_3 \Delta_f H_0^0 (A_3) + v_4 \Delta_f H_0^0 (A_4) - \\ - v_1 \Delta_f H_0^0 (A_1) - v_2 \Delta_f H_0^0 (A_2). \quad (14)$$

Для некоторых простых веществ и ряда соединений в таблицах приведены значения величин $[H_T^0 - H_{298}^0]$. В этом случае расчет выполняют по формуле

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r [H_T^0 - H_{298}^0]. \quad (15)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ — стандартный тепловой эффект реакции при 298 К.

Расчет стандартного изменения энтропии $\Delta_r S_T^0$ в результате реакции при данной температуре

Изменение энтропии в результате реакции $\Delta_r S_T^0$ при стандартных условиях и данной температуре вычисляется с учетом зависимостей теплоемкостей веществ от температуры:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (16)$$

где величину ΔC_p определяют уравнением (5).

Используя температурную зависимость теплоемкостей веществ в виде степенного ряда (4), получим уравнение

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \\ + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \quad (17)$$

Вычисление стандартного изменения энтропии в результате реакции при температуре 298 К $\Delta_r S_{298}^0$ проводят по формуле

$$\Delta_r S_{298}^0 = v_3 S_{298}^0(A_3) + v_4 S_{298}^0(A_4) - v_1 S_{298}^0(A_1) - v_2 S_{298}^0(A_2), \quad (18)$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; $S_{298}^0(A_i)$ — стандартная энтропия вещества.

**Расчет изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$
и стандартной константы равновесия K^0
при данной температуре
по уравнению Гиббса — Гельмгольца**

В открытых реальных системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса. Пределом их протекания, т. е. условием равновесия, является достижение минимального для данных условий значения функции G . Поэтому самопроизвольным процессам, происходящим в таких системах, соответствует отрицательное изменение ΔG . Чем ближе система к состоянию равновесия, тем меньше эти изменения. Если они равны нулю, система находится в состоянии равновесия. Таким образом, знак изменения функции G является критерием возможности или невозможности самопроизвольного протекания реального процесса при постоянных температуре и давлении, что имеет большое практическое значение [6–8].

В случае, если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, стандартное изменение энергии Гиббса в результате реакции вычисляют по уравнению Гиббса — Гельмгольца (19):

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0. \quad (19)$$

С учетом уравнений (2) и (15) получим основное уравнение для расчета изменения стандартной энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \end{aligned} \quad (20)$$

Поскольку величину ΔC_p определяют соотношением (5), учитывающим зависимость теплоемкости веществ от температуры, уравнение (20) достаточно сложное, поэтому на основе формулы (20) рассматривают три приближения его решения.

Первое приближение. Допускается, что изменение теплоемкостей в результате химической реакции равно нулю: $\Delta C_p = 0$. Тогда при интегрировании уравнения (20) получаем

$$\Delta G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0. \quad (21)$$

Второе приближение. Полагают, что разность теплоемкостей является постоянной: $\Delta C_p = \text{const}$. Интегрируя выражение (20), получим формулу для расчета изменения стандартной энергии Гиббса в виде:

$$\Delta G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \Delta C_p. \quad (22)$$

Третье приближение. Более точное уравнение для расчета изменения стандартной энергии Гиббса в широком интервале температур можно получить, используя зависимость ΔC_p от температуры в виде степенного ряда:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}.$$

Тогда с помощью метода Темкина — Шварцмана можно преобразовать уравнение (20) в более простую и удобную форму:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - \\ &- T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}), \end{aligned} \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} M_0 &= \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1; \\ M_n &= \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{T(n+1)} - \frac{298}{n} \quad (n \neq 0). \end{aligned}$$

Коэффициенты M_0, M_1, \dots, M_n при разных температурах приведены в справочнике [10].

Логарифм стандартной константы равновесия определяют по уравнению изотермы химической реакции для стандартных условий [6–8]:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K^0; \\ \ln K^0 = -\frac{1}{RT} \Delta_r G_T^0. \quad (24)$$

Расчет изменения энергии Гиббса и стандартной константы равновесия K^0 с помощью функций приведенных энергий Гиббса

За стандартную приведенную энергию Гиббса, или стандартный приведенный термодинамический потенциал, принимают функцию:

$$\Phi_T^0 = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \text{ или } \Phi_T'^0 = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}, \quad (25)$$

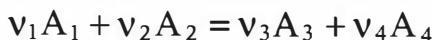
где G_T^0 — стандартное значение энергии Гиббса при температуре T ; H_0^0 и H_{298}^0 — стандартные значения энталпии при 0 и 298 К соответственно.

Функции Φ_T^0 и $\Phi_T'^0$ вычислены по молекулярным данным при различных температурах с высокой точностью для большого числа газообразных веществ. Вычисленные значения приведены в справочнике физико-химических величин [10].

Расчет изменения стандартной энергии Гиббса для реакции с помощью приведенных термодинамических потенциалов реагентов Φ_T^0 проводят по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_0^0 - T \Delta_r \Phi_T^0. \quad (26)$$

Величина $\Delta_r \Phi_T^0$ в соотношении (26) для реакции



рассчитывают по уравнению

$$\Delta_r \Phi_T^0 = v_3 \Phi_T^0 (A_3) + v_4 \Phi_T^0 (A_4) - v_1 \Phi_T^0 (A_1) - v_2 \Phi_T^0 (A_2). \quad (27)$$

Стандартный тепловой эффект реакции $\Delta_r H_0^0$ определяют по 1-му следствию из закона Гесса [6–8]:

$$\Delta_r H_0^0 = v_3 \Delta_f H_0^0 (A_3) + v_4 \Delta_f H_0^0 (A_4) - v_1 \Delta_f H_0^0 (A_1) - v_2 \Delta_f H_0^0 (A_2).$$

Контрольные вопросы

1. Укажите преимущества и недостатки точных и приближенных методов расчета изменения термодинамических функций в результате реакции. Какие данные необходимо взять из справочника для таких расчетов?
2. Перечислите выводы, которые можно сделать, если изменение термодинамических функций (энタルпия, энтропия, энергия Гиббса) отрицательно в результате химической реакции.
3. Предложите термодинамическое объяснение принципа Ле-Шателье.
4. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса при постоянных давлении и температуре, объеме и температуре, а также в изолированной системе?

Примеры решения задач

Пример 1. Выразить уравнением зависимость $\Delta_r H_T^\bullet = f(T)$ и рассчитать величину $\Delta_r H_{298}^0$, кДж, для реакции:



при 700 К.

Решение. В соответствии с уравнением (7) сначала рассчитываем тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{298}^0$, кДж, и алгебраические суммы Δa , Дж/К, Δb , Дж/К², Δc , Дж/К³, $\Delta c'$, Дж·К,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 = & 6\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \\ & - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_6) - 7,5\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2).\end{aligned}$$

Пользуясь кратким справочником физико-химических величин [10] (далее — просто «справочник»), находим:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 6(-393,51) + 3(-241,81) - (82,93) = -3169,42 \text{ кДж};$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,07 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T + 3,77 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p(C_6H_6) = -21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} T - 169,87 \cdot 10^{-6} T^2.$$

По уравнению (6) определяем:

$$\Delta a = 6 \cdot 44,14 + 3 \cdot 30,07 - 1 \cdot (-21,09) - 7,5 \cdot 31,46 = 140,19 \text{ Дж/К.}$$

Аналогично находим:

$$\Delta b = -339,175 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2;$$

$$\Delta c = -21,975 \cdot 10^5 \text{ Дж/К}^3;$$

$$\Delta c' = 169,87 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}\cdot\text{К.}$$

Подставляя величины $\Delta_r H_{298}^0$, Δa , Δb , $\Delta c'$, Δc в уравнение (8), получим:

$$\Delta_r H'_0 = -3205009,19 \text{ Дж.}$$

Подставив в уравнение (7) величину $\Delta_r H'_0$, получим уравнение зависимости теплового эффекта от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & -3205009,19 + 140,19T - \\ & - 0,17T^2 - (-21,98 \cdot 10^5)T^{-1} + 5,66 \cdot 10^{-5} T^3. \end{aligned}$$

Затем из полученного уравнения зависимости $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ рассчитываем $\Delta_r H_T^0$ при 700 К:

$$\Delta_r H_{700}^0 = -3167412,98 \text{ Дж} = -3167,41 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta_r H_T^0 = -3205009,19 + 140,19T - 0,17T^2 - (-21,98 \cdot 10^5)T^{-1} + 5,66 \cdot 10^{-5} T^3$; $\Delta_r H_{700}^0 = -3167,41 \text{ кДж.}$

Пример 2. Рассчитать тепловой эффект $\Delta_r H_T^0$ реакции $C_6H_{6(g)} + 7,5O_{2(g)} \rightleftharpoons 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$ при 700 К, используя стандартные теплоемкости веществ C_{p298}^0 , Дж/(моль·К).

Решение. Пользуясь справочником [10], находим стандартные теплоемкости веществ:

$$C_{p298}^0(CO_2) = 44,56,$$

$$C_{p298}^0(O_2) = 31,34,$$

$$C_{p298}^0(H_2O) = 35,50,$$

$$C_{p298}^0(C_6H_6) = 133,98.$$

Рассчитываем величину $\Delta C_{p298}^{\bullet}$ по уравнению (2):

$$\Delta C_{p298}^0 = 6 \cdot 44,56 + 3 \cdot 35,50 - 133,98 - 7,5 \cdot 31,34 = 4,83 \text{ Дж/К.}$$

Для данной реакции $\Delta_r H_{298}^0 = -3169\,420 \text{ Дж}$ (см. пример 1).

В соответствии с уравнением (11) получаем:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T^0 &= -3169\,420 + 4,83 \cdot (700 - 298) = -3167\,478 \text{ Дж} = \\ &= -3167,49 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Ответ: $\Delta_r H_T^0 = -3167,49 \text{ кДж.}$

Пример 3. Для реакции $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})} + 7,5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 6\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ вычислить тепловой эффект при 700 К, используя высокотемпературные составляющие веществ $[\text{H}_T^0 - \text{H}_{\bullet}^0]$, кДж.

Решение. Рассчитываем второе слагаемое в уравнении (12):

$$\begin{aligned}\Delta_r [\text{H}_T^0 - \text{H}_{\bullet}^0] &= 6 [\text{H}_T^0 - \text{H}_0^0]_{\text{CO}_2} + 3 [\text{H}_T^0 - \text{H}_0^0]_{\text{H}_2\text{O}} - \\ &\quad - [\text{H}_T^0 - \text{H}_0^0]_{\text{C}_6\text{H}_6} - 7,5 [\text{H}_T^0 - \text{H}_0^0]_{\bullet_2}.\end{aligned}$$

Подставляя табличные данные из справочника [10], находим:

$$\Delta_r [\text{H}_T^0 - \text{H}_0^0] = 6 \cdot 27,10 + 3 \cdot 24,10 - 68,08 - 7,5 \cdot 21,20 = -7,84 \text{ кДж.}$$

Определяем величину $\Delta_r H_0^0$ по уравнению (14):

$$\begin{aligned}\Delta_r H_0^0 &= 6 \Delta_f H_0^0 (\text{CO}_2) + 3 \Delta_f H_0^0 (\text{H}_2\text{O}) - \\ &\quad - \Delta_f H_0^0 (\text{C}_6\text{H}_6) - 7,5 \Delta_f H_0^0 (\text{O}_2);\end{aligned}$$

$$\Delta_r H_0^0 = 6 \cdot (-393,15) + 3 \cdot (-238,91) - 100,41 = -3176,07 \text{ кДж.}$$

По уравнению (12) вычисляем стандартный тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{700}^0$:

$$\Delta_r H_{700}^0 = (-3176,07 + 7,84) = -3168,23 \text{ кДж.}$$

Расхождение результатов при таких расчетах составляет 0,03 %.

Ответ: $\Delta_r H_{700}^0 = -3168,23 \text{ кДж.}$

Пример 4. Рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$, Дж/моль*, и стандартную константу равновесия K^{\bullet} для реакции

* Имеется в виду 1 моль C_6H_6 .



при 700 К методом Темкина — Шварцмана и определить направление процесса.

Решение. Пользуясь справочником [10], находим:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -3\,169\,420,00 \text{ Дж (см. пример 1).}$$

Величину $\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль·К), рассчитываем по формуле (18):

$$\Delta_r S_{298}^0 = 6S_{298}^0(CO_2) + 3S_{298}^0(H_2O) - S_{298}^0(C_6H_6) - 7,5S_{298}^0(O_2);$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 6 \cdot 213,66 + 3 \cdot 188,72 - 269,20 - 7,5 \cdot 205,40 = \\ &= 41,12 \text{ Дж/(моль · К).} \end{aligned}$$

При $T = 700$ К коэффициенты M_n имеют следующие значения [10]:

$$M_0 = 0,2794; M_1 = 0,1\,153 \cdot 10^3; M_2 = 0,0498 \cdot 10^6; M_{-2} = 0,1853 \cdot 10^{-5}.$$

Подставляя их в уравнение (23) и учитывая, что алгебраические суммы $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ рассчитаны в примере 1, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= -3\,169\,420 - 700 \cdot 41,12 - 700 \cdot (140,19 \cdot 0,2791 - \\ &- 339,205 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1153 \cdot 10^3 - 21,975 \cdot 10^5 \cdot 0,1853 \cdot 10^{-5} - \\ &- 169,87 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0498 \cdot 10^6) = -3\,189\,444,2 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

По уравнению (24) вычисляем стандартную константу равновесия:

$$\ln K^0 = \frac{3\,189\,444,2}{8,313 \cdot 700} = 548,09;$$

$$K^0 = 7,7 \cdot 10^{236}.$$

Так как $\Delta_r G_T^0 < 0$, процесс при $T = 700$ К протекает в прямом направлении практически необратимо.

Ответ: $\Delta_r G_T^0 = -3\,189\,444,2 \text{ Дж/моль}; K^0 = 7,7 \cdot 10^{236}$.

Пример 5. Рассчитать изменение энергии Гиббса и стандартную константу равновесия при $T = 700$ К, используя функции приведенных энергий Гиббса Φ_T^0 , Дж, для реакции $C_6H_{6(r)} + 7,5O_{2(r)} \rightleftharpoons 6CO_{2(r)} + 3H_2O_{(r)}$.

Решение. Пользуясь справочником [10], рассчитываем величину $\Delta_r H_0^0$ (см. пример 3):

$$\Delta_r H_0^0 = -3\ 176\ 070 \text{ Дж.}$$

Подставляя табличные данные для Φ_T^0 реагентов в уравнение (27), получаем:

$$\Delta_r \Phi_T^0 = 6 \cdot 211,92 + 3 \cdot 184,2 - 280,64 - 7,5 \cdot 201 = 35,98 \text{ Дж.}$$

Находим величину $\Delta_r G_T^0$ по уравнению (26) и определяем K^0 , используя выражение (24):

$$\Delta_r G_T^0 = -3\ 176\ 070 - 700 \cdot 35,98 = -3\ 150\ 884 \text{ Дж;}$$

$$\ln K^0 = \frac{3\ 150\ 884}{8,313 \cdot 700} = 541,48;$$

$$K^0 = 7,7 \cdot 10^{235}.$$

Расхождение в расчетах величины $\Delta_r G_T^0$ двумя методами (см. примеры 4 и 5) равно 1,2 %.

Ответ: $\Delta_r G_T^0 = -3\ 150\ 884 \text{ Дж; } K^0 = 7,7 \cdot 10^{235}$.

Задачи для самостоятельного решения

Используя термодинамические данные для расчета, взятые из справочника [10], для каждого химического процесса (табл. 1) выполните семь заданий.

1. Учитывая зависимости теплоемкостей веществ от температуры, вычислите значения $\Delta_r H_T^0$ в интервале температур 300...1 000 К с шагом 100 К. Выразите уравнением зависимость $\Delta_r H_T^0$ от температуры. Постройте график зависимости $\Delta_r H_T^0 = f(T)$.

2. Используя значения стандартных теплоемкостей веществ C_{p298}^0 , рассчитайте стандартный тепловой эффект процесса $\Delta_r H_T^0$ при указанной температуре T . Сравните значения $\Delta_r H_T^0$, рассчитанные двумя методами.

3. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции $\Delta_r H_T^0$ при заданной температуре, пользуясь высокотемпературными составляющими веществ $[H_T^0 - H_0^0]$ и стандартными энталпиями

образования веществ. Сравните значения величины $\Delta_r H_T^0$ для данной температуры, рассчитанной тремя методами.

4. Учитывая зависимости теплоемкостей веществ от температуры, вычислите значения $\Delta_r S_T^0$ в интервале температур 300...1 000 К с шагом 100 К. Постройте график зависимости $\Delta_r S_T^0 = f(T)$.

5. Вычислите значения $\Delta_r G_T^0$ в интервале температур 300...1 000 К с шагом 100 К, используя метод Темкина — Шварцмана. Постройте график зависимости $\Delta_r G_T^0 = f(T)$. Рассчитайте значение стандартной константы равновесия K^0 при указанной температуре.

6. Используя стандартные значения функций приведенных энергий Гиббса реагентов Φ_T^0 , рассчитайте $\Delta_r G_T^0$ и стандартную константу равновесия K^0 при данной температуре. Сравните результаты расчета этих величин, выполненного двумя методами (% ошибки).

7. Проанализируйте проведенные термодинамические расчеты и определите, каким образом можно уменьшить выход экологически вредных веществ. При каких условиях для этой цели следует проводить данный процесс?

Таблица 1

Номер п/п	Химическая реакция	$T, \text{ К}$
1	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{CH}_{4(\text{r})}$	500
2	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	1000
3	$\text{HCHO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	500
4	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_{3(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$	700
5	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	900
6	$2\text{NO}_{2(\text{r})} + 7\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
7	$2\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$	500
8	$\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
9	$\text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
10	$2\text{S}_{2(\text{r})} + \text{CH}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	500
11	$\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{r})} + 2\text{CO}_{2(\text{r})}$	700
12	$\text{S}_{2(\text{r})} + \text{CCl}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})}$	600
13	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$	500
14	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	500

Окончание табл. 1

Номер п/п	Химические реакции	T, K
15	$2\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{F}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	500
16	$2\text{C}_3\text{H}_{8(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{6(\text{r})} + \text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})} + \text{CH}_{4(\text{r})}$	900
17	$2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCHO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
18	$2\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	500
19	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{S}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{2(\text{r})}$	500
20	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
21	$2\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{S}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	500
22	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12(\text{r})}$	500
23	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + 0,5\text{N}_{2(\text{r})}$	500
24	$\text{CCl}_{4(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{HCl}_{(\text{r})}$	500
25	$\text{S}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	800
26	$\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	400
27	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})}$	500
28	$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
29	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	500
30	$2\text{NO}_{(\text{r})} + 5\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
31	$2\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(\text{r})}$	500
32	$\text{CH}_2\text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$	600
33	$\text{S}_{2(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	800
34	$\text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CHCl}_3_{(\text{r})} + 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	600
35	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	600
36	$\text{CCl}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{r})} + 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	600
37	$2\text{CO}_{(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
38	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{r})} + 2,5\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
39	$2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	900
40	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I}_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} + \text{HI}_{(\text{r})}$	500
41	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$	500
42	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$	500
43	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}$	500
44	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{CH}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8(\text{r})}$	500
45	$\text{C}_3\text{H}_{6(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_{8(\text{r})}$	500

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Условия фазового равновесия

Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из двух или большего числа фаз, называется фазовым равновесием [4, 8].

В гетерогенных системах возможны как химические реакции, так и фазовые переходы. *Фазовый переход* — переход вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих химическое равновесие. При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ равновесие в такой системе характеризуют равенством химических потенциалов каждого компонента во всех фазах [4, 8]

$$\mu_i^\bullet = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\phi. \quad (28)$$

Равновесие в однокомпонентной системе.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

В однокомпонентной системе, на равновесие которой оказывают влияние только давление и температура, по правилу фаз Гиббса число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше трех [8]. Такими могут быть следующие равновесия: жидкость — пар, жидкость — кристаллы, кристаллы — пар. При равновесии химические потенциалы фаз равны. Поскольку химический потенциал индивидуального вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества, энергии Гиббса одного моля существующих фаз также равны.

Условие сосуществования двух фаз в системе при одновременном изменении давления и температуры описывают уравнением Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\Phi, \text{п}}}{T \Delta V_m}; \quad \Delta H_{\Phi, \text{п}} = T \frac{dp}{dT} \Delta V_m, \quad (29)$$

где $\Delta H_{\Phi, \text{п}}$ — изменение энталпии при температуре равновесного фазового перехода, или молярная теплота фазового превращения; ΔV_m — разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Уравнение (29) описывает равновесный переход вещества из одной фазы в другую в однокомпонентных системах. Для фазовых переходов первого рода (испарение, плавление, сублимация) уравнение (29) можно упростить. В этом случае молярным объемом конденсированной фазы (жидкой $p_{\text{ж}}^0$ или твердой $p_{\text{тв}}^0$) можно пренебречь по сравнению с молярным объемом пара. Подставляя $(V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}}) \approx V_{\text{пар}}$ и считая, что пар подчиняется законам идеальных газов, т. е. $V_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}$, получим уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\Phi, \text{п}}}{RT^2}. \quad (30)$$

Из уравнения (30) следует, что $\Delta H_{\Phi, \text{п}}$ всегда имеет положительное значение, нагревание вызывает повышение давления насыщенного пара, а увеличение внешнего давления приводит к повышению температуры кипения или температуры сублимации. На практике более удобна интегральная форма уравнения. В первом приближении теплоту парообразования или сублимации считают постоянной, что справедливо в небольшом интервале температур, удаленном от критической температуры.

Тогда в результате неопределенного интегрирования уравнения (30) получим:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\Phi, \text{п}}}{RT} + C, \quad (31)$$

где C — константа интегрирования.

Уравнение (31) позволяет определить теплоту испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ или теплоту сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ графическим методом. Для этого строят график зависимости $\ln p = f(1/T)$. Тангенс угла наклона полученной прямой: $\operatorname{tg} \varphi = -\Delta H_{\text{исп}}/R$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен постоянной интегрирования C .

При интегрировании уравнения (30) в пределах p_1 и p_2 , T_1 и T_2 получим:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\Phi, \text{п}} (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}. \quad (32)$$

Уравнение (32) позволяет аналитически рассчитать молярную теплоту фазового превращения $\Delta H_{\phi, \text{п.}}$. Следует заметить, что величина $\Delta H_{\phi, \text{п.}}$ в уравнениях (31) и (32) является средней величиной в интервале температур $(T_2 - T_1)$.

Изменение молярной энтропии при испарении жидкости $\Delta S_{\text{исп}}$ можно приближенно оценить по *правилу Трутонса*:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} \approx 88 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}), \quad (33)$$

где $T_{\text{кип}}$ — нормальная температура кипения при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Так как при равновесии фаз в тройной точке

$$p_{\text{ж}}^0 = p_{\text{тв}}^0, \quad (34)$$

при температуре тройной точки по закону Гесса получим:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп.}} \quad (35)$$

При точных расчетах необходимо учитывать влияние температуры на величину $\Delta H_{\phi, \text{п.}}$. В этом случае зависимость теплоты фазового перехода от температуры рассчитывается по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_{\phi, \text{п.}}(T_2) = \Delta H_{\phi, \text{п.}}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT. \quad (36)$$

Контрольные вопросы

1. Укажите максимальное число фаз однокомпонентной системы, которые могут одновременно находиться в состоянии термодинамического равновесия.
2. Охарактеризуйте особенности фазового равновесия.
3. Чем отличается молярная теплота испарения от удельной?
4. Как можно приближенно оценить теплоту испарения жидкости?
5. Используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, объясните, почему давление насыщенного пара над твердой и жидкой фазами всегда возрастает с увеличением температуры.
6. Как изменяется температура плавления льда при повышении внешнего давления? Чем такие изменения можно объяснить?

Примеры решения задач

Пример 6. Температура кипения бензола при давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па равна 353,3 К. Рассчитать давление пара бензола p_2 при температуре 298,2 К.

Решение. Давление пара бензола при температуре $T_1 = 353,3$ К составляет $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, поэтому воспользуемся правилом Трутана (32) и определим теплоту испарения $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot 353,3 \cdot 10^{-3} = 31,1 \text{ кДж/моль.}$$

Подставим эти данные в интегральную форму уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{p_2}{1,013 \cdot 10^5} = \frac{31100}{8,314} \left(\frac{1}{353,3} - \frac{1}{298,2} \right).$$

Откуда находим давление пара бензола

$$p_2 = 1,428 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Ответ: $p_2 = 1,428 \cdot 10^4$ Па.

Пример 7. Зависимость давления насыщенного пара (Торр) от температуры твердого и жидкого SO_2 выражается уравнениями:

$$\lg p_{\text{т}} = 10,5916 - 1871,2/T;$$

$$\lg p_{\text{ж}} = 8,3186 - 1427,7/T.$$

Рассчитать температуру и давление в тройной точке $T_{\text{тр.т}}$ (1 Торр = 133,32 Па).

Решение. Так как для равновесных фаз в тройной точке справедливо условие: $p_{\text{ж}}^0 = p_{\text{т}}^0$, приравняв приведенные уравнения, вычислим температуру $T_{\text{тр.т}}$, К, и давление $p_{\text{тр.т}}$, Па, в тройной точке по следующему уравнению:

$$10,5916 - \frac{1871,2}{T} = 8,3186 - \frac{1427,7}{T}.$$

Откуда $T_{\text{тр.т}} = 195,1$ К.

$$\lg p_{\text{тр.т}} = 8,3186 - \frac{1427,7}{195,1} = 1,0008;$$

$$p_{\text{тр.т}} = 1336 \text{ Па.}$$

Ответ: $T_{\text{тр.т}} = 195,1 \text{ К}$; $p_{\text{тр.т}} = 1336 \text{ Па.}$

Пример 8. Зависимость давления насыщенного пара от температуры для HCN выражают уравнением: $\lg p = 9,16 - 1237/T$. Определить теплоту испарения при нормальной температуре кипения $T_{\text{н.т.к.}}$.

Решение. При $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $T = T_{\text{н.т.к}}$ и, следовательно,

$$\lg (1,013 \cdot 10^5) = 9,16 - 1237/T.$$

Откуда $T_{\text{н.т.к.}} = 299 \text{ К.}$

Для расчета $\Delta H_{\text{исп}}$ воспользуемся уравнением Клапейрона — Клаузиуса (30).

Найдем $\frac{d \ln p}{dT}$, дифференцируя уравнение зависимости давления пара от температуры:

$$\frac{d \ln p}{dT} = 2,3 \cdot \frac{1237}{T^2}.$$

Вычислим $\Delta H_{\text{исп}}$ при $T_{\text{н.т.кип}} = 299 \text{ К.}$

$$\Delta H_{\text{исп}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = R \cdot 2,3 \cdot 1237 = 8,314 \cdot 2,3 \cdot 1237 = 23\,654 \text{ Дж/моль.}$$

Ответ: $\Delta H_{\text{исп}} = 23\,654 \text{ Дж/моль.}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Давление пара над серной кислотой при температуре 451 К составляет 666 Па, а при температуре 484,5 К — 2 666 Па. Определить теплоту парообразования серной кислоты, считая ее постоянной в указанном интервале температур.

2. Энタルпия плавления и плотность жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки, равной 234,29 К, составляют $11,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$, $13,690 \text{ кг/м}^3$ и 14193 кг/м^3 соответственно. Вычислить изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления ртути на 1 К.

3. Рассчитать температуру плавления, давление насыщенного пара при температуре плавления, а также теплоту плавления серебра $\Delta H_{\text{пл}}$ по данным зависимости давления насыщенного пара p , Па, от температуры, если:

для твердого серебра $\lg p = 13,892 - 1,402 \cdot 10^4/T$;

для жидкого серебра $\lg p = 13,347 - 1,334 \cdot 10^4/T$.

4. Рассчитать теплоту возгонки металлического цинка, если теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ при температуре тройной точки 692,7 К равна 6,908 кДж/моль, а зависимость теплоты испарения от температуры описывают уравнением: $\Delta H_{\text{исп}} = 133738,66 - 9,972/T$ Дж/моль.

5. Зависимость давления насыщенного пара этилового эфира $(C_2H_5)_2O$ от температуры представлена данными:

$T, ^\circ\text{C}$	-10	0	10	20	30
$p, \text{Торр}$	114,8	184,4	286,8	432,8	634,8

Построить график зависимости $\lg p$ от $1/T$ и определить молярную теплоту испарения эфира, а также нормальную температуру кипения.

6. Давление паров воды при 95 и 97 $^\circ\text{C}$ составляет 84 513 и 90 920 Па соответственно. Вычислить теплоту испарения воды, Дж/моль, и количество теплоты, необходимое для испарения 100 кг воды.

В задачах **7–10** рассчитать теплоту испарения при температуре кипения, а также давление насыщенного пара при $T = 298$ К, если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры (табл. 2).

Таблица 2

Номер задачи	Вещество	Зависимость давления, Па, насыщенного пара от температуры, К
7	Фреон CCl_2F_2 (ж)	$\lg p = 34,5 - 2406,1/T$
8	$TiCl_4$ (ж)	$\lg p = 8,56 - 1450/T$
9	Cl_2 (ж)	$p = 3,38 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 T$
10	Br_2 (ж)	$\lg p = 2210/T - 4,081g T$

11. Определить температуру кипения хлорбензола C_6H_5Cl при давлении 266,6 Па, если его нормальная температура кипения 405,4 К, а при $p = 5,332 \cdot 10^4$ Па он кипит при 382,2 К. Вычислить теплоту испарения $\Delta H_{\text{исп}}$.

12. Давление паров жидкого аммиака при -10 $^\circ\text{C}$ составляет $2,907 \cdot 10^5$ Па, а при 0 $^\circ\text{C}$ — $4,293 \cdot 10^5$ Па. Определить давление паров жидкого аммиака при температуре -5 $^\circ\text{C}$.

13. Температура плавления бензола составляет $5,49^{\circ}\text{C}$. Разность молярных объемов жидкого и твердого бензола $\Delta V = 10,28 \text{ см}^3/\text{моль}$. При какой температуре будет плавиться бензол при давлении $1,013 \cdot 10^7 \text{ Па}$, если его удельная теплота плавления равна $125,7 \text{ Дж/г}$?

14. Давление насыщенных паров ртути при 90°C составляет $20,91 \text{ Па}$, а при 100°C — $36,16 \text{ Па}$. Определить теплоту испарения и давление насыщенных паров 10 кг ртути в указанном интервале температур при 106°C .

15. Зависимость давления, Па, насыщенного пара от температуры над жидким TiCl_4 описывают уравнением

$$\ln p = 19,688 - 3335/T.$$

Рассчитать энталпию и энтропию парообразования 1 моль тетрахлорида титана при нормальной температуре кипения.

16. Вычислить давление насыщенного пара сероуглерода при -10°C , если при 0°C давление пара равно $16\,929 \text{ Па}$. Удельная теплота испарения сероуглерода равна $363,3 \text{ Дж/г}$.

17. Рассчитать разность молярных объемов для воды ($\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$), если при повышении давления на 1 Па температура плавления льда понижается на $7,5 \cdot 10^{-8}^{\circ}\text{C}$ (dT/dp), а удельная теплота плавления льда равна $333,7 \text{ Дж/г}$.

18. Давление паров йода при 90°C составляет $3\,572,4 \text{ Па}$, а при 100°C — $6\,065,15 \text{ Па}$. Определить давление паров йода при 115°C .

19. Температура плавления кадмия составляет 322°C , его удельная теплота плавления — $57\,400 \text{ Дж/кг}$. Плотности твердого и жидкого кадмия $8\,366$ и $7\,989 \text{ кг/м}^3$ соответственно. Вычислить, на какую величину повысится температура плавления кадмия при увеличении давления от $101\,325$ до $10\,132\,500 \text{ Па}$.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны и деление компонентов на растворитель и растворенное вещество не имеет принципиального значения. Образование раствора — самопроизвольный процесс, поэтому при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ растворение сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Парциальные молярные величины

Вследствие взаимодействия компонентов в растворе термодинамические функции относят ко всему раствору в целом, так как трудно определить, какая доля приходится на отдельные компоненты. Поэтому при рассмотрении термодинамики растворов вводится понятие парциальных молярных величин.

Парциальной молярной величиной \bar{Z}_i компонента в растворе называют частную производную от экстенсивного свойства раствора (Z) по числу моль данного компонента (n_i) при постоянстве температуры, давления и числа моль остальных компонентов:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (37)$$

Парциальная молярная величина i -го компонента \bar{Z}_i характеризует изменение данного экстенсивного свойства раствора Z при добавлении одного моль i -го компонента к столь большому количеству раствора при постоянных T и p , что добавление этого количества компонента практически не изменяет состава раствора. Например, парциальный молярный объем определяют по уравнению:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (38)$$

Согласно *первому уравнению Гиббса — Дюгема* (38) величину экстенсивного свойства Z выражают суммой вкладов парциальных молярных величин всех компонентов системы:

$$Z = \bar{Z}_1 n_1 + \bar{Z}_2 n_2 + \dots + \bar{Z}_i n_i. \quad (39)$$

Например, для объема раствора:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots + \bar{V}_i n_i. \quad (40)$$

Парциальные молярные величины при постоянных p и T связаны *вторым уравнением Гиббса — Дюгема*:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 + \dots + n_i d\bar{Z}_i = 0. \quad (41)$$

Термодинамические свойства идеальных растворов

В любой жидкости действуют силы межмолекулярного взаимодействия. *Идеальным является раствор, в котором одинакова энергия взаимодействия как между молекулами одного вида, так и между молекулами разных видов.*

С термодинамической точки зрения идеальный раствор при постоянных значениях давления и температуры обладает следующими свойствами.

1. Изменение химического потенциала компонента при образовании раствора

$$\mu_i - \mu_{i,\chi}^0 = \Delta\mu_{i\ mix} = RT \ln \chi_i, \quad (42)$$

где χ_i — молярная доля i -го компонента в растворе (индекс mix означает смешение).

2. Образование раствора происходит без изменения объема: $\Delta V_{mix} = 0$.

3. Тепловой эффект процесса образования идеального раствора равен нулю: $\Delta H_{mix} = 0$.

4. Изменение энтропии в процессе образования идеального раствора

$$\Delta S_{mix} = -R \sum n_i \sum (\chi_i \ln \chi_i), \quad (43)$$

где n_i — число моль i -го компонента.

5. Изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора

$$\Delta G_{mix} = RT \sum n_i \sum (\chi_i \ln \chi_i). \quad (44)$$

Молярные доли компонентов в растворе всегда меньше единицы ($\chi_i < 1$), $\Delta G < 0$, процесс протекает самопроизвольно.

Изменение энталпии, внутренней энергии, объема, теплоемкости при образовании идеального раствора получают, складывая соответствующие величины, относящиеся к чистым компонентам с учетом числа их моль.

6. Для компонентов А и В идеального раствора во всех областях концентраций и температур применим закон Рауля. Согласно одной из формулировок закона Рауля, *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества χ_B в жидкой фазе*:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (45)$$

где p_A^0 — давление насыщенного пара над чистым компонентом; p_A — давление насыщенного пара компонента над раствором.

Вычитая из обеих частей уравнения (45) единицу, получим:

$$p_A = p_A^0 \chi_A. \quad (46)$$

Тогда для бинарного раствора парциальные давления компонентов

$$p_A = p_A^0 \chi_A^*, \quad p_B = p_B^0 \chi_B^*,$$

общее давление пара над раствором определяется

$$p = p_A + p_B = p_A^0 \chi_A^* + p_B^0 \chi_B^* = p_B^0 + \chi_A^* (p_A^0 - p_B^0), \quad (47)$$

поскольку $\chi_B^* = 1 - \chi_A^*$.

Соотношение между составом пара и жидкости в системах, подчиняющихся законам идеальных растворов, может быть выражено через давление насыщенных паров чистых компонентов и общее давление. Согласно закону Рауля и следствию из закона Дальтона

$$p_A = p \chi_A^\Gamma, \quad p_B = p \chi_B^\Gamma \quad \text{или} \quad p_A^0 \chi_A^* = p \chi_A^\Gamma, \quad p_B^0 \chi_B^* = p \chi_B^\Gamma.$$

Отсюда следует:

$$\chi_A^\Gamma = \frac{p_A^0}{p} \chi_A^*, \quad \chi_B^\Gamma = \frac{p_B^0}{p} \chi_B^*. \quad (48)$$

В представленных выше уравнениях верхним индексом «ж» обозначена жидкая фаза, верхним индексом «Г» паровая фаза.

Таким образом, составы жидкости и равновесного с ней пара не одинаковы, что отражено в *первом законе Коновалова: Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара.*

В реальных предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, для растворенного вещества — закон Генри:

$$p_v = K_\Gamma \chi_B, \quad (49)$$

где K_Γ — константа Генри, определяемая экспериментально.

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от концентрации растворенного вещества, но не зависящие от природы этих частиц, называются коллигативными. К ним относятся: понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление.

Повышение температуры кипения разбавленного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, пропорционально молярной концентрации вещества m :

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 m = K_3 \frac{1000 g_2}{g_1 M_2}, \quad (50)$$

где K_3 — эбулиоскопическая константа растворителя; g_1 и g_2 — массы растворителя и растворенного вещества соответственно; M_2 — молярная масса растворенного вещества.

Соотношение (50) является *первым следствием из закона Рауля*.

Эбулиоскопическая константа растворителя может быть определена по уравнению:

$$K_3 = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{исп}}}, \quad (51)$$

где $T_{0\text{кип}}$ — температура кипения чистого растворителя; M_1 — молярная масса растворителя; $\Delta H_{\text{исп}}$ — молярная теплота испарения растворителя.

Для понижения температуры кристаллизации раствора справедливо уравнение (52), являющееся *вторым следствием из закона Рауля*:

$$\Delta T_k = K_k m = K_k \frac{1000 g_2}{g_1 M_2}, \quad (52)$$

где K_k — криоскопическая константа растворителя.

Криоскопическую константу растворителя K_k можно рассчитать по формуле

$$K_k = \frac{RT_{0\text{кр}}^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{пл}}}, \quad (53)$$

где $T_{0\text{кр}}$ — температура кристаллизации чистого растворителя, $\Delta H_{\text{пл}}$ — молярная теплота плавления растворителя.

Константы K_k и K_e равны понижению температуры кристаллизации или повышению температуры кипения одномолярного раствора соответственно.

Уравнения (51) и (53) упрощаются, если использовать не молярную, а удельную теплоту испарения или плавления растворителя λ (например, $\lambda_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / M_1$).

Реальные растворы. Химический потенциал.

Активность. Коэффициент активности

В большинстве случаев растворы представляют собой неидеальные системы, поэтому уравнения, выведенные для идеальных растворов, оказываются непригодными для описания их свойств. Гилберт Ньютон Льюис предложил сохранить форму выведенных уравнений для реальных растворов, заменив в них концентрацию, выраженную в молярных долях, новой переменной — *относительной термодинамической активностью* a_i (иначе — просто активностью). Активность представляет собой вспомогательную расчетную термодинамическую функцию, которая дает возможность судить об отклонении свойств данного компонента

в растворе от его свойств в идеальном растворе той же концентрации.

Химический потенциал i -го компонента в идеальном растворе выражают уравнением:

$$\mu_{i(\text{ид})} = \mu_{i,\chi}^0 + RT \ln \chi_i, \quad (54)$$

где χ_i — молярная доля i -го компонента; $\mu_{i,\chi}^0$ — стандартный химический потенциал индивидуального жидкого вещества при данной температуре и стандартном давлении $p^0 = 1$ бар = 10^5 Па.

Для i -го компонента в реальном растворе [6] справедливо соотношение

$$\mu_i = \mu_{i,\chi}^0 + RT \ln a_i, \quad (55)$$

где a_i — активность i -го компонента.

Так как значения $\mu_i^0(T)$ одинаковы для одного и того же компонента раствора, при вычитании из уравнения (55) уравнения (54) находим:

$$\mu_i - \mu_{i(\text{ид})} = \Delta\mu_i = RT \ln \frac{a_i}{\chi_i} = RT \ln \gamma_i. \quad (56)$$

Величина $\gamma_i = a_i/\chi_i$ называется коэффициентом активности.

Из уравнения (56) получим

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_i - \mu_{i(\text{ид})}}{RT}. \quad (57)$$

Таким образом, коэффициент активности γ_i — безразмерная величина, определяемая для данного вещества как функция отношения разности химических потенциалов вещества в данной фазе и в стандартном состоянии при одних и тех же давлении и температуре к произведению универсальной газовой постоянной R на температуру.

Активность выражают через произведение молярной доли компонента χ_i на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i \chi_i. \quad (58)$$

Используя соотношение $\Delta G = -W$ (максимальная работа), можно записать:

$$\Delta\mu_i = \Delta G = RT \ln \gamma_i = -W_i; \quad \ln \gamma_i = -\frac{W_i}{RT}. \quad (59)$$

Уравнение (59) показывает, что коэффициент активности γ_i характеризует работу, которую нужно затратить для переноса одного моля вещества из идеального в реальный раствор той же концентрации.

Числовое значение коэффициента активности зависит от способа выражения концентрации раствора. Если концентрацию компонента в растворе выражают в молярных долях:

$$a_{i,\chi} = \gamma_{i,\chi} \chi_i,$$

то γ_i называют *рациональным коэффициентом активности*.

Используя молярную концентрацию m_i , получим

$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} m_i.$$

В этом случае коэффициент активности $a_{i,m}$ называют *практическим коэффициентом активности*.

При определении активности важную роль играет выбор стандартных состояний. В термодинамике растворов наибольшее распространение получили симметричная и несимметричная системы стандартных состояний.

В *симметричной системе* за стандартное состояние каждого компонента раствора принимают состояние индивидуального чистого вещества. В таком случае активность каждого компонента принимают равной единице:

$$a_{1(\text{симм})}^0 = a_{2(\text{симм})}^0 = 1.$$

Симметричную систему обычно применяют при изучении свойств растворов неэлектролитов.

В *несимметричной системе* за стандартное состояние растворителя принимают его состояние как чистого вещества с активностью, равной единице: $a_{1(\text{несимм})}^0 = 1$.

За стандартное состояние растворенного вещества принимают его состояние в гипотетическом одномолярном растворе, обладающем свойствами бесконечно разбавленного раствора. Коэффициент активности растворенного вещества в таком растворе равен единице ($\gamma_2 = 1$) при всех температурах, как в бесконечно разбавленном растворе. Несимметричную систему стандартных состояний чаще всего используют при рассмотрении свойств растворов электролитов.

Используя закон Рауля, для реального раствора можно записать:

$$p_i = p_i^0 a_i = p_i^0 \gamma_i \chi_i,$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (60)$$

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p_i^0 \chi_i} = \frac{p_i}{p_i^{\text{ид}}}, \quad (61)$$

где p_i^0 — давление насыщенного пара над чистым компонентом; γ_i — коэффициент активности; χ_i — молярная доля i -го компонента; $p_i^{\text{ид}}$ — давление насыщенного пара над идеальным раствором.

Соотношения (60) и (61) называют *обобщенным законом Рауля*.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения термодинамической активности и коэффициента активности. Что характеризуют эти величины?
2. Поясните, в каких случаях в термодинамические расчеты вводятся термодинамическая активность и коэффициент активности.
3. Сформулируйте обобщенный закон Рауля. Какие величины он позволяет рассчитать?
4. Температура кипения бензола составляет 278,6 К, а четыреххлористого углерода — 250,2 К. Над какой из данных жидкостей больше давление насыщенного пара? Какая из них является более летучей?
- 5 Назовите коллигативные свойства раствора. Будет ли отличаться температура кристаллизации одномолярного раствора поваренной соли в воде от температуры кристаллизации раствора сахара в воде той же концентрации?
6. Зависит ли криоскопическая константа от природы растворенного вещества?

Примеры решения задач

Пример 9. Плотность 20%-го водного раствора этилового спирта составляет 0,97 г/см³ при $T = 298$ К. Рассчитать парциальный молярный объем этилового спирта \bar{V}_2 , если парциальный молярный объем воды составляет 17,4 см³/моль.

Решение. Находим число моль воды и этилового спирта в 100 г раствора:

$$n_1 = 80/18 = 4,44,$$

$$n_2 = 20/46 = 0,43,$$

$$\rho = m/V = 100/V,$$

где V — объем раствора.

Отсюда $V = 100/0,97$, $V = 103,09 \text{ см}^3$.

Так как по первому уравнению Гиббса — Дюгема

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2,$$

находим парциальный молярный объем этилового спирта:

$$103,09 = 4,44 \cdot 17,04 + 0,43 \bar{V}_2,$$

$$\bar{V}_2 = 60,07 \text{ см}^3.$$

Ответ: $\bar{V}_2 = 60,07 \text{ см}^3$.

Пример 10. Рассчитать состав пара в молярных долях y_1 (бензол), y_2 (толуол) над раствором бензол–толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100 °C, а также состав жидкой фазы. Раствор считать идеальным. Давление пара чистого бензола и толуола при 100 °C составляет 179,987 кПа и 74,126 кПа соответственно.

Решение. Находим молярную долю бензола в растворе по закону Рауля:

$$p = p_2^\bullet + (p_1^0 - p_2^0)\chi_1,$$

где p — общее давление пара над раствором.

Подставляем $p = 101,32 \text{ Па}$:

$$101,32 = 74,126 + (179,987 - 74,126)\chi_1,$$

откуда $\chi_1 = 0,257$.

Молярная доля толуола в растворе

$$\chi_2 = 1 - \chi_1 = 0,743.$$

Молярная доля бензола в паре

$$y_1 = p_1/p = \chi_1 p_1^0/p = 0,257 \cdot 179,987/101,32 = 0,456.$$

Вычислим молярную долю толуола в паре:

$$y_2 = 1 - y_1, \quad y_2 = 0,544.$$

Ответ: $y_1 = 0,456$, $y_2 = 0,544$.

Пример 11. 1. Вычислить активность a (C_3H_6O) и рациональный коэффициент активности $\gamma(C_3H_6O)$ ацетона в водном растворе, если молярная доля ацетона составляет $\chi = 0,318$; давление насыщенного пара ацетона над раствором $p(C_3H_6O) = 152$ Торр; давление насыщенного пара над чистым ацетоном составляет $p^0(C_3H_6O) = 229$ Торр.

2. Рассчитать химический потенциал $\mu(C_3H_6O)$, а также изменение химического потенциала $\Delta\mu$ (C_3H_6O) при растворении ацетона в воде.

Решение.

1. Активность ацетона вычисляем следующим образом:

$$a(C_3H_6O) = p/p^0 = 152/229 = 0,664.$$

Поскольку

$$a(C_3H_6O) = \chi \cdot \gamma,$$

рациональный коэффициент активности рассчитываем следующим образом:

$$\gamma(C_3H_6O) = a/\chi, \quad \gamma(C_3H_6O) = 0,664/0,318 = 2,09.$$

Поскольку γ больше единицы, отклонения от закона Рауля положительные.

2. Изменение химического потенциала вычисляем следующим образом

$$\Delta\mu(C_3H_6O) = RT \ln a(C_3H_6O) = 8,31 \cdot 298 \ln (0,664) \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta\mu(C_3H_6O) = -1,014 \text{ кДж/моль.}$$

Так как

$$\mu^0(C_3H_6O) = \Delta_f G_{298}^0(C_3H_6O) = -155,50 \text{ кДж/моль,}$$

химический потенциал рассчитываем по формуле

$$\mu(C_3H_6O) = \Delta\mu(C_3H_6O) + \mu^0(C_3H_6O),$$

$$\mu(C_3H_6O) = -1,014 + (-155,50) = -156,514 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 1. $a(C_3H_6O) = 0,664$; $\gamma(C_3H_6O) = 2,09$. 2. $\Delta\mu(C_3H_6O) = -1,014 \text{ кДж/моль}$; $\mu(C_3H_6O) = -156,514 \text{ кДж/моль.}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Парциальные молярные объемы воды и метанола в растворе с молярной долей метанола 0,4 составляют 17,35 и 39,01 $\text{см}^3/\text{моль}$

соответственно. Рассчитать объем раствора, содержащего 0,4 моль метанола и 0,6 моль воды, а также объемы компонентов до смешения. Плотность воды и метанола составляет 0,998 и 0,791 г/см³ соответственно.

2. Парциальные молярные объемы воды и этанола в растворе с молярной долей этанола 0,2 равны 17,9 и 55,0 см³/моль соответственно. Рассчитать объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотность воды и метанола составляет 0,998 и 0,789 г/см³.

3. Парциальные молярные объемы ацетона и хлороформа в растворе с молярной долей хлороформа 0,47 составляют 74,17 и 80,24 см³/моль соответственно. Рассчитать объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

4. Плотность 50% раствора этанола в воде при 25 °С равна 0,914 г/см³. Рассчитать парциальный молярный объем этанола в растворе, если парциальный молярный объем воды составляет 17,4 см³/моль.

5. Раствор, содержащий 60% метанола в воде, имеет плотность 0,895 г/см³ при 20 °С. Парциальный молярный объем воды в растворе равен 16,8 см³. Рассчитать парциальный молярный объем метанола.

6. Парциальные молярные объемы воды и метанола в растворе с молярной долей метанола 0,4 равны 17,35 и 39,01 см³/моль соответственно. Рассчитать объемы воды и метанола, необходимые для приготовления 300 мл такого раствора. Плотность воды и метанола составляет 0,998 и 0,791 г/см³ соответственно.

7. Давление паров чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25 °С равно 26,54 и 15,27 кПа. Предполагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитать давление пара и состав (в молярных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль CHCl_3 и 1 моль CCl_4 .

8. При 80 °С давление пара дибромэтилена равно 22,9 кПа, а дибромпропилена — 16,9 кПа. Считая, что дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют идеальные растворы, рассчитать состав пара, находящегося в равновесии с раствором, если молярная доля дибромэтилена равна 0,75. Рассчитать состав раствора, находящегося в равновесии с паром, при молярной доле дибромэтилена равной 0,50.

9. При 20 °С давление пара этанола составляет 5,93 кПа, а метанола — 11,83 кПа. Считая, что этанол и метанол при смешении

образуют идеальные растворы, рассчитать давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав пара над раствором при 20 °С.

10. Давление паров чистых бензола и толуола при 60 °С равно 51,3 и 18,5 кПа соответственно. Определить, при каком давлении при 60 °С закипит раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола. Определить состав пара (в молярных долях).

11. При 90 °С давление насыщенного пара толуола составляет 53 328,93 Па, а о-ксилола — 19 998,35 Па. Считая раствор идеальным, определите состав жидкой смеси в молярных долях, которая будет кипеть при 90 °С, если давление насыщенного пара смеси равно 50 662,5 Па. Определить состав образующегося пара (в молярных долях).

12. При 60 °С давление насыщенных паров этанола и метанола составляет 47 022,8 и 83 326,5 Па соответственно. Смесь спиртов, которую можно считать идеальной, содержит 50 % (мас.) каждого компонента. Определить состав пара над раствором при 60 °С.

13. Давление насыщенного пара над хлористым метилом при 273 К равно $2,64 \cdot 10^5$ Па, а над хлористым этилом при той же температуре — $0,638 \cdot 10^5$ Па. Считая, что раствор хлористого этила в хлористом метиле подчиняется закону Рауля, определить состав пара (в молярных долях) над 50%-ным раствором.

14. Давление пара чистых хлорбензола и бромбензола при 140 °С равно $1,237 \cdot 10^5$ кПа и $0,658 \cdot 10^5$ Па соответственно. Рассчитать состав раствора (хлорбензол–бромбензол), который при давлении 10^5 Па кипит при температуре 140 °С, а также состав образующегося пара.

15. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальному раствору. При $T = 293$ К давление паров бензола и толуола равно $1,020 \cdot 10^4$ и $0,327 \cdot 10^4$ Па соответственно. Построить график зависимости содержания бензола в паре от содержания бензола в жидкой фазе. Определить содержание бензола в паре, если в жидкой фазе его содержится 40 %.

16. Приняв, что SnCl_4 и CCl_4 образуют идеальный раствор, определить изменения энтропии и энергии Гиббса при образовании 0,5 кг раствора, в котором молярные доли компонентов составляют 0,5 при $T = 298$ К.

17. Давление паров веществ A и B равно $0,45 \cdot 10^5$ и $1,013 \cdot 10^5$ Па соответственно. Определить состав пара над раствором, получен-

ным смешением 0,5 моль A и 0,7 моль B , если компоненты образуют идеальный раствор.

18. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальному раствору. Давление паров чистых бензола и толуола при 60 °С составляет 51,3 и 18,5 кПа соответственно. Построить график зависимости содержания бензола в паре от содержания бензола в жидкой фазе. Определить содержание бензола в паре, если в жидкой фазе его содержится 30 %.

19. Хлороформ CHCl_3 и тетрахлорид углерода CCl_4 образуют растворы, близкие по свойствам к идеальному раствору. Давление паров чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25 °С равно 26,54 и 15,27 кПа соответственно. Построить график зависимости содержания хлороформа в паре от содержания хлороформа в жидкой фазе. Определить содержание хлороформа в паре, если в жидкой фазе его содержится 40 %.

20. Этанол и метанол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальному раствору. При 20 °С давление пара этанола составляет 5,93 кПа, а метанола — 11,83 кПа. Построить график зависимости содержания этанола в паре от содержания этанола в жидкой фазе. Определить содержание этанола в паре, если в жидкой фазе его содержится 60 %.

21. Дибромэтилен и дибромпропилен образуют растворы, близкие по свойствам к идеальному раствору. При 80 °С давление пара дибромэтилена равно 22,9 кПа, а дибромпропилены — 16,9 кПа. Построить график зависимости содержания дибромэтилена в паре от содержания дибромэтилена в жидкой фазе. Определить содержание дибромэтилена в паре, если в жидкой фазе его молярная доля составляет 0,45.

22. Давление паров веществ A и B равно $0,45 \cdot 10^5$ и $1,013 \cdot 10^5$ Па соответственно. Определить состав пара над раствором, полученным смешением 0,3 моль A и 0,5 моль B , если компоненты образуют идеальный раствор.

23. При $T = 308$ К давление пара ацетона составляет $0,459 \cdot 10^5$ Па, а давление пара хлороформа — $0,391 \cdot 10^5$ Па. Парциальное давление паров ацетона и хлороформа над раствором, содержащим 36 % хлороформа, равно $0,2677 \cdot 10^5$ и $0,0964 \cdot 10^5$ Па соответственно. Определить активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.

24. Рассчитать активности и рациональные коэффициенты активности компонентов в растворе [вода (1) — пропанол-1 (2)], в котором молярная доля пропанола составляет $\chi_2 = 0,3$, парциальное давление компонентов над раствором равно: $p(\text{H}_2\text{O}) = 3,84 \cdot 10^3$ Па, $p(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 2,53 \cdot 10^3$ Па, а давление паров над чистыми компонентами равно: $p^0(\text{H}_2\text{O}) = 4,24 \cdot 10^3$ Па и $p^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 3,8 \cdot 10^3$ Па. Вычислить изменение химического потенциала ($\mu_2 - \mu_2^0$) и химический потенциал при растворении компонента (2). При расчете принять, что $\mu^0 = \Delta_f G_{298}^0$ (чистого компонента).

Недостающие данные взять из справочника [10].

25. При температуре $57,2$ $^{\circ}\text{C}$ и давлении 760 Торр молярная доля ацетона в паре над раствором ацетон–метанол с молярной долей ацетона $\chi_{\text{ац}} = 0,400$ равна $y_{\text{ац}} = 0,516$. Рассчитать активности и рациональные коэффициенты активности компонентов в растворе, используя закон Рауля. Давление паров чистых ацетона и метанола при этой температуре составляет 756 и 551 Торр соответственно.

26. Для раствора этанол–хлороформ при 35 $^{\circ}\text{C}$ получены следующие данные:

$\chi_{\text{этанола}}$ (р-р)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$y_{\text{этанола}}$ (пар)	0	0,1382	0,1864	0,2554	0,4246	1,0000
$p_{\text{общее}}$, кПа	39,345	40,559	38,690	34,387	25,357	13,703

Рассчитать коэффициенты активности компонентов, используя закон Рауля.

27. Для раствора сероуглерод–ацетон при $35,2$ $^{\circ}\text{C}$ получены следующие данные:

$\chi(\text{CS}_2)$ (р-р)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$p(\text{CS}_2)$, кПа	0	37,3	50,4	56,7	61,3	68,3
$p_{\text{ацетона}}$, кПа	45,9	38,7	34,0	30,7	25,3	0

Рассчитать коэффициенты активности компонентов, используя закон Рауля.

28. Экспериментально определены значения парциального давления над системой ацетон–хлороформ при $T = 308,2$ К в зависимости от состава:

$\chi(\text{CHCl}_3)$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$p(\text{CHCl}_3) \cdot 10^{-4}$ Па	0	0,453	1,093	1,973	3,00	3,906
$p[(\text{CH}_3)_2 \text{CO}] \cdot 10^{-4}$ Па	4,586	3,600	2,440	1,360	0,560	0

Используя приведенные выше данные, построить график зависимости парциального и общего давления пара над системой в зависимости от ее состава. Сравнить с графиком для идеальной системы и определить характер отклонений. При каком общем давлении закипит смесь, содержащая 50 % хлороформа при $T = 308,2$ К? Определить состав смеси, которая будет кипеть при $p = 3,5 \cdot 10^4$ Па.

29. Температура кипения чистого бензола составляет 353,1 К. Удельная теплота испарения при температуре кипения равна 399,69 кДж/кг. Раствор содержит 0,0128 кг нафталина в 1 л бензола. Определить: а) температуру кипения раствора; б) давление пара бензола над раствором, если давление насыщенного пара над чистым бензолом составляет $2,433 \cdot 10^4$ Па.

30. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество, кристаллизуется при 271,5 К. Определить температуру кипения раствора и давление пара над раствором при $T = 298$ К, если молярная криоскопическая постоянная воды равна 1,86 К·кг/моль, а молярная эбулиоскопическая постоянная воды — 0,513 К·кг/моль. Давление насыщенного пара над чистой водой при 298 К составляет 3 167,21 Па.

31. При растворении 0,006 кг некоторого вещества в 0,25 кг воды температура кипения раствора повысилась на 0,204 К. При растворении 0,003 кг данного вещества в 0,2 кг бензола температура кипения возросла на 0,668 К. Найти молярную эбулиоскопическую постоянную бензола, если эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,513 К·кг/моль.

32. В 1 л воды растворено 0,0684 кг сахара ($M = 342$ г/моль). Рассчитать давление насыщенного пара над раствором при $T = 293$ К, если давление насыщенного пара над чистой водой при 293 К составляет 2 338,5 Па. Определить температуру кипения раствора, если для воды величина $\Delta H_{\text{исп}}$ равна $2,256,7 \cdot 10^3$ Дж/кг при температуре кипения.

33. Температура кристаллизации разбавленного раствора тростникового сахара равна 272,171 К. Давление насыщенного пара над чистой водой при этой температуре равно 568,6 Па, а скрытая теплота плавления льда — $602,9 \cdot 10^4$ Дж/кмоль. Вычислить давление пара над раствором.

34. Сахароза ($M = 342$ г/моль) в количестве 68,4 г растворена в 1000 г воды. Рассчитать: а) давление пара над раствором; б) тем-

пературу кристаллизации; в) температуру кипения; г) осмотическое давление раствора, если давление насыщенного пара над чистой водой при 20°C составляет 2 338,5 Па, а моляльные криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1,86 и 0,52 $\text{K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$ соответственно.

35. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает температуру кристаллизации раствора на $1,28^{\circ}\text{C}$. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает температуру кристаллизации раствора на $1,395^{\circ}\text{C}$. Вещество находится в бензоле в молекулярной форме, в воде — полностью диссоциировано. Определить, на сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе, если моляльные криоскопические постоянные для бензола и воды составляют 5,12 и $1,86 \text{ K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$ соответственно.

36. Компоненты *A* и *B* образуют идеальный раствор. Давление пара над чистым веществом *A* при 25°C равно 100 Торр. Давление пара над чистым компонентом *B* при данной температуре практически равно нулю. Давление пара над раствором, содержащим 10 г *A* и 1 г *B* при 25°C составляет 95 Торр. Найти отношение молярных масс компонентов *A* и *B*.

37. Парциальное давление водяного пара над водным раствором этилового спирта, содержащим 0,042 молярных долей спирта, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 16,8$ Торр при 20°C . Давление насыщенного пара над чистой водой при той же температуре составляет $p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 17,5$ Торр. Определить активность и коэффициент активности воды в растворе, а также рассчитать температуру начала кристаллизации раствора.

Термодинамика растворов электролитов

Растворы электролитов относятся к реальным растворам вследствие электростатического взаимодействия ионов. Поэтому для термодинамического описания их свойств широко применяют метод активности [9].

В термодинамике растворов электролитов обычно используются несимметричная система стандартных состояний и моляльная шкала концентраций. В несимметричной системе стандартные состояния растворителя и растворенного вещества различны.

В моляльной шкале концентраций стандартным является гипотетический одномоляльный раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора, но имеющий конечную концентрацию. Стандартным состоянием растворителя остается его состояние как чистого вещества. В таком растворе коэффициент активности, как и в бесконечно разбавленном растворе, остается равным единице при всех температурах.

При описании свойств реальных растворов сильных электролитов в термодинамические уравнения для идеальных растворов вместо концентрации вводят активность (эффективную концентрацию, учитывающую силы взаимодействия между ионами).

Связь активности электролита a с моляльной концентрацией выражают уравнением

$$a = \gamma \cdot m, \quad (62)$$

где γ — коэффициент активности; m — моляльная концентрация раствора.

Если 1 моль электролита при диссоциации образует два иона, его активность

$$a = a_+ a_-, \quad (63)$$

где a_+ и a_- — активности катиона и аниона.

Коэффициент активности электролита γ определяют из уравнения

$$\gamma = \gamma_+ \gamma_-, \quad (64)$$

где γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катиона и аниона соответственно.

Если 1 моль электролита в растворе с моляльностью m образует в растворе v_+ моль катионов и v_- моль анионов, моляльные концентрации ионов равны:

$$m_+ = v_+ m, \quad m_- = v_- m. \quad (65)$$

Коэффициенты активности ионов составляют:

$$\gamma_- = a_- / m_-, \quad \gamma_+ = a_+ / m_+. \quad (66)$$

Так как коэффициенты активности катионов γ_+ и анионов γ_- отдельно не определяются, а моляльности ионов m_+ и m_- и активности ионов a_+ , a_- в общем случае не равны ($v_+ = v_-$ только для

электролитов типа 1–1), раствор электролита характеризуют средней ионной активностью a_{\pm} , средним ионным коэффициентом активности γ_{\pm} и средней ионной моляльностью m_{\pm} .

Средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} электролита, определяемые экспериментально, представляют собой среднюю геометрическую величину

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_+} \gamma_{-}^{v_-})^{1/v}, \quad (67)$$

где $v = (v_+ + v_-)$ — суммарное число катионов v_+ и анионов v_- в растворе, приходящееся на одну молекулу электролита; γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катионов и анионов.

Для электролита, образующего v_+ катионов и v_- анионов, средняя ионная активность

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}, \quad (68)$$

где a_+ и a_- — активности катионов и анионов соответственно.

Таким образом, среднюю ионную активность электролита определяют уравнением

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \quad (69)$$

где m_{\pm} — средняя ионная моляльность электролита.

Так как моляльная концентрация ионов в растворе (m_+ и m_-) связана с молярной концентрацией раствора электролита следующими соотношениями:

$$m_+ = v_+ m; \quad m_- = v_- m; \quad m_{\pm} = v_{\pm} m, \quad (70)$$

где $v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$, среднюю ионную моляльность электролита рассчитывают по уравнению

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v}. \quad (71)$$

Активность ионов вычисляют как произведение среднего ионного коэффициента активности электролита на моляльность ионов:

$$a_+ = \gamma_{\pm} m_+ = \gamma_{\pm} v_+ m; \quad a_- = \gamma_{\pm} m_- = \gamma_{\pm} v_- m. \quad (72)$$

Если степень диссоциации электролита α меньше единицы, то

$$a_+ = \gamma_{\pm} v_+ m \alpha; \quad a_- = \gamma_{\pm} v_- m \alpha. \quad (73)$$

Активность электролита a определяют как произведение активностей ионов:

$$a = (a_{\pm})^v. \quad (74)$$

Средняя ионная активность и коэффициент средней ионной активности определяют экспериментально по повышению температуры кипения или понижению температуры кристаллизации раствора, по давлению пара растворителя над раствором и т. д.

Активности ионов зависят от ионной силы раствора (I), равной полусумме моляльной концентрации каждого иона m_i , умноженной на квадрат его зарядового числа Z_i :

$$I = 0,5 \sum m_i Z_i^2. \quad (75)$$

В очень разбавленных растворах с ионной силой до 0,01 моль/кг средние ионные коэффициенты активности рассчитывают по предельному закону Дебая — Хюккеля (уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}, \quad (76)$$

где A — константа, зависящая от плотности, диэлектрической проницаемости растворителя и от температуры.

Для разбавленных водных растворов при $T = 298$ К константа $A = 0,509$, поэтому уравнение (75) применяют в виде

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}.$$

Для однозарядного электролита типа 1-1 данное уравнение имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{m}. \quad (77)$$

Если ионная сила раствора не превышает 0,1, коэффициенты средней ионной активности ионов равного заряда примерно одинаковы.

При более высоких концентрациях — $m < 0,1$ моль/кг — применимо уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \frac{|Z_+ Z_-| I^{0,5}}{1 + aB I^{0,5}}, \quad (78)$$

где a — эмпирический параметр, расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов; B — параметр, учитывающий эффективный диаметр ионов.

При $T = 298$ К для водных растворов электролитов параметр

$$B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}.$$

Упрощенной формой данного выражения является уравнение Гюнтельберга, в котором произведение aB заменено на единицу (при этом значение a принято равным 0,304 нм для всех электролитов):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \frac{|Z_+ Z_-| I^{0,5}}{1 + I^{0,5}}. \quad (79)$$

Уравнение третьего приближения теории Дебая — Хюкеля (в области концентраций до 1 моль/кг) включает эмпирический параметр C , учитывающий резкое возрастание коэффициентов активности в концентрированных растворах:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |Z_+ Z_-| I^{0,5}}{1 + aBI^{0,5}} + C \cdot I. \quad (80)$$

Коэффициенты активности отдельных ионов можно рассчитать, применяя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюкеля в виде

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 I^{0,5}. \quad (81)$$

Модификации теории Дебая — Хюкеля позволяют производить температурный пересчет средних коэффициентов активности электролита от $T = 298$ К к другим температурам при данной ионной силе раствора.

Контрольные вопросы

1. Какая система стандартного состояния используется при рассмотрении термодинамики растворов электролитов и в чем ее сущность?

2. Почему при рассмотрении термодинамики растворов электролитов вводят понятия средняя ионная активность и коэффициент средней ионной активности?

3. Дайте определение ионной силы раствора. Что характеризует эта величина?

4. Сформулируйте основные положения электростатической теории Дебая — Хюкеля. Что учитывают уравнения первого, второго и третьего приближений теории?

Примеры решения задач

Пример 12. Рассчитать ионную силу раствора, I , моль/кг, содержащего 0,5 моль MgSO_4 , 0,1 моль AlCl_3 и 0,2 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 1 000 мл воды.

Решение. Рассчитаем моляльности ионов m_i , моль/кг:

$$m_{\text{Mg}}^{2+} = 0,5,$$

$$m_{\text{Al}}^{3+} = 0,1,$$

$$m_{(\text{NH}_4)}^+ = 0,4 \text{ (так как } m_{(\text{NH}_4)}^+ = 2m = 2 \cdot 0,2),$$

$$m_{\text{Cl}}^- = 0,3 \text{ (так как } m_{\text{Cl}}^- = 3m = 3 \cdot 0,1),$$

$$m_{\text{SO}_4}^{2-} = 0,5 + 0,2 = 0,7.$$

Определим ионную силу раствора, суммируя произведение моляльности каждого из присутствующих в растворе ионов на квадрат его зарядового числа:

$$I = 0,5 (m_{\text{Mg}}^{2+} Z_{\text{Mg}}^{2+} + m_{\text{Al}}^{3+} Z_{\text{Al}}^{3+} + m_{(\text{NH}_4)}^+ Z_{(\text{NH}_4)}^+ + m_{\text{SO}_4}^{2-} Z_{\text{SO}_4}^{2-} + m_{\text{Cl}}^- Z_{\text{Cl}}^-);$$

$$I = 0,5 (0,5 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 3^3 + 0,4 \cdot 1 + 0,7 \cdot 2^2 + 0,3 \cdot 1) = 3,2 \text{ моль/кг.}$$

Ответ: $I = 3,2$ моль/кг.

Пример 13. Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} и коэффициенты активности ионов γ_{Mg}^{2+} , γ_{Cl}^- в водном растворе с концентрацией 0,015 моль/л MgCl_2 , используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюкеля.

Решение. Определим ионную силу раствора

$$I = 0,5 \sum m_i Z_i^2 = 0,5 (m_{\text{Mg}}^{2+} Z_{\text{Mg}}^{2+} + m_{\text{Cl}}^- Z_{\text{Cl}}^-) = \\ = 0,5 (0,015 \cdot 2^2 + 0,03 \cdot 1) = 0,045 \text{ моль/л.}$$

По уравнению первого приближения теории Дебая — Хюкеля средний ионный коэффициент активности

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} = -0,509 \cdot 2 \cdot 0,045^{1/2} = -0,0687;$$

$$\gamma_{\pm} = 0,854.$$

Коэффициенты активности ионов вычислим по формуле
 $\lg \gamma_i = -A Z_i^2 I^{1/2}$:

$$\lg \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = -0,509 \cdot 4 \cdot 0,045^{1/2} = -0,1372,$$

$$\gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,729;$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,509 \cdot 1 \cdot 0,045^{1/2} = -0,0343,$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,924.$$

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,854$; $\gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,729$; $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,924$.

Пример 14. Рассчитать среднюю ионную активность a_{\pm} , активность электролита a и активности ионов a_+ , a_- в водном растворе с концентрацией 0,1 m CaCl_2 при $T = 298$ К, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,518$.

Решение. Определим среднюю ионную активность a_{\pm} через моляльности ионов:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_+^{v+} \cdot m_-^{v-})^{1/v} = \gamma_{\pm} m (v_+^{v+} \cdot v_-^{v-})^{1/v},$$

$$a_{\pm} = 0,518 \cdot 0,1 \cdot (1 \cdot 2^2)^{1/3} = 8,22 \cdot 10^{-2}.$$

Определим активность электролита:

$$a = (a_{\pm})^v = (8,22 \cdot 10^{-2})^3 = 5,56 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитаем активности ионов:

$$a_+ = \gamma_{\pm} m_+ = \gamma_{\pm} v_+ m,$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,518 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,0518,$$

$$a_- = \gamma_{\pm} m_- = \gamma_{\pm} v_- m,$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,518 \cdot 2 \cdot 0,1 = 0,1036.$$

Ответ: $a_{\pm} = 8,22 \cdot 10^{-2}$; $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0518$; $a_{\text{Cl}^-} = 0,1036$.

Пример 15. Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} нитрата лантана в водном растворе, содержащем $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0,001 m и NaCl с концентрацией 0,002 m , используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля.

Решение. Определим ионную силу раствора

$$I = 0,5 \sum m_i Z_i^2 = 0,5 (m_{\text{La}^{3+}}^{3+} Z_{\text{La}^{3+}}^2 + m_{\text{NO}_3^-}^{-} Z_{\text{NO}_3^-}^2 + m_{\text{Na}^+}^{+} Z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{Cl}^-}^{-} Z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,5(0,001 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,001 \cdot 1 + 0,002 \cdot 1 + 0,002 \cdot 1) = 0,008 \text{ моль/кг.}$$

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} нитрата лантана по уравнению первого приближения теории Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} = -0,509 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 0,008^{1/2} = -0,1372;$$

$$\gamma_{\pm 1} = 0,729.$$

Ответ: $\gamma_{\pm 1} = 0,729$.

Пример 16. Рассчитать ионную силу водного раствора I , полученного при смешении 10 мл ZnSO_4 с концентрацией 0,25 m и 80 мл FeCl_2 с концентрацией 0,01 m .

Решение. Вычислим общий объем раствора

$$V_{\text{общ}} = V_1 + V_2 = 10 + 80 = 90 \text{ мл.}$$

Моляльности растворов после смешения

$$m_{\text{ZnSO}_4} = 0,25 \frac{10}{90} = 0,028 \text{ моль/кг};$$

$$m_{\text{FeCl}_2} = 0,01 \frac{80}{90} = 0,009 \text{ моль/кг.}$$

Ионная сила раствора

$$I = 0,5 (m_{\text{Zn}}^{2+} Z^2_{\text{Zn}}^{2+} + m_{\text{Fe}}^{2+} Z^2_{\text{Fe}}^{2+} + m_{\text{SO}_4}^{2-} Z^2_{\text{SO}_4}^{2-} + m_{\text{Cl}}^{-} Z^2_{\text{Cl}}^{-}) = \\ = 0,5 (0,028 \cdot 2^2 + 0,009 \cdot 2^2 + 0,028 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,009 \cdot 1^2) = 0,139 \text{ моль/кг.}$$

Ответ: $I = 0,139 \text{ моль/кг.}$

Пример 17. Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} в водном растворе BaCl_2 с концентрацией 0,05 m , используя уравнения Гюнтельберга, первого и второго приближения теории Дебая — Хюккеля (значение параметра $a = 0,45 \text{ нм}$). Сравните расчетное значение с данными, полученными опытным путем ($\gamma_{\pm \text{опт}} = 0,564$).

Решение. Определим ионную силу раствора:

$$I = 0,5 (m_{\text{Ba}}^{2+} Z^2_{\text{Ba}}^{2+} + m_{\text{Cl}}^{-} Z^2_{\text{Cl}}^{-}) = 0,5 (0,05 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,05 \cdot 1^2) = \\ = 0,15 \text{ моль/кг.}$$

Рассчитаем значения γ_{\pm} по уравнению:

- первого приближения теории Дебая — Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} = -0,509 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0,15^{1/2} = -0,397;$$

$$\gamma_{\pm 1} = 0,40;$$

• Гюнтельберга

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} = - \frac{0,509 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0,15^{1/2}}{1 + 0,15^{1/2}} = - 0,2858;$$

$$\gamma_{\pm 1} = 0,518;$$

• второго приближения теории Дебая — Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + aBI^{1/2}} = - \frac{0,509 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0,15^{1/2}}{1 + 0,45 \cdot 3,29 \cdot 0,15^{1/2}} = - 0,2520;$$

$$\gamma_{\pm 1} = 0,560.$$

Ответ: расчетное значение γ_{\pm} , полученное по уравнению второго приближения теории Дебая — Хюккеля, практически соответствует экспериментальному.

Задачи для самостоятельного решения

Рассчитать ионную силу раствора, если раствор содержит:

1. 0,02 моль BaCl_2 , 0,03 моль NaCl и 0,06 моль MgCl_2 в 500 г воды.

2. 0,03 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,05 моль KCl_2 и 0,04 моль NaI в 300 г воды.

3. 1,8 г CrCl_3 и 6 г ZnCl_2 в 250 г воды.

4. 2,3 г CaCl_2 и 4,8 г RbNO_3 в 500 г воды.

5. WCl_2 с молярной концентрацией 0,02 m , LaCl_3 с молярной концентрацией 0,004 m и CsCl с молярной концентрацией 0,005 m .

6. AlCl_3 с молярной концентрацией 0,003 m , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с молярной концентрацией 0,015 m и 0,005 m CuCl_2 с молярной концентрацией 0,005 m .

Рассчитать ионную силу растворов, если раствор получен при смешении:

7. 10 мл NaH_2PO_4 с концентрацией 0,02 m , 200 мл K_3PO_4 с концентрацией 0,01 m и 40 мл KCl с концентрацией 0,015 m .

8. 50 мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,3 m , 100 мл раствора ZnBr_2 с концентрацией 0,25 m и 70 мл Na_2SO_4 с концентрацией 0,1 m .

9. 120 мл $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ с концентрацией 0,03 m , 30 мл ZnSO_4 с концентрацией 0,25 m , и 50 мл раствора FeCl_2 с концентрацией 0,01 m .

10. Рассчитать моляльность водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, LaCl_3 с одинаковой ионной силой, равной 0,18 моль/кг.

11. Водные растворы K_3PO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, HIO_3 имеют одинаковую ионную силу, равную 0,13 моль/кг. Рассчитать моляльность растворов.

12. Рассчитать моляльность водного раствора FeCl_2 , ионная сила которого в два раза превышает ионную силу раствора AlCl_3 с концентрацией 0,025 m .

13. Водный раствор ZnBr_2 имеет ионную силу в 2 раза меньшую, чем раствор $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с концентрацией 0,04 m . Рассчитать моляльность раствора ZnBr_2 .

14. Рассчитать моляльность водного раствора NaH_2PO_4 , имеющего одинаковую ионную силу с раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,08 m .

15. Водные растворы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,03 m NaNO_3 имеют одинаковую ионную силу. Рассчитать моляльность водного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

16. Рассчитать активность a и среднюю ионную активность a_{\pm} водного раствора H_2SO_4 с концентрацией 0,1 m при $T = 298$ К, если средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} равен 0,251.

17. Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} водного раствора AlCl_3 с концентрацией 0,1 m равен 0,305. Рассчитать активность a и среднюю ионную активность a_{\pm} при $T = 298$ К.

18. Рассчитать активность a и среднюю ионную активность a_{\pm} водного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,005 m , если коэффициенты активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} равны 0,285 и 0,495 соответственно.

19. Коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и Cl^- равны 0,868 и 0,964 соответственно. Рассчитать активность a и среднюю ионную активность a_{\pm} водного раствора CaCl_2 с концентрацией 0,002 m .

20. Рассчитать среднюю ионную активность a_{\pm} водного раствора CuCl_2 с концентрацией 0,02 m и активности ионов Cu^{2+} , Cl^- при $T = 298$ К, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,654$.

21. Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} водного раствора Na_2SO_4 с концентрацией 0,05 m равен 0,529. Рассчитать

среднюю ионную активность a_{\pm} и активности ионов Na^+ , SO_4^{2-} при $T = 298 \text{ K}$.

22. Рассчитать активность водного раствора CdCl_2 с концентрацией $0,02 \text{ m}$, среднюю ионную активность a_{\pm} и активности ионов Cd^{2+} , Cl^- при $T = 298 \text{ K}$.

23. Рассчитать активность водного раствора LaBr_3 с концентрацией $0,01 \text{ m}$, среднюю ионную активность a_{\pm} и активности ионов La^{3+} , Br^- при $T = 298 \text{ K}$.

24. Используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля, рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} и коэффициенты активности ионов Ca^{2+} , NO_3^- водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $0,01 \text{ m}$ при $T = 298 \text{ K}$.

25. Используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля, рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} и коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} водного раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией $0,01 \text{ m}$ при $T = 298 \text{ K}$.

26. Раствор содержит $0,02 \text{ моль}$ K_3PO_4 и $0,02 \text{ моль}$ Na_3PO_4 в $1\,000 \text{ г}$ воды. Рассчитать ионную силу и активности ионов K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} .

27. Рассчитать ионную силу и активности ионов Ba^{2+} , NO_3^- , Cl^- в растворе, содержащем $0,01 \text{ моль}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $0,01 \text{ моль}$ BaCl_2 в $1\,000 \text{ г}$ воды.

28. Средний ионный коэффициент активности в водном растворе ZnCl_2 при $T = 298 \text{ K}$ равен $0,781$. Рассчитать ионную силу раствора.

29. Рассчитать ионную силу водного раствора Na_2SO_4 , если средний ионный коэффициент активности при $T = 298 \text{ K}$ равен $0,712$.

30. Рассчитать активность каждого из электролитов в растворе, содержащем $0,001 \text{ моль}$ MgSO_4 и $0,005 \text{ моль}$ Na_2SO_4 в 500 г воды, если коэффициенты активности ионов Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} равны $0,870$, $0,709$, $0,740$ соответственно.

31. Раствор содержит $0,001 \text{ моль}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0,005 \text{ моль}$ FeSO_4 в 500 г воды. Рассчитать активность каждого из электролитов в растворе, если коэффициенты активности ионов Pb^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} равны $0,742$, $0,749$, $0,925$, $0,740$ соответственно.

32. Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} водного раствора AlCl_3 с концентрацией $0,5 \text{ m}$ равен $0,331$. Рассчитать сред-

нюю ионную моляльность m_{\pm} , среднюю ионную активность a_{\pm} и активность электролита a .

33. Рассчитать среднюю ионную моляльность m_{\pm} , среднюю ионную активность a_{\pm} и активность водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,3 m , если средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} равен 0,024.

34. Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} водного раствора CuCl_2 с концентрацией 0,005 m равен 0,783. Рассчитать активности и моляльности ионов Cu^{2+} , Cl^- .

35. Рассчитать активности и моляльности ионов Na^+ , SO_4^{2-} в водном растворе Na_2SO_4 с концентрацией 0,002 m , если средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} равен 0,847.

36. Водный раствор содержит $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0,003 m и KCl с концентрацией 0,001 m . Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} нитрата лантана в растворе, используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля.

37. Используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля, рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} сульфата рубидия в водном растворе, содержащем Rb_2SO_4 с концентрацией 0,005 m и ZnCl_2 с концентрацией 0,001 m .

38. Используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля, рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} в растворе, содержащем 25 г NaOH в 150 г воды.

39. Раствор содержит 20 г CuSO_4 в 100 г воды. Используя уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля, рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} электролита.

40. Рассчитать по уравнениям Гюнтельберга и первого приближения теории Дебая — Хюккеля средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} водного раствора нитрата кальция с концентрацией 0,15 m при $T = 298$ К.

41. Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} хлорида натрия в водном растворе с концентрацией 0,02 m при $T = 298$ К по уравнениям Гюнтельберга и первого приближения теории Дебая — Хюккеля.

42. Рассчитать средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} хлорида лантана в водном растворе с концентрацией 0,1 m при

$T = 298$ К по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая — Хюккеля, принимая значение параметра $a = 0,59$ нм.

43. Рассчитать по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая — Хюккеля средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} бромоводорода в водном растворе с концентрацией $0,01$ м при $T = 298$ К, принимая значение параметра $a = 0,44$ нм.

44. Рассчитать по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая — Хюккеля средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} хлорида лития в водном растворе с концентрацией $0,04$ м при $T = 298$ К, принимая значение параметра $a = 0,43$ нм. Сравнить расчетное значение с опытными данными, учитывая, что $\gamma_{\pm\text{o.d.}} = 0,819$.

Распределение вещества между двумя жидкими фазами. Закон распределения. Экстракция

Распределение растворяемого вещества между двумя равновесными жидкими фазами при постоянной температуре выражают законом распределения Нернста — Шилова:

$$K^0 = a_1 / a_2, \quad (82)$$

где K^0 — термодинамическая константа распределения; a_1 и a_2 — активности данного вещества при $T = \text{const}$ в 1-й и 2-й фазах.

Таким образом, для каждой данной температуры отношение активностей третьего компонента в двух равновесных жидких фазах является постоянной величиной.

Для предельно разбавленных растворов закон распределения может быть использован в виде

$$k = C_1 / C_2, \quad (83)$$

где C_1 и C_2 — равновесные концентрации растворяемого вещества при постоянной температуре в 1-й и 2-й фазах; k — коэффициент распределения.

Если в фазе 2 вещество ассоциировано $nA \rightleftharpoons (A)_n$, справедливо соотношение

$$k = C_1^n / C_2. \quad (84)$$

В том случае, когда вещество диссоциирует в первом и во втором растворителях, константу распределения рассчитывают по уравнению:

$$k = \frac{(1 - \alpha_1)C_1}{(1 - \alpha_2)C_2}, \quad (85)$$

где α_1 — степень диссоциации вещества в первом растворителе, а α_2 — степень диссоциации вещества во втором растворителе.

На распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами основан метод экстракции. *Экстракция — извлечение вещества из раствора с помощью другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым.*

Рассмотрим процесс экстракции вещества массой g_0 , содержащегося в растворе объемом V_1 . Пусть раствор обрабатывают порциями экстрагента V_2 , коэффициент распределения $k = C_1/C_2$, число экстракций равно m . Количество вещества, остающегося в растворе после каждой экстракции, обозначим g_m (g_1, g_2, \dots, g_m). Тогда

$$g_m = g_0 \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^m. \quad (86)$$

Соотношение (86) позволяет определить число экстракций, необходимых для достижения заданной полноты извлечения экстрагируемого вещества.

Контрольные вопросы

1. В каких случаях применяется уравнение Нернста — Шилова?
2. Сформулируйте закон распределения и объясните, в каких случаях он используется.
3. Чем отличается коэффициент распределения от термодинамической константы распределения? В каких случаях используются эти величины?
4. Дайте определение экстракции и объясните ее практическое применение.

Примеры решения задач

Пример 18. В 1 л водного раствора содержится 100 г вещества. Определить, какое количество вещества останется в водном растворе после экстракции его 1 л растворителя, если экстракцию проводить 1) однократно или 2) четырьмя порциями растворителя. Коэффициент распределения равен 0,2.

Решение. Находим g_1 , г, количество вещества, остающееся в растворе после экстракции:

1) одной порцией экстрагента

$$g_1 = 100 \cdot [0,2 \cdot 1 / (0,2 \cdot 1 + 1)] = 16,7 \text{ г};$$

2) четырьмя порциями экстрагента

$$g_4 = 100 \cdot [0,2 \cdot 1 / (0,2 \cdot 1 + 0,25)]^4 = 3,9 \text{ г.}$$

Таким образом, при затрате одного и того же объема растворителя степени извлечения составляют 83,3 % и 96,1 % соответственно.

Ответ: после экстракции в водном растворе останется: 1) 16,7 г; 2) 3,9 г вещества.

Пример 19. При изучении распределения уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие данные:

Концентрация CH_3COOH , моль/л

В CCl_4 (C_2)	В воде (C_1)
0,292	4,84
0,363	5,42
0,725	7,98
1,070	9,69
1,41	10,70

В CCl_4 уксусная кислота частично ассоциирована. Определить коэффициент ассоциации n уксусной кислоты и коэффициент распределения k .

Решение. Представим уравнение (84) в логарифмическом виде:

$$\lg k = n \lg C_1 - \lg C_2;$$

$$\lg C_2 = n \lg C_1 - \lg k.$$

Составим вспомогательную таблицу:

$\lg C_1$	0,6848	0,7340	0,9020	0,9863	1,0294
$\lg C_2$	-0,5346	-0,4401	-0,1397	-0,0294	-0,1492

Построим график зависимости $\lg C_2$ от $\lg C_1$. Тогда угловой коэффициент будет равен n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $(-\lg k)$. Из графика получаем следующие результаты: $n \approx 2$; $\lg k = 1,95$; $k \approx 89$.

Ответ: $n = 2$; $k = 89$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для повторного использования отработанных вод содержание в них фенола необходимо снизить до $0,5 \text{ кг}/\text{м}^3$. Достаточна ли для этого четырехкратная обработка 10 м^3 вод бензолом, если каждый раз использовать для экстракции по 1 м^3 свежего экстрагента? Начальное содержание фенола в отработанных водах равно $8,0 \text{ кг}/\text{м}^3$; коэффициент распределения фенола в системе «вода — бензол» составляет 0,20.

2. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом CCl_4 при $T = 298 \text{ K}$ составляет 0,0117. В обоих растворителях I_2 имеет одинаковую молярную массу. Какой объем CCl_4 следует взять, чтобы однократным экстрагированием извлечь из $0,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ водного раствора 99,9 % и 90,0 % всего растворенного в нем йода?

3. Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом CS_2 равен 0,0017. Водный раствор йода, содержащий 1 кг I_2 в 1 м^3 , взбалтывается с CS_2 . Какое количество I_2 останется в водном растворе, если: а) 1 м^3 водного раствора взболтать с $0,05 \text{ м}^3$ сероуглерода; б) 1 м^3 водного раствора последовательно взболтать с пятью порциями CS_2 по $0,01 \text{ м}^3$ каждая?

4. Коэффициент распределения сернистого газа SO_2 между водой и хлороформом равен 1,05. Сколько воды нужно добавить к 1 м^3 раствора SO_2 в хлороформе, чтобы извлечь 25 % SO_2 ?

5. Коэффициент распределения лимонной кислоты между водой и эфиром равен 155. Сколько воды нужно добавить к $0,025 \text{ м}^3$ раствора кислоты в эфире, чтобы извлечь 25 % кислоты?

6. Водный раствор пикриновой кислоты с концентрацией $0,02 \text{ кмоль/м}^3$ находится в равновесии с раствором этой же кислоты в бензоле. Концентрация бензольного раствора $0,07 \text{ кмоль/м}^3$. Вычислить коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе пикриновая кислота имеет нормальную молярную массу, а в воде — частично диссоциирована, причем степень диссоциации равна 0,9.

7. Какое количество йода останется в $0,001 \text{ м}^3$ водного раствора после взбалтывания его с $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ сероуглерода? Растворимость йода в воде $0,001 \text{ кг}$ на $3,616 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды, коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Молярная масса йода в обоих растворителях одинакова.

8. Коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и эфиром составляет 1,87. Сколько эфира нужно прибавить к $0,001 \text{ м}^3$ водного раствора, чтобы извлечь из него половину кислоты?

9. Коэффициент распределения масляной кислоты между водой и амиловым спиртом равен 0,09. Исходная концентрация кислоты в водном растворе равна $0,05 \text{ моль/л}$. Какой объем амилового спирта необходимо прибавить к 1 л исходного раствора, чтобы остаточная концентрация кислоты составила $0,012 \text{ моль/л}$?

10. Экстракцию йодида ртути из водного раствора проводят равными порциями бензола. Для этого смешивают 1 л водного раствора йодида ртути с $0,01 \text{ л}$ бензола и после достижения равновесия жидкости отделяют. Сколько необходимо провести таких операций, чтобы снизить содержание йодида ртути с $0,001 \text{ моль/л}$ до $0,00001 \text{ моль/л}$, если коэффициент распределения между водой и бензолом равен 0,026?

11. Распределение пероксида водорода в системе «вода — пентанол» характеризуют следующие данные:

C_1 (вода), моль/л.....	0,0940	0,6700	0,9110
C_2 (пентанол), моль/л.....	0,0134	0,0945	0,1300

Определить среднее значение коэффициента распределения.

12. Определить среднее значение коэффициента распределения диметиламина ($k = C_1^n/C_2$) в системе «вода (C_1) — бензол (C_2)» по следующим данным:

C_1 , моль/л.....	0,0726	0,1979	0,2652
C_2 , моль/л.....	0,0653	0,1877	0,2501

13. Определить коэффициент ассоциации n пикриновой кислоты в системе «вода (C_1) — хлороформ (C_2)» по следующим данным:

C_1 , моль/л.....	0,0207	0,0488	0,0588
C_2 , моль/л.....	0,0254	0,1090	0,1530

14. Определить коэффициент ассоциации n муравьиной кислоты в системе «вода (C_1) — хлороформ (C_2)» по следующим данным:

C_1 , моль/л	2,25	17,82
C_2 , моль/л	0,0174	1,131

15. Взбалтывают 1 л воды с 400 мл амилового спирта, содержащими 2,5 г йода. Вычислить количество йода, перешедшего в водный слой. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой равен 230.

16. При изучении распределения салициловой кислоты между бензолом и водой при 25 °C были получены следующие данные:

$C_1(\text{H}_2\text{O})$, моль/л.....	0,0363	0,0940	0,210	0,558	0,912
$C_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, моль/л.....	0,0184	0,0977	0,329	1,650	4,340

Определить графически значения коэффициента распределения и коэффициента ассоциации n .

17. Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом 0,0017. Водный раствор объемом 100 мл, содержащий 0,2 г/л йода, смешивается с 60 мл сероуглерода. Определить степень извлечения йода (%) при однократном экстрагировании порцией сероуглерода и при трехкратном экстрагировании порциями по 20 мл сероуглерода. Йод имеет нормальную молярную массу в воде и сероуглероде.

18. Коэффициент распределения масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ между хлороформом и водой равен 0,52 при 25 °C. Какое количество масляной кислоты можно извлечь из 100 мл раствора с концентрацией 0,5 *m* масляной кислоты в хлороформе при встряхивании его однократно со 100 мл воды и при четырехкратном встряхивании, используя каждый раз по 25 мл воды?

19. В 1 л раствора хлорида ртути (II) в бензоле содержится 0,5 г HgCl_2 . Сколько экстрагирований необходимо сделать водой порциями по 20 мл, чтобы остаток соли в исходном растворе составлял 1 % от первоначального количества? Коэффициент распределения

ленияя хлорида ртути между бензолом и водой при 25 °С равен 0,084.

20. При взаимодействии амилового спирта с перманганатом калия образуется раствор валериановой кислоты в спирте. Какое количество кислоты можно извлечь из 100 мл полученного раствора, содержащего 3,7 г кислоты, экстракцией 30 мл диэтилового эфира? Коэффициент распределения валериановой кислоты в указанной системе равен 0,043.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика — раздел физической химии, занимающийся изучением скоростей химических процессов и механизма их протекания. Она определяет условия проведения химических реакций, принципиальная возможность которых установлена термодинамически. Кинетические исследования позволяют понять механизмы регулирования скоростей различных процессов, выработать наиболее эффективные факторы, влияющие на скорость реакции. Это важно как для химической технологии, так и для экологии.

Сложными реакциями называются реакции, состоящие из различных комбинаций простых стадий, протекающих с разной скоростью, которые определенным образом связаны между собой через исходные вещества и промежуточные соединения [1]. Кинетическое изучение сложных реакций обычно проводят с использованием наряду с основным постулатом [3] и других постулатов химической кинетики.

Принцип независимости играет большую роль при кинетическом описании таких реакций: если в системе происходят несколько реакций, то каждая отдельная стадия протекает независимо от других и подчиняется основному постулату химической кинетики.

Этот принцип имеет ограничения, в частности он не применим к сопряженным реакциям.

Константа скорости элементарной химической стадии не зависит от протекания в реакционной системе других реакций. Поэтому скорость по одному из участвующих в реакции веществ равна алгебраической сумме скоростей элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие.

Принцип лимитирующей стадии: если процесс состоит из нескольких последовательных стадий, то стадия, константа скорости

которой наименьшая, является лимитирующей, т. е. определяет скорость всего процесса.

Важное значение при изучении механизма сложных реакций имеет *принцип микрообратимости*, или *детального равновесия*: если в сложном процессе устанавливается химическое равновесие, то скорости прямой и обратной реакций должны быть равны для каждой из элементарных стадий.

Рассмотрим простейшие случаи сложных реакций.

Мономолекулярные обратимые реакции первого порядка

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$$

Дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} C_B, \quad (87)$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции; k_{-1} — константа скорости обратной реакции; C_A , C_B — текущие концентрации веществ А и В.

При равновесии

$$\frac{dC_A}{dt} = 0.$$

Если при $t = 0$ текущая концентрация вещества В $C_B = 0$, справедливы следующие соотношения:

$$\frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K; \quad C_{B\infty} = C_{A0} - C_{A\infty}; \quad C_{A\infty} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} C_{A0},$$

где $C_{A\infty}$ и $C_{B\infty}$ — равновесные концентрации веществ А и В; k_1 и k_{-1} — константы скоростей прямой и обратной реакций; K — константа равновесия; C_{A0} — начальная концентрация А при $t = 0$.

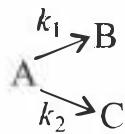
Интегральная форма кинетического уравнения имеет вид:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1 C_{A0} - k_{-1} C_{B0}}{k_1 C_A - k_{-1} C_B}. \quad (88)$$

При условии, что при $t = 0$, $C_{B0} = 0$,

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0} - C_{A\infty}}{C_A - C_{A\infty}}. \quad (89)$$

Мономолекулярные параллельные реакции



Дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A, \quad (90)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей первой и второй реакций.

Проинтегриров уравнение (90), получим:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}. \quad (91)$$

Константы скоростей отдельных стадий для реакций данного типа определяют по соотношению

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2},$$

где x_1 и x_2 — количество моль веществ B и C , образовавшихся к моменту времени t .

Последовательные реакции первого порядка



Дифференциальные кинетические уравнения имеют вид:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A; \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B; \quad \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B.$$

Решение уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} e^{-k_1 t}; \\ C_B &= \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \\ C_D &= C_{A0} - C_A - C_B, \end{aligned} \quad (92)$$

где C_A , C_B , C_D — текущие концентрации веществ A , B и D ; C_{A0} — начальная концентрация вещества A ; k_1 и k_2 — константы скоростей первой и второй стадий процесса.

Точка максимума на кинетической кривой $C_B = f(t)$ характеризуется уравнениями:

$$\left(\frac{dC_B}{dt} \right)_{\max} = 0; \quad \frac{C_{B\max}}{C_{A\max}} = \frac{k_1}{k_2}; \quad t_{\max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}, \quad (93)$$

где t_{\max} — время, соответствующее максимальной концентрации вещества B.

Методы квазистационарных концентраций и квазиравновесного приближения

Для последовательных реакций в химической кинетике используют приближенные методы, позволяющие упростить системы дифференциальных уравнений. Основным методом является *метод квазистационарных (или стационарных) концентраций*, предложенный М.П. Боденштейном. В нем предполагается, что если концентрации промежуточных продуктов малы, их можно считать стационарными, т. е. не меняющимися в течение всего процесса. Приближение достаточно хорошо выполняется, если промежуточные продукты обладают высокой реакционной способностью ($k_2 \gg k_1$), что можно наблюдать в катализитических и цепных реакциях, а также в других процессах с участием активных промежуточных частиц (свободных атомов и радикалов). Важной особенностью данных процессов является то, что они быстро устанавливаются в системе режима, при котором разность скоростей образования и расходования промежуточных частиц становится малой по сравнению с самими скоростями. Этот режим называют *стационарным*, точнее, квазистационарным, так как концентрации участников процессов изменяются.

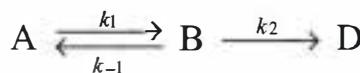
В квазистационарном режиме используется условие *стационарности*:

$$\frac{dC_R}{dt} = 0,$$

где C_R — концентрация промежуточных частиц.

В результате можно выразить концентрации промежуточных частиц через концентрации стабильных веществ, принимающих участие в данном процессе. Метод квазистационарных концентраций рассмотрим в примере 23 для реакции превращения параводорода.

Метод квазиравновесного приближения применяют, если одна из реакций является обратимой и равновесие быстро устанавливается и медленно нарушается. Рассмотрим кинетическую схему:



Поскольку равновесие на первой стадии устанавливается быстро и $k_2 \ll k_{-1}$, концентрацию промежуточного продукта B можно выразить через константу равновесия:

$$C_B = KC_A = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A. \quad (94)$$

Скорость реакции

$$r = \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A. \quad (95)$$

Таким образом, получаем уравнение реакции первого порядка.

Примеры решения задач

Пример 20. Для обратимого процесса $A \rightleftharpoons B$ константы скоростей прямой и обратной реакций равны $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,05 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Начальные концентрации веществ A и B составляют 0,04 моль/л. Определить концентрации C_A и C_B этих веществ через 0,2 с.

Решение. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x),$$

где x — количество прореагировавшего вещества A; a и b — начальные концентрации веществ A и B.

Решение этого уравнения имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$

где x_∞ — количество прореагировавшего вещества A к моменту равновесия:

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

При $t \rightarrow \infty$ наступает равновесие, которое характеризуют константой равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B\infty}}{C_{A\infty}} = \frac{b+x_\infty}{a-x_\infty}.$$

Вычисляем

$$x_\infty = \frac{0,4 \cdot 0,04 - 0,05 \cdot 0,04}{0,4 + 0,05} = 0,031 \text{ моль/л.}$$

Далее получаем:

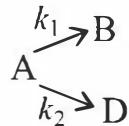
$$x = x_{\infty} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)\tau} \right] = 0,031 \left[1 - e^{-(0,4+0,05) \cdot 1,2} \right] = 0,0027 \text{ моль/л;}$$

$$C_A = 0,04 - 0,0027 = 0,0373 \text{ моль/л;}$$

$$C_B = 0,04 + 0,0027 = 0,0427 \text{ моль/л.}$$

Ответ: концентрации веществ через 0,2 с составляют: $C_A = 0,0373$ моль/л; $C_B = 0,0427$ моль/л.

Пример 21. В параллельных реакциях первого порядка:



выход вещества В равен 40 %, а время превращения А на 30 % равно 5 мин. Определить константы скорости реакций k_1 и k_2 , мин^{-1} .

Решение. Кинетическое уравнение для превращения вещества в параллельных реакциях первого порядка имеет вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}.$$

С учетом превращения вещества А на 30 % получаем уравнение:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-0,3a},$$

где a — начальная концентрация вещества А.

Вычисляем сумму констант скоростей

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{5} \ln 1,429 = 0,071 \text{ мин}^{-1}.$$

Выход вещества В равен 40 %, следовательно, выход вещества D — 60 %. Отношение этих выходов равно отношению конечных концентраций веществ В и D.

Следовательно, отношение соответствующих констант скоростей

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{40}{60} = 0,667.$$

Решаем полученные уравнения:

$$k_1 = 0,667k_2,$$

$$k_1 + k_2 = 0,071,$$

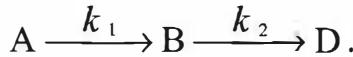
$$0,667k_2 + k_2 = 0,071;$$

$$k_2 = 0,043 \text{ мин}^{-1},$$

$$k_1 = 0,028 \text{ мин}^{-1}.$$

Ответ: $k_1 = 0,028 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,043 \text{ мин}^{-1}$.

Пример 22. В системе осуществляется последовательная реакция:



Начальная концентрация вещества А равна 1 моль/л, вещества В и D в начальный момент в системе отсутствуют. Константы скорости равны $k_1 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$. Вычислить: 1) время достижения максимальной концентрации вещества В; 2) максимальную концентрацию вещества В, $C_{B\max}$; 3) время достижения концентрации $C_A = 0,01$ моль/л.

Решение. Рассчитаем время t_{\max} , мин, которое будет соответствовать максимальной концентрации промежуточного вещества В:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} = \frac{-1,609 + 2,996}{0,15} = 9,2 \text{ мин.}$$

Определим концентрацию вещества А $C_{A\max}$, моль/л, через время t_{\max} :

$$C_{A\max} = C_A \cdot e^{-k_1 t_{\max}} = e^{-0,2 \cdot 9,2} = 0,16 \text{ моль/л.}$$

Максимальная концентрация промежуточного вещества

$$C_{B\max} = \frac{k_1}{k_2} C_{A\max} = \frac{0,2}{0,05} \cdot 0,16 = 0,64 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем время t_x , мин, за которое будет достигнута концентрация $C_A = 0,01$ моль/л:

$$0,01 = e^{-0,2t_x}; \quad t_x = -\frac{\ln 0,01}{0,2} \approx 23 \text{ мин.}$$

Ответ: 1) $t_{\max} = 9,2$ мин; 2) $C_{B\max} = 0,64$ моль/л; 3) $t_x = 23$ мин.

Пример 23. Реакция превращения пара-водорода в орто-водород протекает по следующему механизму (М-инертная частица):

- 1) $n\text{-H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$
- 2) $\text{H} + n\text{-H}_2 \rightarrow \text{H} + o\text{-H}_2$
- 3) $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow n\text{-H}_2 + \text{M}$

Пользуясь методом квазистационарных концентраций, получить выражение для скорости конверсии пара-водорода.

Решение. Из уравнения 2) следует, что скорость образования орто-водорода: $r = k_2 C_{\text{H}} C_{n\text{-H}_2}$.

Применим метод квазистационарных концентраций для активных атомов водорода:

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = 2k_1 C_{n\text{-H}_2} C_{\text{M}} - 2k_3 C_{\text{H}}^2 C_{\text{M}} \approx 0.$$

Из выражения следует, что $C_{\text{H}} = \sqrt{\frac{k_1 C_{n\text{-H}_2}}{k_3}}$.

Заметим, что в реакции 2) число атомов Н не изменяется, поэтому скорость изменения их концентрации определяется реакциями 1) и 3). Таким образом, получаем

$$r = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} C_{n\text{-H}_2}^{3/2}.$$

Ответ: $r = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} C_{n\text{-H}_2}^{3/2}$.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции являются сложными? Чем они отличаются от простых реакций?
2. Перечислите постулаты, которые используют при кинетическом описании сложных реакций.
3. Дайте определение и приведите примеры обратимых, параллельных и последовательных реакций
4. Представьте графически зависимости скоростей изменения концентраций реагентов от времени для последовательной реакции при $k_2 > k_1$ и при $k_2 < k_1$.
5. Сформулируйте принцип квазистационарных концентраций и принцип квазиравновесного приближения. Почему эти методы являются приближенными? Укажите границы их применения.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для обратимого процесса $A \rightleftharpoons B$ константы скоростей прямой и обратной реакций равны $k_1 = 0,01 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 0,15 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Начальные концентрации веществ A и B взяты равными 0,2 моль/л. Определить концентрации этих веществ через 8 с.
2. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ начальные концентрации веществ: $C_{A0} = 0,4 \text{ моль/л}$ и $C_{B0} = 0$. Через 10 мин после начала реакции $C_A = 0,15 \text{ моль/л}$ и $C_B = 0,25 \text{ моль/л}$. Определить концентрацию вещества A через 20 мин, если константа равновесия реакции составляет $K = 3$.
3. Константа равновесия обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ равна 10, а константа скорости прямой реакции составляет $0,2 \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации веществ A и B равны 0,3 моль/л и 0 моль/л соответственно. Определить время, за которое прореагирует 10 % вещества A.
4. Для обратимого процесса $A \rightleftharpoons B$ известно, что $k_1/k_2 = 0,575$, $(k_1 + k_2) = 5,13 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация вещества A равна 0,32 моль/л, а вещество B в начальный момент времени отсутствует. Определить концентрации веществ через 100 мин после начала реакции.

5. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ при 25°C концентрации исходного вещества A в различные моменты времени даны ниже. Равновесная концентрация вещества A составила $C_{A\infty} = 0,078 \text{ моль/л}$.

Рассчитать константы скоростей прямой k_1 и обратной реакций k_2 .

Начальная концентрация $C_{B0} = 0$.

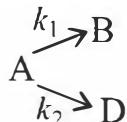
$t, \text{ ч.}$	0	71,8	215,8	333,3
$C_A, \text{ моль/л.}$	0,366	0,277	0,174	0,130

6. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ известны начальные концентрации веществ $C_{A0} = 18,23$ моль/л и $C_{B0} = 0$ моль/л, а также константа скорости прямой реакции $k_1 = 0,027 \text{ с}^{-1}$. Равновесная концентрация вещества A равна 4,95 моль/л. Определить значение константы скорости обратной реакции k_{-1} .

7. Константа скорости прямой реакции $A \rightleftharpoons B$ при некоторой температуре равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Константа равновесия равна 1,6. В начальный момент присутствует только вещество A. Определить время, за которое прореагирует 30 % вещества A.

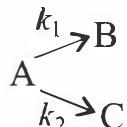
8. Константа равновесия обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ равна 1,4, а константа скорости прямой реакции составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Определить, какая доля начального количества вещества прореагирует за 40 мин, если в начальный момент в системе содержалось только вещество A.

9. В параллельных реакциях первого порядка



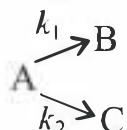
выход вещества B равен 53 %, а время превращения вещества A на 1/3 равно 40 с. Найти k_1 и k_2 .

10. Параллельные элементарные реакции



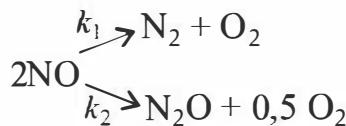
характеризуются следующими данными: скорости обеих реакций равны при концентрации вещества A, равной 0,2 моль/л, а при концентрации вещества A, равной 0,4 моль/л, скорость превращения A составляет 0,24 моль/(л·с). Определить значения констант скоростей k_1 и k_2 .

11. В параллельных элементарных реакциях



выход вещества В равен 63 %, а время полупревращения вещества А по приведенной схеме составляет 19 мин. Рассчитать значения констант скоростей k_1 и k_2 .

12. Для реакции



определить, сколько азота и оксида азота (I) образуется через 0,1 с при нагревании 4 моль/л окиси азота при 1 300 К, если константы скорости реакций равны:

$$k_1 = 25,7 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}; \quad k_2 = 18,2 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

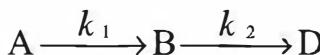
13. Последовательная реакция $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ характеризуется следующими данными: при достижении максимума концентрации вещества В отношение концентраций $C_{\text{A}}/C_{\text{B}} = 4:5$, а время превращения вещества А на 25 % составляет 85 с. Определить значения констант скоростей k_1 и k_2 .

14. При протекании последовательной реакции



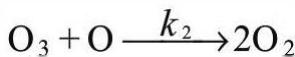
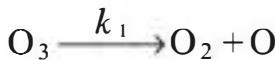
максимальная концентрация вещества В равна 0,77 $[\text{A}]_0$, она достигается через 170 мин после начала реакции. Рассчитать k_1 и k_2 .

15. Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме:



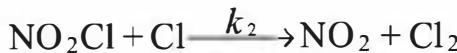
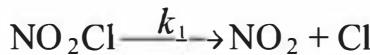
При 298 К $k_1 = 0,1 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$; начальная концентрация исходного вещества $C_{\text{A}0} = 0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить: 1) координаты максимума кривой $C_{\text{B}} = f(t)$; 2) время достижения концентрации $C_{\text{A}} = 0,001 \text{ моль/л}$ (продолжительность реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$); 3) концентрации C_{B} и C_{D} в момент окончания реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$.

16. Термическое разложение озона описывается уравнениями:



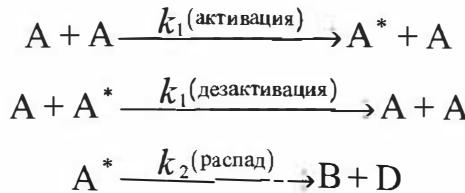
Используя метод квазистационарных концентраций, получить выражение для скорости разложения озона, включающее константы k_1 , k_{-1} , k_2 и концентрации кислорода и озона.

17. Для реакции $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 0,5 \text{Cl}_2$ предложен следующий механизм:



Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости разложения NO_2Cl .

18. В одной из теорий мономолекулярных реакций был предложен следующий механизм активации молекул (схема Линдемана):



Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости мономолекулярной реакции и определить порядок реакции при больших и малых концентрациях А.

19. Предположим, что гомогенный пиролиз метана (М-инертная молекула) протекает по схеме:

- 1) $\text{CH}_4 + \text{M} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3^* + \text{H} + \text{M}$
- 2) $\text{CH}_4 + \text{CH}_3^* \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$
- 3) $\text{CH}_4 + \text{H} \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3^* + \text{H}_2$
- 4) $\text{H} + \text{CH}_3^* + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_4 + \text{M}$

Вывести уравнение для скорости образования C_2H_6 на основе приведенного механизма, используя метод квазистационарных концентраций. Концентрации CH_3^* и H очень малы, поэтому стационарны и не должны входить в уравнение.

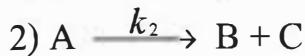
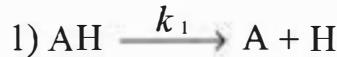
20. Химическая реакция $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 0,5\text{O}_2$ протекает по следующему механизму (М-инертная частица):

- 1) $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \xrightarrow{k_1} \text{N}_2\text{O}^* + \text{M}$
- 2) $\text{N}_2\text{O}^* \xrightarrow{k_2} \text{N}_2 + \text{O}$



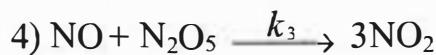
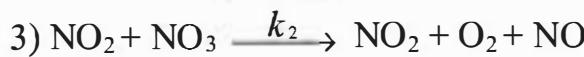
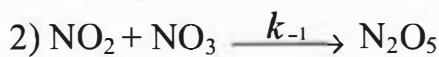
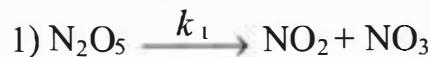
Считая концентрации N_2O^* и O стационарными, получить выражение для скорости разложения N_2O .

21. Дана схема цепной реакции:

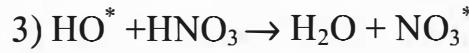
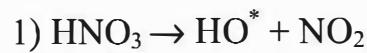


Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости образования продукта реакции P .

22. Вывести уравнение для скорости разложения оксида азота (N_2O_5) по суммарному уравнению $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \rightarrow 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ при следующем механизме реакции, если NO_3 и NO активные промежуточные частицы:

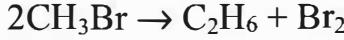


23. Предложен следующий механизм разложения азотной кислоты:



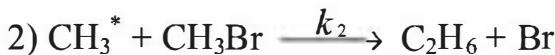
Вывести выражение для скорости разложения азотной кислоты, предполагая, что концентрация HO^* стационарна.

24. Реакция разложения бромметана:



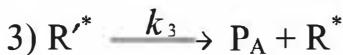
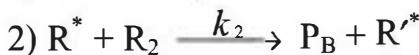
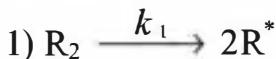
может протекать по следующему механизму:





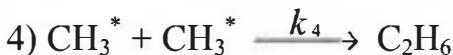
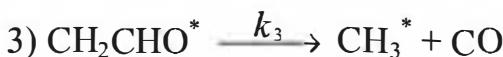
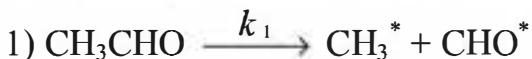
Используя метод квазистационарных концентраций, вывести уравнение для скорости образования этана.

25. Термическое разложение углеводорода R_2 протекает по следующему механизму:



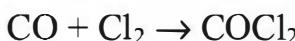
Здесь R_2 , P_A , P_B — устойчивые углеводороды, R^* и R'^* — радикалы. Найти зависимость скорости разложения R_2 от концентрации R_2 .

26. Дана следующая схема разложения ацетальдегида:



Используя метод квазистационарных концентраций, вывести выражение для скорости образования метана и скорости расходования ацетальдегида.

27. Предполагают, что реакция образования фосгена

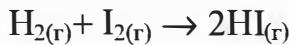


может протекать по следующему механизму:

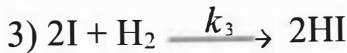
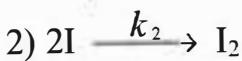
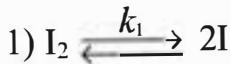


Используя метод квазистационарных концентраций, получить уравнение для скорости образования фосгена.

28. Для реакции синтеза йодоводорода из простых веществ

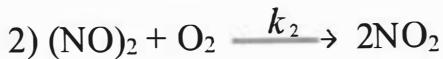
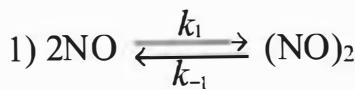


предложен следующий механизм:



Используя квазиравновесное приближение, вывести уравнение для скорости образования продукта реакции HI.

29. Для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ предложен следующий механизм:



Вывести уравнение для скорости образования NO_2 , предполагая, что первая стадия реакции быстрая, вторая — медленная.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция — самопроизвольный процесс изменения концентрации одного из компонентов гетерогенной системы в поверхностном слое на межфазной поверхности. Адсорбция имеет большое практическое значение, так как на этом явлении основана очистка промышленных газов и жидкостей [5, 13].

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, адсорбируемое вещество — *адсорбатом*.

Переход вещества из газовой или жидкой среды в адсорбированное состояние связан с потерей, по меньшей мере, одной степени свободы, что ведет к уменьшению энтропии в системе, т. е. $\Delta S < 0$.

Для количественного описания адсорбции применяют две величины. *Абсолютная адсорбция* A — число моль или грамм адсорбата на единицу площади или единицу массы адсорбента. Она равна концентрации адсорбата в поверхностном слое C^b , умноженной на толщину слоя h :

$$A = C^b h.$$

Избыточная, или гиббсовская адсорбция α — избыток числа моль или грамм адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента. Избыточная адсорбция показывает, насколько увеличилась концентрация адсорбата в поверхностном слое в результате адсорбции:

$$\alpha = A - Ch,$$

где C — равновесная концентрация в объеме.

Если концентрация адсорбата на поверхности намного превышает его концентрацию в объеме, т. е. $C^b \gg C$, то $A = \alpha$.

Адсорбция — обратимый процесс. Одновременно с адсорбцией протекает обратный процесс — десорбция, т. е. отрыв адсорби-

рованных молекул, обладающих повышенной энергией, от поверхности. При постоянной температуре устанавливается равновесие, которое в зависимости от внешних условий может смещаться в ту или иную сторону: адсорбция \rightleftharpoons десорбция.

Важнейшей характеристикой адсорбции является изотерма адсорбции, представляющая зависимость количества адсорбированного вещества при постоянной температуре от равновесного давления или концентрации $a = f(C)$.

Для мономолекулярной локализованной адсорбции на однородной поверхности используют уравнение изотермы Ленгмюра:

$$a = a_0 \frac{KC}{1 + KC}, \quad (96)$$

где a_0 — предельное количество адсорбированного вещества при данной температуре (емкость монослоя); K — константа адсорбционного равновесия.

Константу адсорбционного равновесия вычисляют следующим образом:

$$K = k_a/k_d,$$

где k_a и k_d — константы скоростей адсорбции и десорбции.

Для адсорбции газов уравнение Ленгмюра (96) имеет вид:

$$a = a_0 \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (97)$$

где p — равновесное парциальное давление.

Разделив левую и правую части уравнения (95) на a_0 , получим:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (98)$$

Величина $\theta = a/a_0$ называется *степенью заполнения поверхности*.

Так как при $p \rightarrow 0$ произведение $Kp \ll 1$, начальный линейный участок изотермы адсорбции описывают уравнением, которое называется изотермой Генри:

$$a = K_\Gamma p, \quad (99)$$

где K_Γ — константа Генри.

Предполагая возможность идеального покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным слоем вещества, по значениям площади сечения молекул адсорбата S_0 можно рассчитать величину предельной адсорбции a_0 при данной температуре:

$$a_0 = \frac{1}{S_0 N_A}, \quad (100)$$

а также площадь удельной поверхности адсорбента S по уравнению:

$$S = S_0 a_0 N_A. \quad (101)$$

где N_A — число Авогадро.

Константу адсорбционного равновесия K и величину a_0 удобно определять графическим методом по уравнению изотермы Ленгмюра, приведенному к линеаризованному виду:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_0 K} + \frac{1}{a_0} C. \quad (102)$$

В координатах $(C/a — C)$ уравнение (102) представляет собой прямую, котангенс угла наклона которой равен a_0 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/Ka_0$.

Если известен объем адсорбированного газа V , для определения констант используется уравнение:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_0} + \frac{K}{V_0 P}, \quad (103)$$

где V_0 — объем адсорбированного газа, полностью покрывающего поверхность 1 г адсорбента (объемы газа приведены к нормальным условиям).

Тогда площадь поверхности 1 г адсорбента рассчитывают по уравнению:

$$S = \frac{V_0}{22,414} S_0 N_A, \quad (104)$$

где S_0 — площадь, занимаемая на поверхности одной молекулой адсорбата; N_A — число Авогадро.

Для средних заполнений поверхности, если поверхность энергетически неоднородна, используют эмпирические уравнения изотермы Фрейндлиха.

Для адсорбции из растворов

$$a = AC^n, \quad (105)$$

для адсорбции из газовой фазы

$$a = AP^n,$$

где A и n — константы.

Для определения констант проводят линеаризацию уравнения, логарифмируя уравнение Фрейндлиха: $\lg a = \lg A + n \lg C$.

Зависимость $(\lg a - \lg C)$ характеризуется прямой линией, тангенс угла наклона которой равен n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, составляет $\lg A$.

Адсорбция на границе раствор-газ, приводящая к изменению межфазного натяжения жидкости σ , описывается фундаментальным уравнением Гиббса:

$$a = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (106)$$

где C — равновесная концентрация адсорбата в объеме; σ — поверхностное натяжение.

Это уравнение справедливо для всех видов адсорбции.

Вещества, снижающие в результате адсорбции межфазное натяжение, называются *поверхностно-активными* (ПАВ). Вещества, межфазное натяжение растворов которых по отношению к растворителю увеличивается, называются *поверхностно-инактивными* (ПИВ). Существуют также вещества, растворение которых не приводит к изменению межфазного натяжения, — *поверхностно-неактивные вещества* (ПНВ).

Способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз снижать межфазное натяжение называют *поверхностной активностью*. Поверхностную активность g , измеряемую в $\text{Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{-1}$, определяют из уравнения Гиббса:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = RT \left(\frac{a}{C}\right)_{C \rightarrow 0}. \quad (107)$$

В случае адсорбции ПАВ $g > 0$ и $d\sigma/dC < 0$.

Поверхностную активность определяют путем построения касательной к изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ в точке ее пересечения с осью ординат, где σ_0 — поверхностное натяже-

ние растворителя. Тогда поверхностная активность равна тангенсу угла наклона касательной.

Снижение межфазного натяжения $\Delta\sigma$ в результате адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость–газ можно определить по уравнению Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = A \ln(1 + BC), \quad (108)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение воды; σ — поверхностное натяжение раствора; A и B — эмпирические коэффициенты; C — концентрация ПАВ.

Для многослойной адсорбции изотерму описывают уравнением С. Брунауэра, П. Эммета, Э. Теллера (уравнением БЭТ) или уравнением Арановича.

Уравнение БЭТ

$$a = a_0 \frac{CP/P_S}{(1 - P/P_S)[1 + (C - 1)P/P_S]}, \quad (109)$$

Уравнение Арановича

$$a = a_0 \frac{CP/P_S}{(1 - P/P_S)^{1/2}(1 + CP/P_S)}, \quad (110)$$

где a_0 — число моль вещества, адсорбированного 1 г адсорбента при мономолекулярном покрытии поверхности; C — отношение константы адсорбционного равновесия к константе конденсации; P — равновесное давление адсорбированного газа при данной температуре; P_S — давление насыщенного пара;

Авторы рассматривают процесс адсорбции как образование на адсорбенте молекулярных слоев. Таким образом, каждая молекула, адсорбированная в первом слое, может стать активным центром для адсорбции и образования последующих слоев. Изотерма адсорбции в этом случае имеет S-образную форму. Такая форма изотермы характерна для адсорбции паров.

Для того, чтобы применить уравнения (109) и (110) для расчетов, необходимо определить константы a_0 и C , проведя линеаризацию уравнений. В результате простых преобразований уравнения (109) и (110) принимают следующий вид:

Уравнение БЭТ

$$\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)} = \frac{1}{a_0 C} + \frac{C-1}{a_0 C} \frac{P}{P_S}. \quad (111)$$

Уравнение Арановича

$$\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)^{1/2}} = \frac{1}{a_0 C} + \frac{1}{a_0} \frac{P}{P_S}. \quad (112)$$

Используя, например, уравнение (111), строят график прямолинейной зависимости с углом наклона β в координатах:

$\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)} = f(P/P_S)$. Тогда после экстраполяции прямой к

$P/P_S = 0$ и расчета $\tan \beta$ получим: $\tan \beta = \frac{C-1}{a_0 C}$. Отрезок b , отсекаемый

прямой на оси ординат, равен $b = \frac{1}{a_0 C}$. Решая совместно по-

следние два уравнения, определяют значения двух констант в уравнении БЭТ.

Если известен объем адсорбированного газа V , для определения констант используют уравнение:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_0 C} + \frac{(C-1)P}{V_0 C P_s}, \quad (113)$$

где V — объем адсорбированного газа; V_0 — объем адсорбированного газа при условии, что вся поверхность покрыта сплошным мономолекулярным слоем; P — равновесное давление адсорбированного газа; P_s — давление насыщенного пара; C — константа при данной температуре.

Константа a_0 может быть определена по выражению:

$$a_0 = \frac{S}{W}, \quad (114)$$

где S — удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$; W — площадь, занимаемая 1 моль вещества на поверхности адсорбента.

Если определены константы a_0 и C , теория БЭТ позволяет точно оценить величину поверхности. Для определения удельной поверхности обычно применяют изотермы адсорбции паров простых веществ (N_2 , Ar , Kr) при низких температурах.

Теория БЭТ применима не только для моно- и полимолекулярной адсорбции из газовой фазы на твердом адсорбенте, но и для адсорбции из растворов на твердой поверхности.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте определение абсолютной и избыточной адсорбции.
2. Что представляет собой изотерма адсорбции? Для каких случаев применимы уравнения изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха?
3. Почему адсорбционное уравнение Гиббса имеет универсальный характер и не зависит от индивидуальности контактирующих фаз?
4. Как определить константы уравнения Фрейндлиха, если получены экспериментальные данные по адсорбции в некотором интервале концентраций?
5. Сформулируйте основные положения теории Ленгмюра. Дайте определения емкости монослоя и степени заполнения поверхности.
6. Рассмотрите теорию полимолекулярной адсорбции БЭТ. Какие процессы подчиняются уравнению изотермы адсорбции БЭТ?

Примеры решения задач

Пример 24. При $T = 298$ К поверхностное натяжение (σ_0) воды равно $72,75$ мДж/м², а для $0,05$ М раствора уксусной кислоты — $71,2$ мДж/м². Рассчитать величину адсорбции a , моль/м², уксусной кислоты на поверхности раствора.

Решение. Воспользуемся уравнением Гиббса:

$$a = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}.$$

Заменим производную $d\sigma/dC$ отношением $\Delta\sigma/\Delta C$, так как по условию даны только два значения поверхностного натяжения. Тогда поверхностная активность

$$g = -(\Delta\sigma/\Delta C) = -(71,2 - 72,75) \cdot 10^{-3} / 0,05 \cdot 10^3 = \\ = 31 \cdot 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль.}$$

После подстановки в уравнение Гиббса получим:

$$a = 0,05 \cdot 10^{-3} \cdot 31 \cdot 10^{-6} / 8,314 \cdot 298 = 0,626 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ: $a = 0,626 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

Пример 25. По результатам исследования (данные которого представлены ниже) адсорбции пропана на активированном угле, проведенного при 20 °C, составить уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и определить удельную поверхность угля $S_{уд}$, м²/кг. Площадь сечения молекул пропана принять равной $1,86 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

p (C ₃ H ₈), Торр...	1,0	10,0	50,0	100	400	700
a , моль/кг.....	0,086	0,673	1,705	2,045	2,568	2,617

Решение. Воспользуемся линейной формой уравнения Ленгмюра в виде

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_0 K} + \frac{1}{a_0} p$$

и преобразуем данные

p , Торр	1,0	10,0	50,0	100	400	700
p/a , $\frac{\text{Торр} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$...	11,628	14,859	29,326	48,900	155,763	267,482

Данные, приведенные выше, представим в виде графика $p/a = f(p)$, угловой коэффициент которого равен $1/a_0$, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определим величину $\frac{1}{K a_0}$. Получим следующие результаты:

$$a_0 = 2,74 \text{ моль/кг}, \quad K = 0,033.$$

Более точные значения параметров a_0 , моль/кг, и K можно получить при статистической обработке данных, например, методом наименьших квадратов.

Вычислим удельную поверхность:

$$S_{уд} = a_0 S_0 N_A; \quad S_{уд} = 2,74 \cdot 1,86 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 30,7 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Ответ: уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра
 $a = 2,74 \frac{0,033P}{1 + 0,033P}; S_{уд} = 30,7 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}.$

Задачи для самостоятельного решения

1. При исследовании адсорбции азота на 1 г активированного угля при 273 К получены следующие данные (объем адсорбированного газа пересчитан к нормальным условиям):

p , Торр.....	4,5	9,2	18,6	40,2
V , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	1,12	2,22	4,22	8,02

Определить, описываются ли эти данные уравнением изотермы Ленгмюра, и рассчитать площадь поверхности адсорбента, если в плотном монослое молекула азота занимает площадь $0,162 \text{ нм}^2$.

2. Вычислить площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует при нормальных условиях 83 г азота, если эффективная площадь, занимаемая молекулой азота, равна $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

3. При изучении адсорбции уксусной кислоты на угле при 25°C были получены следующие данные:

C , ммоль/см ³	0,018	0,031	0,062	0,126
a , ммоль/г.....	0,467	0,624	0,801	1,11

Используя графический метод, рассчитать константы в уравнениях изотерм адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра и определить, какому уравнению подчиняются экспериментальные данные.

4. По уравнению Фрейндлиха вычислить равновесную концентрацию уксусной кислоты, если 1 г угля адсорбирует 3,76 ммоль CH_3COOH , а константы уравнения составляют $A = 2,82$, $n = 2,44$.

5. При изучении адсорбции ацетона древесным активированным углем при 20°C были получены следующие данные:

C , ммоль/л	2,34	14,65	88,62	177,69	268,97
a , ммоль/г	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Графическим методом рассчитать константы в уравнении Фрейндлиха и определить количество ацетона, адсорбируемое 1 г угля при равновесной концентрации ацетона 125 ммоль/л.

6. Графическим методом рассчитать константы в уравнениях изотерм адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, используя данные

для адсорбции при 231 К углекислого газа на угле. Какое уравнение лучше описывает экспериментальные данные?

$p (\text{CO}_2) \cdot 10^{-3}$, Па	1,00	4,48	10,00	14,40	25,00	45,20
$a \cdot 10^2$, моль/кг	3,23	6,67	9,62	11,72	14,50	17,70

7. По приведенным данным по адсорбции CO_2 на угле марки С при -42 $^{\circ}\text{C}$ определить константы в уравнениях Фрейндлиха и Ленгмюра. Сделать вывод о применимости уравнений для описания процесса.

$p (\text{CO}_2)$, Торр	10,0	50,0	100	200	300	400
a , моль/кг	0,659	1,341	1,545	2,000	2,341	2,591

8. Удельная поверхность активированного угля равна $400 \text{ m}^2/\text{г}$. Плотность метилового спирта равна $0,7958 \text{ г}/\text{см}^3$ при 25 $^{\circ}\text{C}$. Определить максимальное количество метилового спирта, которое может быть адсорбировано 1 г угля при 25 $^{\circ}\text{C}$, если принять, что спирт адсорбируется мономолекулярным слоем.

9. По приведенным результатам адсорбции амилового спирта на активном угле марки СКТ при 20 $^{\circ}\text{C}$ составить уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и рассчитать удельную поверхность угля. Площадь поперечного сечения молекул амилового спирта принять равной $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

C , моль/м ³	0,94	1,83	3,10	5,60	11,05
a , моль/кг	0,61	1,21	1,76	2,65	3,96

В задачах 10–13 по приведенным данным: а) построить изотерму адсорбции; б) проверить применимость уравнения Ленгмюра; в) если изотерма не соответствует уравнению Ленгмюра, определить параметры уравнения Фрейндлиха и составить уравнение.

10. Адсорбция H_2S на цеолите CaX при 25 $^{\circ}\text{C}$:

$p (\text{H}_2\text{S})$, Торр ...	4	6	16	24	50	78	120	154	238
a , моль/кг	0,735	0,882	1,412	1,559	1,941	2,118	2,294	2,471	2,588

11. Адсорбция H_2S на цеолите NaA при 25 $^{\circ}\text{C}$:

$p (\text{H}_2\text{S})$, Торр ...	6	14	26	50	76	102	152	182	224
a , моль/кг	2,294	2,941	3,235	3,529	3,765	3,882	4,059	4,176	4,298

12. Адсорбция H_2S на цеолите CaA при 25°C :

p (H_2S), Торр ...	4	6	12	24	50	76	102	152	224
α , моль/кг	1,588	2,824	3,294	3,765	4,176	4,353	4,471	4,647	4,706

13. Адсорбция H_2S на цеолите NaX при 25°C :

p (H_2S), Торр ...	6	14	24	50	78	120	154	182	234
α , моль/кг	2,824	3,824	4,118	4,471	4,706	4,882	5,000	5,059	5,235

В задачах **14–20** по приведенным данным (табл. 3) по измерению поверхностного натяжения вычислить количество адсорбированного вещества a , моль/м².

Таблица 3

Номер задачи	Вещество	σ раствора, мДж/м ²	Концентрация, моль/л	$\sigma(\text{H}_2\text{O})$, мДж/м ²	T , К
14	CH ₃ -CH ₂ -COOH пропионовая кислота	55,6	0,5	71,96	298
15	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH валерьяновая кислота	52,1	0,5	75,62	273
16	CH ₃ COOH уксусная кислота	71,2	0,05	72,75	293
17	CH ₃ -CH ₂ -COOH пропионовая кислота	67,7	0,05	72,75	293
18	NaCl	78,4	1,3	73,6	288
19	NaCl	76,9	2,34	73,6	288
20	CH ₃ COOH уксусная кислота	70,9	0,125	73,6	288

В задачах **21–25** по приведенным результатам по адсорбции газов на активированном угле (табл. 4) вычислить постоянные в уравнении Лэнгмюра для газовой адсорбции.

Таблица 4

Номер задачи	Газ	p , Па	Количество адсорбированного газа, моль/г	T , К
21	Ar	$31,9 \cdot 10^3$ $130,5 \cdot 10^3$ $290 \cdot 10^3$	5 15,4 24	194,7
22	Kr	$1,35 \cdot 10^4$ $2,63 \cdot 10^4$ $3,93 \cdot 10^4$	0,15 0,27 0,38	273
23	CO	$6,63 \cdot 10^4$ $7,94 \cdot 10^4$ $9,25 \cdot 10^4$	0,55 0,62 0,68	273
24	CO ₂	$4,8 \cdot 10^{-1}$ $11,9 \cdot 10^{-1}$ $20,6 \cdot 10^{-1}$	0,122 0,195 0,255	298
25	N ₂	$2,8 \cdot 10^{-1}$ $6,1 \cdot 10^{-1}$ $17,3 \cdot 10^{-1}$	0,65 0,75 0,85	293

В задачах 26–28 построить изотерму поверхностного натяжения ПАВ, используя данные по измерению поверхностного натяжения водных растворов ПАВ при указанной температуре (табл. 5), если известно, что поверхностное натяжение воды при 293 К равно 72,75 м Дж/м², а при 298 К составляет 71,96 м Дж/м². Определить графически величину адсорбции ПАВ при указанной концентрации C_x .

Таблица 5

Номер задачи	Вещество	$C_{\text{ПАВ}}$, ммоль/л	$\sigma_{\text{ж-г}}$, м Дж/м ²	C_x , ммоль/л	T , К
26	Додецилсульфат натрия	2,16 3,96 6,6 8,3 9,3 9,8 10,2 11,2	62 54 47 43 42 41 41 41	5,0	293

Окончание табл. 5

Номер задачи	Вещество	$C_{\text{ПАВ}}$, моль/л	$\sigma_{\text{ж-г}}$, мДж/м ²	C_{x} , моль/л	$T, \text{К}$
27	Уксусноэтиловый эфир	7,8 15,6 31,2 62,5 125 250 500	69,6 68 65,8 61,5 56,2 49,7 41,5	20,0	298
28	Уксусноэтиловый эфир	5,3 7,4 19,5 30,2 60,7 120,8;	63 62,2 60,1 54,2 48,5 40,3	50,0	293

В задачах 29–34 определить поверхностную активность ПАВ по указанным данным (табл. 6).

Таблица 6

Номер задачи	Вещество	σ , мДж/м ²	$\sigma(\text{H}_2\text{O})$, мДж/м ²	$T, \text{К}$	$C_{\text{ПАВ}}$, моль/л
29	$\text{CH}_3\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$ уксусноэтиловый эфир	68	71,96	298	15,6
30	CH_3COOH уксусная кислота	71,2	72,75	293	0,05
31	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ пропионовая кислота	67,7	72,75	293	0,05
32	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ пропионовая кислота	55,6	71,96	298	0,5
33	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ валерьяновая кислота	52,1	75,62	273	0,5
34	CH_3COOH уксусная кислота	71,2	72,75	293	0,125

В задачах 35–38 определить площадь, занимаемую молекулой вещества (табл. 7) в насыщенном адсорбционном слое активированного угля, если удельная поверхность активированного угля равна $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и известна величина предельной адсорбции a_0 при 298 К.

Таблица 7

Номер задачи	Вещество	a_0
35	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ пропанол	$5,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$
36	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ изомасляная кислота	$5,4 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$
37	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ анилин	$6,01 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$
38	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ пентанол	$5,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$

39. По приведенным значениям поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ построить изотерму адсорбции Гиббса.

$C_{\text{ПАВ}}, \text{ моль/г} \dots \dots \dots$	2,16	3,96	6,6	8,3	9,3	9,8	10,2	11,2
$\sigma, \text{ мДж/м}^2 \dots \dots \dots$	62	54	47	43	42	41	41	41

Определить поверхностную активность ПАВ, если поверхностное натяжение воды σ_0 равно $72,75 \text{ мДж/м}^2$.

40. При адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом сорбенте при 298 К получены следующие данные:

$P/P_s \dots \dots \dots$	0,01	0,07	0,25	0,44	0,64	0,9
$a, \text{ моль/кг} \dots \dots \dots$	0,7	1,00	1,28	1,55	1,85	2,66

Построить изотерму адсорбции. Рассчитать константы в уравнении БЭТ, используя графический метод.

41. При адсорбции паров бензола на активированном угле при $T = 298 \text{ К}$ получены следующие данные:

$p/p_s \dots \dots \dots$	0,01	0,07	0,25	0,44	0,64	0,9
$\frac{p/p_s}{V(p_s - p)} \dots \dots \dots$	0,19	0,23	0,35	0,42	0,5	0,6

Плотность бензола равна $0,878 \text{ г/л}$, а площадь, занимаемая одной молекулой бензола в плотном монослое, составляет

$30,3 \cdot 10^{-20}$ см². Рассчитать удельную поверхность активированного угля.

42. Используя данные по адсорбции криптона на платиновом катализаторе при 77,5 К, рассчитать постоянные в уравнении БЭТ и удельную поверхность катализатора. Площадь, занимаемая одной молекулой криптона, равна $19,2 \cdot 10^{-20}$ м², плотность криптона равна 3,739 г/л, давление насыщенного пара криптона $p_s = 2,57$ мм рт. ст. = = 342,65 Па.

p , мм рт. ст..... 0,149 0,200 0,308 0,491

Объем адсорбированного газа

на 1 г катализатора, см³/г 0,2763 0,3040 0,3524 0,4098

Литература

1. Буданов В.В., Ломова Т.Н., Рыбкин В.В. Химическая кинетика. СПб.: Изд-во «Лань», 2014. 288 с.
2. Гончаренко Е.Е., Бадаев Ф.З., Авсиныева Н.К. Устойчивость и коагуляция лиофобных золей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. 48 с.
3. Гончаренко Е.Е., Бадаев Ф.З., Голубев А.М. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. 48 с.
4. Гончаренко Е.Е., Бадаев Ф.З., Голубев А.М., Горячева В.Н. Изучение взаимной растворимости жидкостей в двухкомпонентной системе. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. 24 с.
5. Гончаренко Е.Е., Елисеева Н.М. Адсорбция органических кислот. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 23 с.
6. Горицков В.И., Кузнецова И.А. Основы физической химии. М.: БИНОМ, 2006. 407 с.
7. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория и задачи. М.: Изд-во «Экзамен», 2005. 464 с.
8. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия: в 2 т. М.: Высш. шк., 2004. Т. 1. 512 с.
9. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия: в 2 т. М.: Высш. шк., 2004. Т. 2. 319 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1974. 240 с.
11. Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н. и др. Задачи по химической термодинамике. М.: Химия; КолосС, 2004. 120 с.
12. Фадеев Г.Н., Березина С.Л., Голубев А.М., Пучков Ю.А. Термодинамические характеристики ионов в растворах электролитов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. 21 с.
13. Ягодовский В.Д. Адсорбция. М.: Изд-во БИНОМ, 2015. 216 с.

Содержание

Предисловие	3
МЕТОДЫ РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ ПРИ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.....	5
Расчет стандартного теплового эффекта химической реакции по уравнению Кирхгофа	5
Приближенный расчет стандартного теплового эффекта $\Delta_r H_T^0$ по уравнению Кирхгофа с использованием стандартных теплоемкостей веществ.....	8
Расчет стандартного теплового эффекта $\Delta_r H_T^0$ с использованием высокотемпературных составляющих веществ $[H_T^0 - H_0^0]$ и их стандартных энталпий образования $\Delta_f H_0^0$ при 0 К.....	8
Расчет стандартного изменения энтропии $\Delta_r S_T^0$ в результате реакции при данной температуре.....	9
Расчет изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ и стандартной константы равновесия K^0 при данной температуре по уравнению Гиббса — Гельмгольца	10
Расчет изменения энергии Гиббса и стандартной константы равновесия K^0 с помощью функций приведенных энергий Гиббса	12
Контрольные вопросы.....	13
Примеры решения задач	13
Задачи для самостоятельного решения	17
ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ.....	20
Условия фазового равновесия	20
Равновесие в однокомпонентной системе. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	20
Контрольные вопросы.....	22
Примеры решения задач	23
Задачи для самостоятельного решения	24

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ	27
Парциальные молярные величины	27
Термодинамические свойства идеальных растворов	28
Реальные растворы. Химический потенциал. Активность.	
Коэффициент активности	31
Контрольные вопросы.....	34
Примеры решения задач	34
Задачи для самостоятельного решения	36
Термодинамика растворов электролитов	42
Контрольные вопросы.....	46
Примеры решения задач	47
Задачи для самостоятельного решения	50
Распределение вещества между двумя жидкими фазами.	
Закон распределения. Экстракция	54
Контрольные вопросы.....	55
Примеры решения задач	56
Задачи для самостоятельного решения	57
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	61
Методы квазистационарных концентраций и квазивновесного приближения.....	64
Примеры решения задач	65
Контрольные вопросы.....	69
Задачи для самостоятельного решения	69
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ	76
Контрольные вопросы.....	82
Примеры решения задач	82
Задачи для самостоятельного решения	84
Литература.....	91

Учебное издание

**Гончаренко Евгения Евгеньевна
Березина Светлана Львовна
Юрасова Ирина Игоревна**

**Теоретические закономерности
физико-химических процессов**

Редактор *Д.С. Пирогова*
Художник *Я.М. Ильина*
Корректор *О.В. Новикова*
Компьютерная верстка *Н.Ф. Бердакцевой*

Оригинал-макет подготовлен
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В оформлении использованы шрифты
Студии Артемия Лебедева.

Подписано в печать 03.03.2017. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 5,875. Изд. № 014-2015.
Тираж 300 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com