

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное агентство по образованию

Южно-Уральский государственный университет

Кафедра физической химии

Н.В. Германюк, Ю.С. Кузнецов, Б.И. Леонович, А.А. Лыкасов

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Сборник упражнений и задач

(Для самостоятельной работы)

Челябинск

2005

УДК 541.1 (075.8)

Термодинамика растворов: Сборник упражнений и задач. (Для самостоятельной работы) / Н.В. Германюк, Ю.С. Кузнецов, Б.И. Леонович, А.А. Лыкасов. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2005. – 88 с.

В технологических процессах, связанных с получением и использованием любых материалов, приходится иметь дело с газовыми смесями, жидкими и твердыми растворами. В учебном пособии приведены примеры расчетов важнейших свойств растворов в зависимости от их состава, а также некоторых фазовых равновесий с участием растворов. Перед подробными решениями встречающихся практических задач кратко изложены основные закономерности термодинамики растворов. Характер рассматриваемых в пособии задач делает его полезным студентам широкого круга специальностей.

Как правило, все необходимые для решения задач данные приводятся в тексте пособия. Информация о некоторых свойствах веществ может быть взята из справочника, приведенного в списке рекомендуемой литературы.

Учебное пособие рекомендуется для самостоятельной работы студентов.

Ил. 10, табл. 13, список лит. – 7 назв.

Одобрено учебно-методической комиссией физико-металлургического факультета.

Рецензенты: Ю.А. Агеев, И.С. Невьянцев

© Издательство ЮУрГУ, 2005.

1. Растворы и способы выражения их концентрации

Растворами называются гомогенные (однородные) системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. В зависимости от агрегатного состояния различают газовые, жидкие и твердые растворы. Газовые растворы, чаще называемые газовыми смесями, как правило, характеризуются любым соотношением компонентов (неограниченная растворимость) и подчиняются законам идеальных газов, если давление и температура не очень велики. При повышении давления законы идеальных газов становятся ошибочными, а при очень высоких давлениях (тысячи атмосфер) может наблюдаться даже ограниченная растворимость газов. Жидкие и твердые растворы могут характеризоваться неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов. В случае ограниченной растворимости растворы могут быть ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы.

Термодинамические свойства растворов и составляющих его компонентов зависят от температуры, давления и концентрации. Концентрация раствора определяется относительным содержанием компонентов. В зависимости от того, к какой величине относится количество компонента (оно в свою очередь может быть определено по-разному), существуют различные способы определения концентрации раствора (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Способы выражения состава растворов

Название	Обозначение	Математическое выражение	Размерность
Массовая доля	w_i	$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_i}{\sum m_i}$	—
Молярная доля	x_i	$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	—
Молярная концентрация	c_i	$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_i}{M_i \cdot V_{\text{р-ра}}}$	Моль/л; кмоль/м ³
Молярная концентрация эквивалентов	$c_{\text{эк}, i}$	$c_{\text{эк}, i} = \frac{n_{\text{эк}, i}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_i}{M_{\text{эк}, i} \cdot V_{\text{р-ра}}};$ $M_{\text{эк}, i} = \frac{M_i}{z}$	Моль/л; кмоль/м ³
Моляльность	$c_{m, i}$	$c_{m, i} = \frac{n_i}{m_1} = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i m_1}$	Моль/кг

Примечания: i – символ компонента раствора; $i=1$ – символ растворителя; m_1 – масса растворителя, г; z – эквивалентное число, определяемое в кислотно-основных реакциях по числу замещенных ионов водорода (для кислоты) и по числу замещенных гидроксид-ионов (для основания).

1.1. Молярная доля, молярный процент

Свойства растворов при заданных давлении и температуре определяются взаимодействием составляющих его частиц, поэтому самым естественным способом определения концентрации является молярная доля компонента – отношение числа молей компонента к общему числу молей веществ, составляющих раствор. Молярная доля любого компонента

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, k. \quad (1.1)$$

Здесь i – индекс (номер) компонента раствора; k – число компонентов раствора. Возможные значения молярной доли компонента при неограниченной растворимости от $x_i = 0$ (i -го компонента в растворе нет) до $x_i = 1$ (чистое i -е вещество). Молярная доля, умноженная на 100, называется молярным процентом

$$X_i = x_i \cdot 100 = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \%. \quad (1.2)$$

Сумма молярных долей (мол.%) всех компонентов раствора равняется 1 (100%)

$$\sum x_i = 1, \quad \sum X_i = 100. \quad (1.3)$$

Хотя для растворов с неограниченной растворимостью понятие “растворитель” и “растворенное вещество” условные, тем не менее компонент с молярной долей $0,5 < x_1 < 1$ называется растворителем и ему присваивается индекс $i = 1$.

Для смеси идеальных газов справедливы соотношения

$$PV = (\sum n_i)RT, \quad p_i V = n_i RT, \quad p_i = x_i P, \quad \sum p_i = P,$$

где P – давление газовой смеси, V – объем смеси, T – температура, p_i – парциальное давление компонента газовой смеси.

1.2. Массовая доля, массовый процент

Отношение массы i -го компонента к массе раствора называется массовой долей, а умноженная на 100 массовая доля определяет массовый процент (мас.%; % по массе) компонента:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m_p}, \quad \sum w_i = 1; \quad W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 \%, \quad \sum W_i = 100. \quad (1.4)$$

В металлургической практике массовые проценты компонентов металлических сплавов и шлаков часто обозначаются $[i]$, % и (i) , %. Например, концентрации легирующих компонентов стали обозначаются

$$W_C \equiv [C], \%; \quad W_{Mn} \equiv [Mn], \%; \quad W_O \equiv [O], \% \text{ и т.д.,}$$

а состав шлака обозначается

$$W_{FeO} \equiv (FeO), \%; \quad W_{SiO_2} \equiv (SiO_2), \%; \quad W_{Al_2O_3} \equiv (Al_2O_3), \% \text{ и т.д.}$$

1.3. Молярная концентрация вещества, молярная концентрация эквивалентов вещества

В химии низкотемпературных жидких (в том числе водных) растворов, в аналитической химии концентрация растворенного вещества чаще всего определяется

отношением числа молей его к объему раствора. Если объем раствора измерить в литрах (л), то такая концентрация называется молярной концентрацией i -го вещества (для краткости в дальнейшем ее будем называть молярностью)

$$c_i = \frac{n_i}{V_p} \text{ (моль/л)}, \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad (1.5)$$

где M_i – молярная масса компонента, г/моль; V_p – объем раствора, л.

Химическое взаимодействие веществ подчиняется закону эквивалентов, поэтому при стехиометрических расчетах реакций в водных растворах удобно пользоваться молярной концентрацией эквивалента вещества (для краткости – нормальностью) – числом молей эквивалентов растворенного вещества в литре раствора

$$c_{\text{эк}, i} = \frac{n_{\text{эк}}}{V_p} \text{ (моль эквивалентов/л)}, \quad n_{\text{эк}} = \frac{m_i}{M_{\text{эк}}}. \quad (1.6)$$

Молярная масса эквивалента растворенного вещества (кислоты, щелочи, соли), формула которого $K_{v_k}^{+z_k} A_{v_a}^{-z_a}$, определяется соотношением

$$M_{\text{эк}, i} = \frac{M_i}{v_k z_k} = \frac{M_i}{|v_a z_a|}. \quad (1.7)$$

Здесь v_k , v_a – число катионов и анионов в молекуле растворенного вещества; z_k , z_a – заряды катиона и аниона.

Величина $z^* = v_k z_k = |v_a z_a|$ называется числом эквивалентности. Следовательно, эквивалент – некая реальная или условная частица в z^* раз меньшая атома, молекулы. Например, молярная масса эквивалентов

$$\text{серной кислоты } M_{\text{эк}, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/экв};$$

$$\text{гидроксида хрома } M_{\text{эк}, \text{Cr}(\text{OH})_3} = \frac{103}{3} = 34,3 \text{ г/экв};$$

$$\text{сернокислого алюминия } M_{\text{эк}, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/экв};$$

$$\text{углерода в } \text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3 \quad M_{\text{эк}, \text{C}} = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/экв};$$

$$\text{углерода в } \text{CO} \quad M_{\text{эк}, \text{C}} = \frac{12}{2} = 6 \text{ г/экв}.$$

1.4. Моляльность раствора

Для упрощения аналитического описания зависимостей некоторых свойств растворов можно использовать моляльность – отношение числа молей растворенного вещества к массе (кг) растворителя

$$c_{m, i} = \frac{n_i}{m_1} \cdot 1000 = \frac{1000}{M_i m_1} m_i \text{ (моль/кг)}, \quad (1.8)$$

если m_1 и m_i – массы растворителя и растворенного вещества в граммах.

Таблица 1.2

Соотношение между различными способами выражения состава бинарных растворов

Сим- вол	Массовая доля, w_i	Молярная доля, x_i	Молярная концентрация, c_i	Молярная концентрация экви- валентов, $c_{\text{ЭК}, i}$	Моляльность, $c_{m, i}$
w_i	—	$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum (x_i M_i)}$	$w_i = \frac{c_i M_i}{1000\rho}$	$w_i = \frac{c_{\text{ЭК}, i} M_i}{1000\rho z}$	$w_i = \frac{c_{m, i} M_i}{1000 + c_{m, i} M_i}$
x_i	$x_i = \frac{w_i / M_i}{\sum (w_i / M_i)}$	—	$x_i = \frac{c_i M_1}{1000\rho + c_i (M_1 - M_i)}$	$x_i = \frac{c_{\text{ЭК}, i} M_1}{1000\rho + c_{\text{ЭК}, i} \left(M_1 - \frac{M_i}{z} \right)}$	$x_i = \frac{c_{m, i}}{c_{m, i} + \frac{1000}{M_1}}$
c_i	$c_i = \frac{1000\rho w_i}{M_i}$	$c_i = \frac{1000\rho x_i}{\sum x_i M_i}$	—	$c_i = \frac{c_{\text{ЭК}, i}}{z}$	$c_i = \frac{1000\rho c_{m, i}}{1000 + c_{m, i} M_i}$
$c_{\text{ЭК}, i}$	$c_{\text{ЭК}, i} = \frac{1000\rho w_i}{M_i} z$	$c_{\text{ЭК}, i} = \frac{1000\rho x_i}{\sum x_i M_i} z$	$c_{\text{ЭК}, i} = c_i z$	—	$c_{\text{ЭК}, i} = \frac{1000\rho c_{m, i} z}{1000 + c_{m, i} M_i}$
$c_{m, i}$	$c_{m, i} = \frac{1000w_i}{(1 - w_i) M_i}$	$c_{m, i} = \frac{1000x_i}{(1 - x_i) M_1}$	$c_{m, i} = \frac{1000c_i}{1000\rho - c_i M_i}$	$c_{m, i} = \frac{1000c_{\text{ЭК}, i}}{1000\rho z - c_{\text{ЭК}, i} M_i}$	—

Примечания: i – символ компонента раствора; $i = 1$ – символ растворителя; z – эквивалентное число;
 ρ – плотность раствора, г/см³.

Соотношения между различными способами определения концентрации компонента раствора представлены в табл. 1.2. Как видно, для определения некоторых соотношений необходима дополнительная информация о плотности раствора ρ , г/см³.

В заключении отметим, что вышеприведенные концентрации не исчерпывают всех возможных способов определения составов растворов, определяемых их специфическими особенностями. Например, в экологии загрязненность воздуха часто определяется миллиграммами вредного вещества на кубический метр, измеренный при нормальных условиях, мг/м³; загрязненность воды – в мг/л. Для определения концентрации газовых смесей и водных растворов иногда используется объемный процент (об.%). В металлургии сверхчистых металлов концентрация примесей определяется числом атомов примесного элемента на миллион атомов основного металла (ppm – particle per million).

1.5. Примеры расчетов концентрации

Пример 1. При приготовлении 350 мл водного раствора КОН с плотностью 1,176 г/см³ израсходовано 82,3 г безводной щелочи. Выразить концентрации компонентов в массовых процентах и молярных долях. Каковы молярная концентрация (молярность), молярная концентрация эквивалента (нормальность) и моляльность раствора?

Решение. Массовый процент щелочи $W_{\text{КОН}} = \frac{m_{\text{КОН}} 100 \%}{m_p}$. Масса раствора

$$m_p = \rho_p V_p = 1,176 \cdot 350 = 411,6 \text{ г. Поэтому } W_{\text{КОН}} = \frac{82,3 \cdot 100 \%}{411,6} = 20 \% , W_{\text{H}_2\text{O}} = 80\%.$$

Молярная доля щелочи

$$x_{\text{КОН}} = \frac{n_{\text{КОН}}}{n_{\text{КОН}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{m_{\text{КОН}}}{M_{\text{КОН}}}}{\frac{m_{\text{КОН}}}{M_{\text{КОН}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{\frac{82,3}{56,1}}{\frac{82,3}{56,1} + \frac{329,3}{18}} = \frac{1,47}{1,47 + 18,29} = 0,074.$$

Молярная доля воды $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,926$. Молярность раствора $c_{\text{КОН}} = \frac{n_{\text{КОН}}}{V_{p-p}} = \frac{1,47}{0,35} = 4,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Нормальность раствора $c_{\text{эк, КОН}} = \frac{n_{\text{эк, КОН}}}{V_{p-p}} = \frac{m_{\text{КОН}}}{M_{\text{эк, КОН}} V_{p-p}}$. Масса эквивалента КОН

$M_{\text{эк, КОН}} = M_{\text{КОН}} = 56,1 \text{ г/моль}$, так как $\nu_k = 1$, $z_k = 1$. Следовательно,

$$c_{\text{эк, КОН}} = c_{\text{КОН}} = 4,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}. \text{ Моляльность раствора } c_{m, \text{êîí}} = \frac{n_{\text{КОН}} \cdot 10^3}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,47 \cdot 10^3}{411,6 - 82,3} = 4,46 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Пример 2. Сколько медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 1 кг раствора с концентрацией CuSO_4 , равной 10 мас.%. Плотность такого раствора 1,065 г/см³. Определить молярность и нормальность этого раствора и молярную долю безводной соли.

Решение. 1. Молярность. В 1000 г раствора с концентрацией соли 10 мас.% содержится 100 г CuSO_4 и 900 г воды. Молярная масса CuSO_4 равна 159,6 г/моль. Следовательно, количество вещества CuSO_4 $n_{\text{CuSO}_4} = \frac{100}{159,6} = 0,63$ моль. Объем

$$\text{раствора } V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{1000}{1,065} = 939 \text{ мл.}$$

$$\text{Молярная концентрация } c_{\text{CuSO}_4} = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{V_p} = \frac{0,63}{0,939} = 0,67 \text{ моль/л.}$$

$$2. \text{ Нормальность раствора. } c_{\text{эк, CuSO}_4} = \nu_k z_k c_{\text{CuSO}_4} = 1 \cdot 2 \cdot 0,67 = 1,34 \text{ моль/л.}$$

$$3. \text{ Молярная доля безводной соли } x_{\text{CuSO}_4} = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{n_{\text{CuSO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}}. \text{ Количество вещества } \text{H}_2\text{O } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{900}{18} = 50 \text{ моль. Следовательно, } x_{\text{CuSO}_4} = \frac{0,63}{0,63 + 50} = 0,012.$$

4. Молярная масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна 249,6 г/моль, а CuSO_4 159,6 г/моль. В 249,6 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 159,6 г CuSO_4 , поэтому масса кристаллогидрата, содержащего 100 г безводной соли, равна $\frac{249,6 \cdot 100}{159,6} = 156,4$ г. Таким образом, для приготовления 1 кг 10%-ного по массе раствора CuSO_4 надо взять 156,4 г реактива $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 843,6 г воды.

Пример 3. В нестехиометрическом карбиде титана TiC_{1-y} концентрация углерода 45 мол.%. Определить величину y и массовую долю углерода в карбиде.

Решение. В карбиде титана на 1 моль титана приходится $(1-y)$ моль углерода. Поэтому молярная доля углерода $x_C = \frac{n_C}{n_C + n_{\text{Ti}}} = \frac{1-y}{1-y+1} = 0,45$. Отсюда $y = 0,182$. Массовая доля углерода $w_C = \frac{x_C}{x_C + x_{\text{Ti}}} \frac{M_{\text{Ti}}}{M_C} = \frac{0,45}{0,45 + 0,55} \frac{47,9}{12} = 0,17$. Таким образом,

в карбиде $\text{TiC}_{0,818}$ концентрация углерода равна 17 мас.%.

Пример 4. Молярный процент никеля в сплаве хром – никель равен 40%. Сколько получилось сплава, если для его приготовления взято 3 кг хрома.

Решение. Определим массовую долю хрома в сплаве:

$$w_{\text{Cr}} = \frac{x_{\text{Cr}}}{x_{\text{Cr}} + x_{\text{Ni}}} \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{0,6}{0,6 + 0,4} \frac{58,7}{52} = 0,57.$$

По определению $w_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{спл}}}$, поэтому $m_{\text{спл}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{w_{\text{Cr}}} = \frac{3}{0,57} = 5,26$ кг. Для приготовления сплава взято 3 кг хрома и 2,26 кг никеля.

Пример 5. В расплаве бронзы, состоящей из меди, олова и цинка, концентрация олова равна 8 мол.%, а цинка – 5 мол.%. Каким будет состав бронзы в массовых процентах, если к 400 г этого расплава добавить 20 г олова и 10 г цинка?

Решение. Определим состав исходной бронзы в массовых долях, учитывая молярные доли $x_{\text{Sn}} = 0,08$, $x_{\text{Zn}} = 0,05$, $x_{\text{Cu}} = 1 - (0,08 + 0,05) = 0,87$,

$$w_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{m_{\text{Sn}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{Zn}}} = \frac{x_{\text{Sn}} M_{\text{Sn}}}{x_{\text{Sn}} M_{\text{Sn}} + x_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}}} =$$

$$= \frac{0,08 \cdot 118,7}{0,08 \cdot 118,7 + 0,87 \cdot 63,5 + 0,05 \cdot 65,4} = 0,14;$$

$$w_{\text{Cu}} = \frac{x_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{x_{\text{Sn}} M_{\text{Sn}} + x_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}}} = \frac{0,87 \cdot 63,5}{0,08 \cdot 118,7 + 0,87 \cdot 63,5 + 0,05 \cdot 65,4} = 0,81.$$

Поскольку сумма долей всегда равна единице, то массовая доля цинка в исходной бронзе равна 0,05. Отсюда следует, что масса олова в исходном сплаве $m_{\text{Sn}} = m_{\text{бр}} \cdot w_{\text{Sn}} = 400 \cdot 0,14 = 56$ г, масса меди $m_{\text{Cu}} = m_{\text{бр}} \cdot w_{\text{Cu}} = 400 \cdot 0,81 = 324$ г, а масса цинка $m_{\text{Zn}} = 400 - 324 - 56 = 400 \cdot 0,05 = 20$ г. После добавок масса олова составит $56 + 20 = 76$ г, а масса цинка $20 + 10 = 30$ г. Масса бронзы будет равна $400 + 30 = 430$ г.

Концентрация олова в получившейся бронзе $W_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{m_{\text{бр}}} \cdot 100 = \frac{76}{430} \cdot 100 = 17,7$ мас.%,

цинка $W_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{бр}}} \cdot 100 = \frac{30}{430} \cdot 100 = 7$ мас.%, меди – $W_{\text{Cu}} = \frac{324}{430} \cdot 100 = 75,3$ мас.%.

Пример 6. Сколько миллилитров концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/мл, содержащей 38 мас.% HCl, нужно взять для приготовления 1 л 2 н раствора? Определите моляльность, массовую и молярную доли HCl в приготовленном растворе, если плотность его составила 1,043 г/мл.

Решение. Определим молярную концентрацию исходного раствора

$$c'_{\text{HCl}} = \frac{10\rho W_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{10 \cdot 1,19 \cdot 38}{36,6} = 12,389 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Согласно закону сохранения массы $c'_{\text{HCl}} V_p' = c''_{\text{HCl}} V_p''$; $V_p' = \frac{2 \cdot 1}{12,389} = 0,1614$ л =

= 161,4 мл. Моляльность приготовленного раствора

$$c_{m, \text{HCl}} = \frac{c_{\text{HCl}}}{\rho - c_{\text{HCl}} \frac{M_{\text{HCl}}}{10^3}} = \frac{2}{1,043 - 2 \frac{36,5}{10^3}} = 2,062 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Молярная доля HCl $x_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{эк}}}{c_{\text{эк}} + \frac{10^3 \rho - c_{\text{эк}} M_{\text{HCl}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{2}{2 + \frac{10^3 \cdot 1,043 - 2 \cdot 36,5}{18}} = 0,0358.$

Массовая доля HCl $w_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{эк}} M_{\text{HCl}}}{10^3 \rho} = \frac{2 \cdot 36,5}{10^3 \cdot 1,043} = 0,07.$

Пример 7. Моляльность насыщенного раствора хлористого калия при 20 °С равна 4,652 моль на 1000 г воды, а при 50 °С 5,738 моль на 1000 г воды. Определить сколько хлористого калия может раствориться при 50 °С в 1 кг раствора, насыщенного при 20 °С.

Решение. Определим массы соли и воды в 1 кг раствора, насыщенного при 20 °С. Молярная масса KCl равна 74,6 г/моль. В 1 кг воды растворяется $74,6 \cdot 4,652 = 347,04$ г соли, при этом получается 1347,04 г раствора. Следовательно, для получения 1 кг раствора понадобится $m'_{\text{KCl}} = \frac{347,04 \cdot 1000}{1347,04} = 257,6$ г и $m'_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 - 257,6 = 742,4$ г.

Аналогично, в 1 кг H₂O при 50 °С растворится $74,6 \cdot 5,738 = 428,05$ г KCl и получится 1428,05 г раствора, а для приготовления 1 кг раствора нужно взять $m''_{\text{KCl}} = \frac{428,05 \cdot 1000}{1428,05} = 300$ г и $m''_{\text{H}_2\text{O}} = 700$ г. Таким образом, при 50 °С в 700 г воды

растворяется 300 г KCl, а в 742,4 г H₂O растворится $m'''_{\text{KCl}} = \frac{300 \cdot 742,4}{700} = 318,2$ г.

Недостающая масса соли $m^*_{\text{KCl}} = 318,2 - 257,6 = 60,6$ г.

Пример 8. Водный раствор NaCl, масса которого 400 г, а концентрация 20 мас.% соли, смешан с 10%-ным водным раствором той же соли, масса которого 1200 г. Полученный раствор выпарен до массы 550 г. Определить концентрацию полученного "рассола" всеми возможными способами.

Решение. В условии задачи нет информации об объемах и плотностях растворов. Поэтому определить молярность (нормальность) конечного продукта невозможно. Вычислим массовый процент, молярную долю и моляльность соли.

При выпаривании раствор теряет только воду, а масса соли остается неизменной

$$m'''_{\text{NaCl}} = m'_{\text{NaCl}} + m''_{\text{NaCl}} = 400 \cdot 0,2 + 1200 \cdot 0,1 = 200 \text{ г.}$$

Поэтому массовый процент соли в конечном растворе $W'''_{\text{NaCl}} = \frac{200}{550} \cdot 100 = 36,4 \%$.

Молярная доля (молярная масса соли 58,5 г/моль)

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200 / 58,5}{200 / 58,5 + 350 / 18} = 0,15.$$

Моляльность раствора

$$c_{m, \text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 = \frac{200 \cdot 1000}{58,5 \cdot 350} = 9,77 \text{ моль/кг.}$$

Пример 9. Растворимость кислорода в жидком железе при 1600 °С 0,23 мас.%. Сколько алюминия следует добавить к насыщенному кислородом жидкому железу, чтобы понизить концентрацию кислорода до 0,003%? Определить концентрацию алюминия в раскисленном металле, если на раскисление расходуется 90% введенного алюминия, а продукт раскисления удаляется из металла (Al₂O₃ всплывает в шлак).

Решение. Из-за малых концентраций примесей изменением массы расплава пренебрегаем. Реакцию раскисления железа алюминием запишем следующим образом



На удаление $3 \cdot 16 = 48$ г кислорода из железа расходуется $2 \cdot 27 = 54$ г алюминия. Необходимо удалить кислорода

$$m'_{\text{O}} = 1000 \cdot \frac{0,23}{100} - 1000 \cdot \frac{0,003}{100} = 2,3 - 0,03 = 2,27 \text{ г.}$$

Для этого необходимо алюминия

$$m'_{\text{Al}} = \frac{54}{48} \cdot 2,27 = 2,55 \text{ г.}$$

С учетом эффективности использования в расплав следует добавить алюминия

$$m_{\text{Al}} = \frac{2,55}{0,9} = 2,84 \text{ г.}$$

Масса алюминия, оставшегося в расплаве, определяется разницей

$$m_{[\text{Al}]} = 2,84 - 2,55 = 0,29 \text{ г,}$$

поэтому концентрация алюминия в раскисленном железе

$$[\text{Al}]_{\text{Fe}} = \frac{0,29}{1000} \cdot 100 = 0,029 \text{ мас. \%}.$$

1.6. Задачи для самостоятельного решения

1. В 47,6 г железа растворено 1,98 см³ водорода. Объем водорода приведен к нормальным условиям. Найти массовый процент растворенного водорода.

Ответ: $3,72 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

2. В тигле расплавили шихту из 30 г железа и 5 г 75%-го (по массе) ферросилиция. Определить состав полученного расплава в массовых и молярных процентах.

Ответ: 10,7 мас. % Si; 18,8 мол. % Si.

3. Пять молей хрома сплавляли с 2,7 молями никеля. Определить состав сплава в массовых процентах.

Ответ: 62,12 мас. % Cr.

4. Молярная доля железа в сплаве железо-хром составляет 0,75. Определить массовый процент хрома в сплаве и число молей хрома, необходимых для получения 3 кг такого сплава.

Ответ: 23,7 мас. %; 13,7 моля.

5. Молярная доля углерода в сплаве с железом равна 0,008. Определить, сколько получилось сплава, если для его приготовления взяли 7 кг железа.

Ответ: 7,012 кг.

6. Сколько меди и олова надо взять для приготовления 5 кг оловянной бронзы, если молярная доля олова в ней равна 0,05?

Ответ: 4,553 кг Cu; 0,447 кг Sn.

7. Концентрация углерода в нестехиометрическом карбиде титана TiC_{1-x} равна 18,3% (по массе). Определить величину x .

Ответ: 0,1059.

8. Нестехиометрический монооксид железа FeO_{1+x} (вюстит) можно рассматривать как раствор FeO и Fe_2O_3 . Молярная доля FeO в вюстите равна 0,84. Определить величину x , ионные доли Fe^{2+} и Fe^{3+} и концентрацию кислорода в вюстите в мас. %.

Ответ: 0,0975; 0,8051; 0,1949; 23,9 мас. %.

9. Для приготовления алюминиевой бронзы взяли 3 кг меди, 0,35 кг алюминия, 0,12 кг железа и некоторое количество марганца. Определить массу полученной бронзы и ее состав в молярных процентах, если массовая доля алюминия в ней равна 0,10.

Ответ: 3,5 кг; 75,08; 20,63; 3,42 и 0,87 мол. %.

10. Концентрация железа в растворе с никелем равна 91% (по массе). Определить молярную долю никеля в растворе. Сколько молей никеля и железа надо взять для получения 5 кг такого раствора?

Ответ: 0,086; 7,665 и 81,473 моля.

11. Плотность 60%-ного (по массе) раствора фосфорной кислоты в воде при 293 К равна 1426 кг/м³. Определить количество молей H_3PO_4 в 1 л раствора и в 1000 г растворителя. Чему равна молярная доля кислоты в растворе?

Ответ: 8,73 моль/л; 15,3 моль/1000 г H_2O ; 0,216.

12. Вычислить молярные доли компонентов в расплаве, приготовленном из 45 г железа, 25 г марганца, 14 г хрома и 4 г фосфора.

Ответ: 0,486; 0,274; 0,162; 0,078.

13. Вычислить массовые проценты компонентов в шлаке, приготовленном сплавлением 26 г FeO , 17 г Fe_2O_3 , 40 г CaO и 45 г SiO_2 .

Ответ: 20,31; 13,28; 31,25; 35,16 мас. %.

14. Расплавленный шлак имеет следующий состав: 20% SiO_2 ; 10% Al_2O_3 ; 25% FeO ; 15% Fe_2O_3 ; 30 мас. % CaO . К 150 г его добавляется 45 г CaCO_3 . Определить процентный состав шлака после добавления карбоната кальция, который диссоциирует на CaO и CO_2 .

Ответ: 17,12; 8,56; 21,41; 12,84; 40,07 мас. %.

15. В двух растворах $\text{Fe} - \text{Ni}$ содержится соответственно 25 и 55 мас. % Ni . В каком массовом отношении необходимо сплавить эти растворы, чтобы получить растворы, содержащие 30% и 40% никеля.

Ответ: 5:1 и 1:1.

16. Определить молярный объем сплава, содержащего 62 мас. % меди, считая объем аддитивной функцией состава. Плотность меди 8,9, а цинка 7,1 г/см³.

Ответ: 7,912 см³/моль.

17. Плотность 50%-ного (по массе) водного раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 равна 1,332 г/см³. Определить молярную и эквивалентную концентрации этого раствора. Каковы моляльность раствора и молярные доли компонентов?

Ответ: 6,8 моль/л; 20,4 (моль эквивалентов)/л; 10,2 моль/1000 г H_2O ; 0,155 и 0,845.

18. Навеска кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ массой 22,5 г растворена в воде. Получено 200 см³ раствора плотностью 1,04 г/см³. Определить мас. % карбоната Na_2CO_3 в растворе. Рассчитать молярную, эквивалентную концентрации раствора. Каковы моляльность раствора и молярные доли его компонентов?

Ответ: 4 мас. %; 0,393 моль/л; 0,786 моль/л; 0,394 моль/1000 г H_2O ; 0,007 и 0,993.

19. В сосуде объемом 1,5 л при 15,4 °С находится смесь H_2 и N_2 . Парциальное давление водорода 0,536 атм, а масса азота 3,472 г. Определить концентрации компонентов смеси в объемных процентах.

Ответ: 21,5 и 78,5 об. %.

20. Раствор веществ А и В заданной концентрации (мас. %) при температуре T имеет плотность ρ (см. табл. 1.3). 1. Определите молярную концентрацию – число молей растворенного вещества в 1 л раствора. 2. Определите моляльную концентрацию – число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя. 3. Рассчитайте содержание вещества А в молярных процентах. 4. Определите число молей растворителя, приходящееся на 1 моль растворенного вещества.

Таблица 1.3

Характеристики бинарных растворов

Вариант	Концентрация А, мас. %	Вещество		T, K	Плотность $\rho, \text{кг/дм}^3$
		А	В		
1	97	CBr_3CHO	H_2O	323	2,628
2	94	CBr_3CHO	H_2O	313	2,566
3	91	CBr_3CHO	H_2O	313	2,485
4	87	CBr_3CHO	H_2O	313	2,340
5	80	CBr_3CHO	H_2O	313	2,106
6	73	CBr_3CHO	H_2O	313	1,938
7	63	CBr_3CHO	H_2O	313	1,725
8	45	CBr_3CHO	H_2O	313	1,476
9	72	$C_6H_5(SO_3H)$	H_2O	298	1,281
10	66	$C_6H_5(SO_3H)$	H_2O	298	1,256
11	61	$C_6H_5(SO_3H)$	H_2O	298	1,235
12	80	$C_6H_3(OH)_3$	H_2O	293	1,208
13	62	$(CH_2)_4O_2$	H_2O	293	1,041
14	57	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,992
15	50	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,968
16	43	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,945
17	37	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,921
18	30	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,900
19	28	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,875
20	17	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,850
21	12	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,835
22	80	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,765
23	60	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,741
24	40	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,719
25	20	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692

21. В табл. 1.4 представлены результаты химического анализа металлургического шлака и масса m взятой навески шлака. К расплавленной навеске шлака добавлены присадки массой m_1 и m_2 . Определить состав шлака до и после присадки: 1) в процентах по массе; 2) числом молей каждого компонента в 100 г шлака;

3) молярными долями; 4) ионными долями. Карбонаты кальция, магния и марганца в расплавленном шлаке диссоциируют на оксиды и CO_2 .

Таблица 1.4

Исходные данные к задаче 21

Вариант	Масса шлака m , г	Содержание компонентов исходного шлака, мас. %	m_1 , г	m_2 , г
1	200	CaO=40 SiO ₂ =28 MnO=20 FeO=10 P ₂ O ₅ =2	45 CaCO ₃	5 MnO
2	300	CaO=45 SiO ₂ =32 MnO=10 Fe ₂ O ₃ =3 Cr ₂ O ₃ =10	45 SiO ₂	5 Cr ₂ O ₃
3	400	CaO=42 SiO ₂ =33 MgO=5 FeO=3 V ₂ O ₅ =17	30 MgCO ₃	5 V ₂ O ₅
4	500	CaO=43 SiO ₂ =32 MnO=5 FeO=3 Al ₂ O ₃ =17	30 MnCO ₃	5 Al ₂ O ₃
5	200	CaO=40 SiO ₂ =35 MnO=5 Fe ₂ O ₃ =3 Cr ₂ O ₃ =17	45 CaCO ₃	15 Cr ₂ O ₃
6	300	CaO=41 SiO ₂ =34 MgO=5 FeO=3 Cr ₂ O ₃ =17	45 SiO ₂	25 Cr ₂ O ₃
7	400	CaO=42 SiO ₂ =33 MgO=5 FeO=3 V ₂ O ₅ =17	30 MgCO ₃	15 V ₂ O ₅
8	500	CaO=43 SiO ₂ =32 MnO=5 FeO=3 Al ₂ O ₃ =17	30 MnCO ₃	15 Al ₂ O ₃
9	200	CaO=44 SiO ₂ =31 MnO=15 FeO=5 P ₂ O ₅ =5	45 CaCO ₃	15 MnO
10	300	CaO=45 SiO ₂ =30 MgO=15 FeO=5 Cr ₂ O ₃ =5	45 SiO ₂	22 Cr ₂ O ₃
11	400	CaO=46 SiO ₂ =29 MgO=15 FeO=5 V ₂ O ₅ =5	30 MgCO ₃	18 V ₂ O ₅
12	500	CaO=47 SiO ₂ =28 MnO=15 FeO=5 Al ₂ O ₃ =5	30 MnCO ₃	18 Al ₂ O ₃
13	200	CaO=50 SiO ₂ =25 MgO=12 FeO=3 V ₂ O ₅ =10	35 MgCO ₃	18 V ₂ O ₅
14	300	CaO=49 SiO ₂ =26 MnO=12 FeO=3 P ₂ O ₅ =10	40 CaCO ₃	30 Fe ₃ O ₄
15	400	CaO=48 SiO ₂ =27 MnO=11 FeO=4 Al ₂ O ₃ =10	40 SiO ₂	15 Al ₂ O ₃
16	500	CaO=47 SiO ₂ =28 MnO=15 Fe ₂ O ₃ =3 Cr ₂ O ₃ =7	32 MnCO ₃	25 Cr ₂ O ₃
17	200	CaO=46 SiO ₂ =29 MnO=17 FeO=3 Al ₂ O ₃ =5	40 CaCO ₃	15 Al ₂ O ₃
18	300	CaO=45 SiO ₂ =30 MnO=18 FeO=4 P ₂ O ₅ =3	40 SiO ₂	32 Fe ₃ O ₄
19	400	CaO=44 SiO ₂ =31 MgO=16 FeO=3 Cr ₂ O ₃ =6	32 MgCO ₃	22 Cr ₂ O ₃
20	500	CaO=43 SiO ₂ =32 MnO=15 Fe ₂ O ₃ =1 Cr ₂ O ₃ =9	32 MnCO ₃	27 Cr ₂ O ₃
21	200	CaO=42 SiO ₂ =33 Cr ₂ O ₃ =15 FeO=6 P ₂ O ₅ =4	20 Cr ₂ O ₃	22 SiO ₂
22	300	CaO=41 SiO ₂ =34 MnO=20 FeO=3 P ₂ O ₅ =2	32 MnCO ₃	22 Fe ₃ O ₄
23	400	CaO=40 SiO ₂ =35 MnO=5 Fe ₂ O ₃ =2 Cr ₂ O ₃ =18	45 CaCO ₃	15 Al ₂ O ₃
24	500	CaO=46 SiO ₂ =29 MgO=15 FeO=5 V ₂ O ₅ =5	30 MgCO ₃	27 Cr ₂ O ₃
25	600	CaO=45 SiO ₂ =30 MgO=15 FeO=5 Cr ₂ O ₃ =5	45 SiO ₂	18 V ₂ O ₅

2. Парциальные молярные свойства компонентов раствора

Экстенсивные свойства раствора (объем, энтальпия, энергия Гиббса и другие термодинамические функции) зависят от температуры, давления, количества вещества каждого из компонентов, образующих раствор. Если P и T постоянны, то любое экстенсивное свойство раствора (обозначим его g) зависит только от количества вещества компонентов раствора. В этом случае полный дифференциал такого свойства, например, для бинарного раствора можно записать так:

$$dg_{P,T} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial g}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} dn_2 = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2.$$

Частная производная $\bar{g}_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (i \neq j)}$ называется парциальным молярным

свойством i -го компонента. Например, $\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (i \neq j)}$ – парциальный моляр-

ный объем, $\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (i \neq j)}$ – парциальная молярная свободная энергия

Гиббса, называемая также химическим потенциалом. Физический смысл \bar{g}_i состоит в том, что эта величина определяет изменение свойства g при добавлении к бесконечно большому количеству раствора одного моля i -го компонента (при этом состав раствора остается неизменным). Для любого экстенсивного свойства раствора, образованного из n_i молей компонентов, $g = \sum \bar{g}_i n_i$. Например, для бинарного раствора $V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2$, $G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$. Молярное свойство бинарного раствора $V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2$, $G_m = \frac{G}{n_1 + n_2} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$. Выше приведенные соотношения для бинарного раствора представлены на рис. 1. Используя этот рисунок, нетрудно показать

$$\bar{g}_1 = g_m + (1 - x_1) \frac{d g_m}{d x_1},$$

$$\bar{g}_2 = g_m + (1 - x_2) \frac{d g_m}{d x_2},$$

где g_m – молярное свойство раствора; $\frac{d g_m}{d x_2} = - \frac{d g_m}{d x_1}$ – угловые коэффициенты касательных ("tg α_2 " и "tg α_1 ").

2.1. Примеры решения задач

Пример 10. Плотность водного раствора метилового спирта CH_3OH с концентрацией спирта 60 мас.% равна при 20 °С 0,8946 г/см³. Парциальный молярный объем воды в этом растворе равен 16,8 см³/моль. Определить парциальный молярный объем спирта.

Решение. Объем раствора, содержащего n_1 молей воды и n_2 молей спирта,

$$V_p = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2.$$

Отсюда парциальный молярный объем метилового спирта

$$\bar{v}_2 = \frac{V_p - n_1 \bar{v}_1}{n_2}.$$

Найдем числа молей компонентов для 100 г раствора.

$$n_1 = \frac{40}{18} = 2,22 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{60}{32} = 1,87 \text{ моль}.$$

Определим объем 100 г раствора

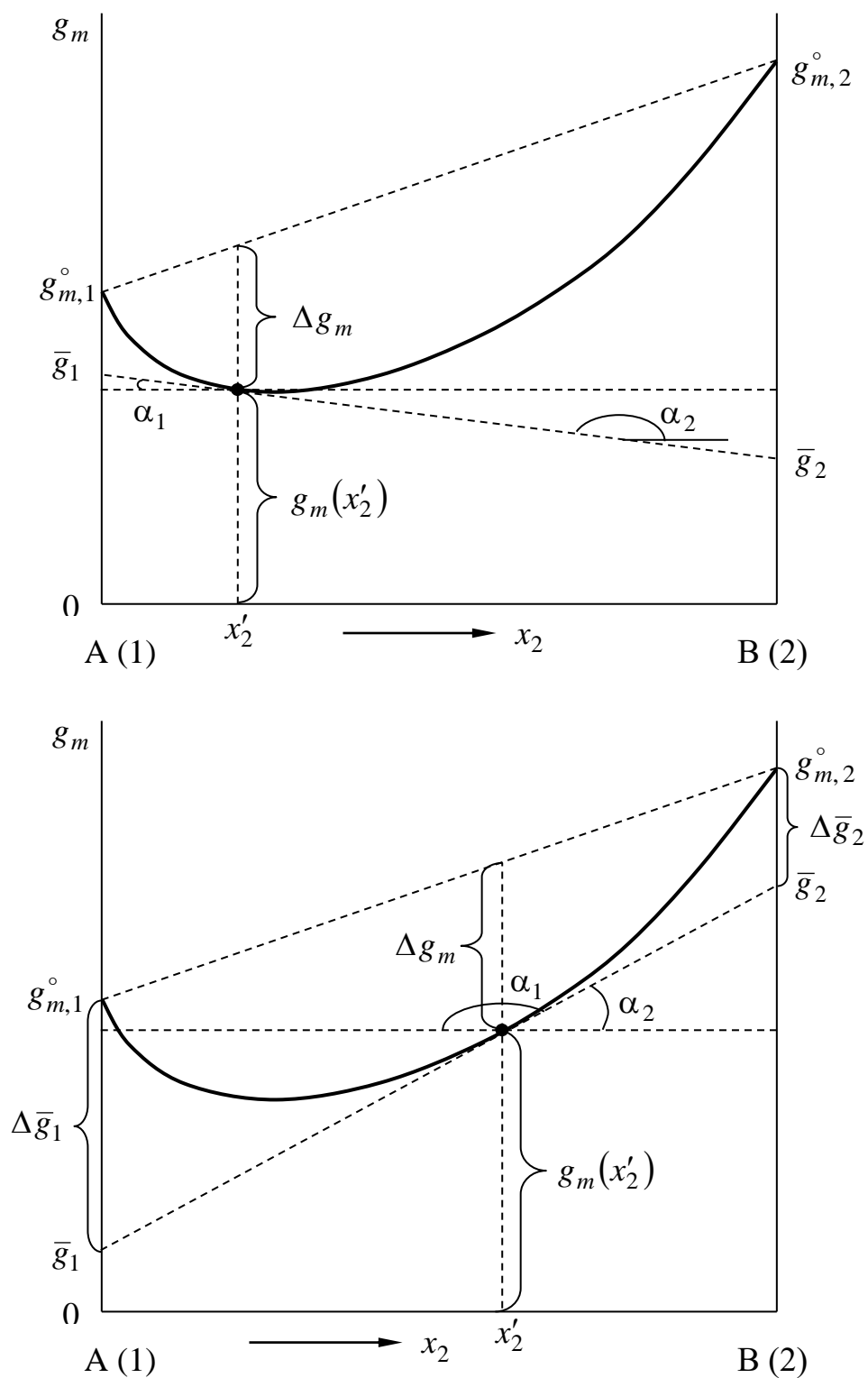


Рис. 1. К определению парциальных молярных свойств \bar{g}_1 и \bar{g}_2 :

$g_{m,i}^\circ$ – молярные свойства чистых компонентов; $g_m(x'_2)$ – молярное свойство раствора состава x'_2 ; Δg_m – изменение свойства при образовании 1 моля раствора из x_1 и x_2 молей чистых компонентов; $\Delta \bar{g}_i = \bar{g}_i - g_{m,i}^\circ$ – изменение свойства i -го компонента при переходе его из чистого состояния в раствор состава x'_2 ; $\Delta g_m = x_1 \Delta \bar{g}_1 + x_2 \Delta \bar{g}_2$; $g_m = x_1 \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{100}{0,8946} = 111,78 \text{ см}^3.$$

Следовательно, $\bar{v}_2 = \frac{111,78 - 2,22 \cdot 16,8}{1,87} = 39,83 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$

Пример 11. Зависимость объема раствора (см^3) хлористого натрия от моляльности определяется уравнением $V = 1000 + 16,4c_{m,2} + 2,5c_{m,2}^2 - 1,2c_{m,2}^3$. Определить парциальный молярный объем NaCl в растворе с моляльной концентрацией соли $c_{m,2} = 0,5$ моль/кг.

Решение. По определению парциальный молярный объем компонента бинарного раствора $\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$ может быть определен дифференцированием урав-

нения зависимости объема раствора от числа молей при условии, что количество другого компонента постоянно. Это и обеспечивается в приведенной зависимости, $n_1 = \frac{1000}{18} = \text{const}$, поэтому

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial c_{m,2}} \right)_{P,T,n_1} = 16,4 + 2,5 \cdot 2 \cdot c_{m,2} - 1,2 \cdot 3 \cdot c_{m,2}^2.$$

Для раствора с моляльностью 0,5 моль/кг $\bar{v}_2 = 16,4 + 5 \cdot 0,5 - 3,6 \cdot 0,5^2 = 18 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$

Пример 12. Рассчитать парциальные молярные теплоемкости компонентов водного раствора соляной кислоты по результатам экспериментального определения молярной теплоемкости при постоянных давлении и температуре (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Результаты эксперимента и расчеты

Молярная доля кислоты x_2	Теплоемкость c_p , Дж/моль·К	n_2^* , $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	c_p^* , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$
0	75,32	0	75,32
0,091	70,84	0,10	77,92
0,130	69,67	0,15	80,12
0,200	72,64	0,25	90,80
0,259	78,45	0,35	105,91

Решение. Если результаты эксперимента не представлены в виде аналитической зависимости (см. пример 11), то вычисление парциальных молярных свойств необходимо выполнять методом графического дифференцирования. Здесь возможны два варианта решения задачи.

Вариант I. Необходимо результаты опытов пересчитать на количества растворов, содержащих любое неизменное число молей растворителя (в примере 11 аналитическая зависимость приведена для числа молей воды $n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56$ моль).

В нашем примере пересчет выполнен для $n_1 = 1$ моль. Числа молей HCl в растворах, содержащих 1 моль воды, вычисляются по формуле $n_2^* = \frac{x_2}{x_1}$.

Число молей раствора $n^* = 1 + n_2^*$, поэтому теплоемкость такого количества раствора $c_p^* = c_p (1 + n_2^*)$, Дж/К. Результаты вычислений представлены в табл. 2.1. График зависимости c_p^* от n_2^* (рис. 2) позволяет определить парциальную молярную теплоемкость кислоты $\bar{c}_{p,2}^* = \left(\frac{dc_p^*}{dn_2^*} \right)_{P,T,n_1}$ как угловой коэффициент касательной к кривой зависимости $c_p^* = f(n_2^*)$ в точке, соответствующей заданному составу раствора.

В табл. 2.2 приведены результаты расчетов для растворов с концентрацией кислоты $x_2 = 0; 0,1; 0,15; 0,20$ и $0,25$. Для примера приведем здесь расчет для двух растворов $x_2 = 0$ и $x_2 = 0,15$. На рис. 2 в точках $n_2^* = 0$ и $n_2^* = 0,1765$ проведены касательные Ab и A^{II}b^{II}, угловые коэффициенты которых определяются отношением разниц координат любых двух точек (например, точек A и b для $x_2 = 0$, точек A^{II} и b^{II} для $x_2 = 0,15$). Получаем

$$\langle \text{tg} \alpha \rangle = \bar{c}_{p,2}^\infty = \frac{79,35 - 75,32}{0,3 - 0} = 13,43 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\langle \text{tg} \alpha^{\text{II}} \rangle = \bar{c}_{p,2}^{\text{II}} = \frac{101,2 - 82,35}{0,4 - 0,1765} = 84,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Заметим здесь, что индекс "∞" означает бесконечно разбавленный раствор и определяет предельное значение парциального молярного свойства растворенного вещества при $x_2 \rightarrow 0$.

Таблица 2.2

Результаты вычислений парциальных молярных теплоемкостей

x_2	Вариант I				Вариант II	
	n_2^* , моль	c_p^* , Дж/К	$\bar{c}_{p,2}$, Дж/моль·К	$\bar{c}_{p,1}$, Дж/моль·К	$\bar{c}_{p,2}$	$\bar{c}_{p,1}$
0	0	75,32	13,43	75,32	12,12	75,32
0,1	0,1111	78,22	44,24	73,30	43,4	73,4
0,15	0,1765	82,35	84,40	67,45	84,2	67,5
0,20	0,2500	90,63	129,10	58,36	129,6	58,2
0,25	0,3333	103,07	171,00	46,07	160,6	49,5

Парциальная молярная теплоемкость воды вычисляется по формуле

$$c_p^* = n_1^* \bar{c}_{p,1} + n_2^* \bar{c}_{p,2};$$

так как $n_1^* = 1$ моль, то $\bar{c}_{p,1} = c_p^* - n_2^* \bar{c}_{p,2}$.

Имеем для разбавленного раствора

$$\bar{c}_{p,1}^\infty = 75,32 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

то есть теплоемкость чистой воды. Для раствора с концентрацией $x_2 = 0,15$

$$\bar{c}_{p,1} = 82,35 - 0,1765 \cdot 84,4 = 67,45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

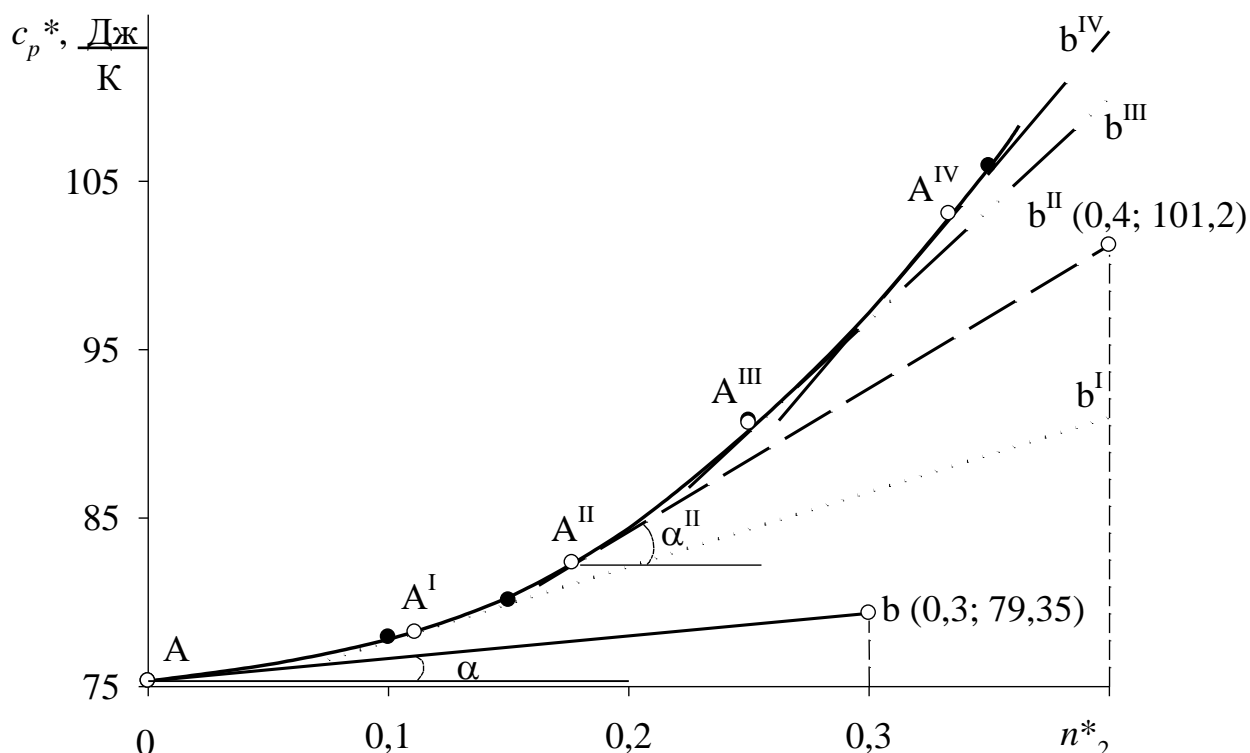


Рис. 2. Расчет парциальной молярной теплоемкости HCl (вариант I)

Вариант II. Возможно определение парциальных молярных свойств бинарных растворов по графику зависимости c_p от x_2 (рис. 3) с использованием формул

$$\bar{c}_{p,1} = c_p + (1 - x_1) \frac{dc_p}{dx_1},$$

$$\bar{c}_{p,2} = c_p + (1 - x_2) \frac{dc_p}{dx_2}.$$

Например, для тех же растворов $x_2 \rightarrow 0$ и $x_2 = 0,15$ имеем по координатам точек a и b

$$\langle \text{tg} \alpha \rangle = \left(\frac{dc_p}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \frac{75,32 - 69}{0 - 0,1} = -63,2 = -\frac{dc_p}{dx_1},$$

по координатам точек a^{II} и b^{II}

$$\langle \text{tg} \alpha^{\text{II}} \rangle = \left(\frac{dc_p}{dx_2} \right)_{x_2=0,15} = \frac{69 - 72,5}{0,09 - 0,3} = 16,7 = -\frac{dc_p}{dx_1}.$$

Таким образом, для парциальных молярных теплоемкостей соляной кислоты имеем

$$\bar{c}_{p,2}^{\infty} = 75,32 - 1 \cdot 63,2 = 12,12 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\bar{c}_{p,2}^{\text{II}} = 70,0 + (1 - 0,15) \cdot 16,7 = 84,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

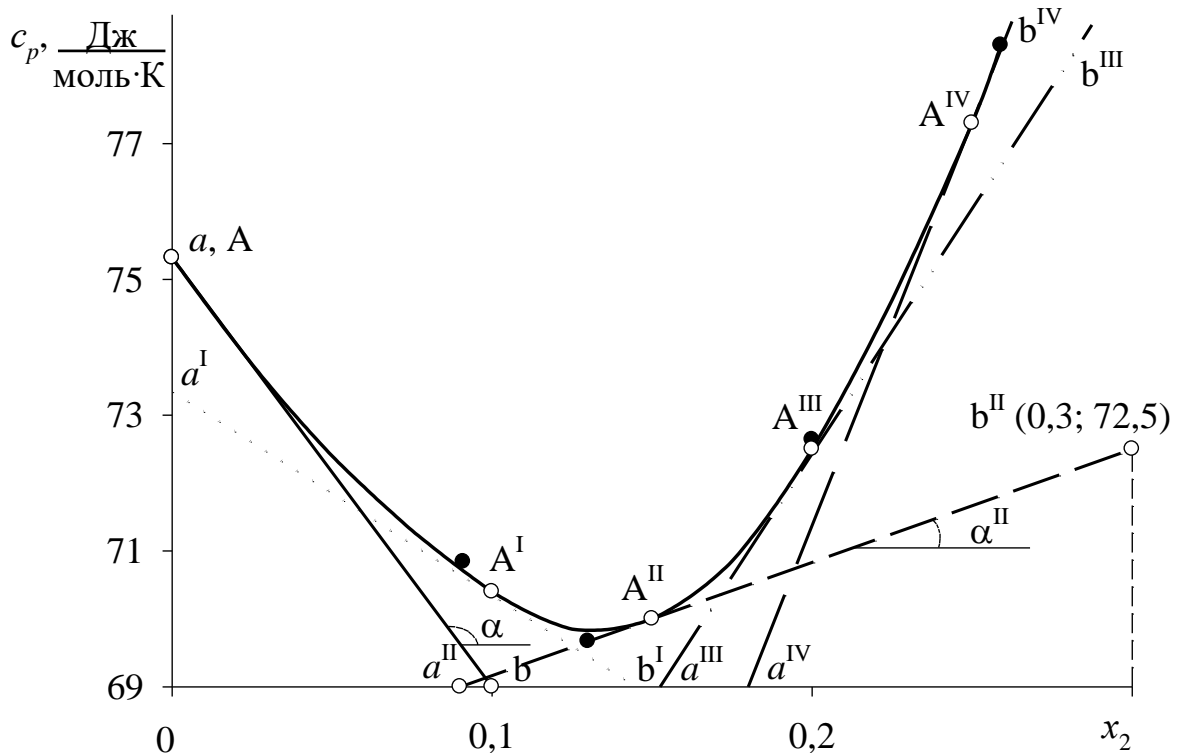


Рис. 3. Расчет парциальных молярных теплоемкостей HCl и H₂O (вариант II)

Для первого компонента (воды) имеем

$$\bar{c}_{p,1}^{\infty} = 75,32 + (1 - 1) \cdot 63,2 = 75,32 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\bar{c}_{p,1}^{\text{II}} = 70,0 - (1 - 0,85) \cdot 16,7 = 67,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Графические методы определения парциальных молярных свойств дают значительные ошибки и связаны с субъективизмом при проведении кривых и касательных. Тем не менее приведенные в табл. 2.2 результаты вычислений $\bar{c}_{p,i}$ по двум разным графикам хорошо согласуются.

Пример 13. Зависимость свободной энергии Гиббса для расплава FeO – Fe₂O₃, содержащего 1 моль катионов, от ионных долей двух- и трехвалентного железа описывается уравнением

$$G' = x_{\text{Fe}^{2+}} \mu_{\text{FeO}}^{\circ} + \frac{1}{2} x_{\text{Fe}^{3+}} \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} - 48600 x_{\text{Fe}^{2+}} x_{\text{Fe}^{3+}}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль катионов}} \right].$$

Определить химические потенциалы компонентов μ_{FeO} и $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$.

Решение. Химический потенциал определяется производной

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

Свободная энергия произвольного количества раствора связана со свободной энергией G' соотношением

$$G = (n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) G'. \quad (1)$$

Ионные доли

$$x_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad \text{и} \quad x_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}. \quad (2)$$

Представим свободную энергию расплава, содержащего моль катионов, как функцию чисел молей компонентов:

$$G' = \frac{n_{\text{FeO}}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \mu_{\text{FeO}}^\circ + \frac{1}{2} \frac{2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 48600 \frac{n_{\text{FeO}} 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}. \quad (3)$$

Подставим формулу (3) в уравнение (1) и получим

$$G = n_{\text{FeO}} \mu_{\text{FeO}}^\circ + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 48600 \frac{2n_{\text{FeO}} n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}. \quad (4)$$

Химический потенциал μ_{FeO} найдем дифференцированием уравнения (4) по числу молей FeO:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{FeO}} &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{FeO}}} \right) = \mu_{\text{FeO}}^\circ - 48600 \frac{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} n_{\text{FeO}}}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2} = \\ &= \mu_{\text{FeO}}^\circ - 48600 \frac{4n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}. \end{aligned}$$

Поскольку $\frac{4n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2} = x_{\text{Fe}^{3+}}^2$, то окончательно получаем

$$\mu_{\text{FeO}} = \mu_{\text{FeO}}^\circ - 48600 x_{\text{Fe}^{3+}}^2.$$

Химический потенциал Fe_2O_3 определяем дифференцированием уравнения (4) по числу молей $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right) = \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 48600 \frac{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) 2n_{\text{FeO}} - 2 \cdot 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} n_{\text{FeO}}}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2} = \\ &= \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 48600 \frac{2n_{\text{FeO}}^2}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2} = \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 97200 \frac{n_{\text{FeO}}^2}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}. \end{aligned}$$

Отношение $\frac{n_{\text{FeO}}^2}{(n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2} = x_{\text{Fe}^{2+}}^2$. Поэтому $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 97200 x_{\text{Fe}^{2+}}^2$.

Пример 14. Зависимости парциальных молярных теплот растворения свинца и висмута от состава расплава Pb – Bi описываются уравнениями:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}} = -4950 x_{\text{Bi}}^2 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right], \quad \Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = -4950 x_{\text{Pb}}^2 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right].$$

Какое количество тепла выделится или поглотится при образовании из чистых компонентов 450 г раствора, в котором концентрация висмута равна 20 мас. %.

Решение. Теплоту смешения при образовании раствора определим по уравнению:

$$\Delta H_{\text{см}} = n_{\text{Pb}} \Delta \bar{H}_{\text{Pb}} + n_{\text{Bi}} \Delta \bar{H}_{\text{Bi}}. \quad (1)$$

Рассчитаем числа молей свинца и висмута в заданном растворе, а также их молярные доли.

$$n_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} = \frac{450 \cdot 0,80}{207,2} = 1,74 \text{ моль}; \quad n_{\text{Bi}} = \frac{m_{\text{Bi}}}{M_{\text{Bi}}} = \frac{450 \cdot 0,20}{209} = 0,43 \text{ моль};$$

$$x_{\text{Pb}} = \frac{n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Pb}} + n_{\text{Bi}}} = \frac{1,74}{1,74 + 0,43} = 0,8018; \quad x_{\text{Bi}} = \frac{0,43}{1,74 + 0,43} = 0,1982.$$

Вычисляем парциальные молярные теплоты растворения свинца и висмута.

$$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}} = -4950 \cdot 0,1982^2 = -194,45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; \quad \Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = -4950 \cdot 0,8018^2 = -3182,27 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Определяем теплоту смешения по уравнению (1)

$$\Delta H_{\text{см}} = 1,74(-194,45) + 0,43(-3182,27) = -1706,7 \text{ Дж}.$$

Так как теплота смешения отрицательна, то процесс образования раствора экзотермический и теплота выделяется.

Пример 15. Парциальные молярные энтропии и теплоты растворения компонентов в твердом растворе Ni – Au, содержащем 70% (мол.) Ni, таковы:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ni}} = 2390 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; \quad \Delta \bar{H}_{\text{Au}} = 28150 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Ni}} = 2,86 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad \Delta \bar{S}_{\text{Au}} = 28,30 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Возможно ли образование раствора этого состава при 600 и 800 °С?

Решение. Чтобы ответить на поставленный вопрос, надо определить величину изменения свободной энергии Гиббса

$$\Delta G_{\text{см}} = n_{\text{Ni}} (\Delta \bar{H}_{\text{Ni}} - T \Delta \bar{S}_{\text{Ni}}) + n_{\text{Au}} (\Delta \bar{H}_{\text{Au}} - T \Delta \bar{S}_{\text{Au}}).$$

В расчете на 1 моль раствора при 600 °С

$$\Delta G_{\text{см}} = 0,7(2390 - 600 \cdot 2,86) + 0,3(28150 - 600 \cdot 28,3) =$$

$$= -74,75 + 1033,23 = 958,48 \text{ Дж} > 0,$$

а при 800 °С $\Delta G_{\text{см}} = -475,15 - 664,77 = -1139,92 \text{ Дж} < 0$. Таким образом, образование раствора такой концентрации из чистых компонентов возможно при 800 °С.

При охлаждении до 600 °С раствор становится термодинамически нестабильным. Его распад начинает происходить при температурах ниже той, при которой $\Delta G_{\text{см}} = 0$. Рассчитаем эту температуру T^*

$$\begin{aligned} 0 &= 0,7(2390 - 2,86T^*) + 0,3(28150 - 28,3T^*); \\ 0 &= 0,7 \cdot 2390 + 0,3 \cdot 28150 - T^*(0,7 \cdot 2,86 + 0,3 \cdot 28,3); \\ T^* &= \frac{0,7 \cdot 2390 + 0,3 \cdot 28150}{0,7 \cdot 2,86 + 0,3 \cdot 28,3} = 964 \text{ К} = 691 \text{ °С}. \end{aligned}$$

Пример 16. Парциальные молярные теплоты растворения кремния и марганца в растворе Si – Mn, содержащем 70 мол.% кремния, равны соответственно –3800 и –83500 Дж/моль. Определить теплоту, выделяющуюся при образовании 1 кг раствора этого состава.

Решение. Количество теплоты, выделяющейся при образовании данного раствора, определим по уравнению

$$\Delta H = n_{\text{Si}} \Delta \bar{H}_{\text{Si}} + n_{\text{Mn}} \Delta \bar{H}_{\text{Mn}}. \quad (1)$$

Определим массовые доли компонентов в растворе.

$$w_{\text{Si}} = \frac{X_{\text{Si}}}{X_{\text{Si}} + X_{\text{Mn}} \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{Si}}}} = \frac{70}{70 + 30 \frac{55}{28,1}} = 0,5438; \quad w_{\text{Mn}} = 0,4562.$$

Вычислим числа молей кремния и марганца в 1 кг раствора.

$$n_{\text{Si}} = \frac{m_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}} = \frac{10^3 \cdot 0,5438}{28,1} = 19,35 \text{ моль}; \quad n_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}} = \frac{10^3 \cdot 0,4562}{55} = 8,29 \text{ моль}.$$

Подставив найденные величины в уравнение (1), получим для выделившейся теплоты

$$\Delta H = 19,35(-3800) + 8,29(-83500) = -765700 \text{ Дж}.$$

Пример 17. Парциальные молярные теплоты растворения никеля и золота в твердом растворе Ni – Au, содержащем 41,1 мас.% никеля, равны соответственно 4780 Дж/моль и 22300 Дж/моль. Энтропия смешения при образовании 1 моля раствора $\Delta S_m = 10,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. При каких температурах возможно образование раствора этого состава?

Решение. Условием образования раствора является соотношение $\Delta G \leq 0$. Следовательно, определить температуру, выше которой возможно образование раствора этого состава, можно по уравнению:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T^* \Delta S_m = 0; \quad T = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}.$$

Определим теплоту смешения в расчете на моль раствора

$$\Delta H_m = x_{\text{Ni}} \Delta \bar{H}_{\text{Ni}} + x_{\text{Au}} \Delta \bar{H}_{\text{Au}}.$$

Молярная доля никеля

$$x_{\text{Ni}} = \frac{W_{\text{Ni}}}{W_{\text{Ni}} + W_{\text{Au}} \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Au}}}} = \frac{41,1}{41,1 + 58,9 \frac{58,7}{196}} = 0,70.$$

Определим температуру, выше которой возможно образование твердого раствора заданной концентрации

$$T^* = \frac{x_{\text{Ni}} \Delta \bar{H}_{\text{Ni}} + x_{\text{Au}} \Delta \bar{H}_{\text{Au}}}{\Delta S_m} = \frac{0,7 \cdot 4780 + 0,3 \cdot 22300}{10,2} = 984 \text{ K.}$$

2.2. Задачи для самостоятельного решения

22. Зависимости химических потенциалов компонентов раствора углерода в железе от состава описываются уравнениями (Дж/моль):

$$\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{Fe}} - 98000 x_{\text{C}}^2;$$

$$\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{C}} - 98000 x_{\text{Fe}}^2.$$

Найти зависимость молярной энергии Гиббса раствора от состава.

Ответ: $G = x_{\text{Fe}} \mu_{\text{Fe}}^{\circ} + x_{\text{C}} \mu_{\text{C}}^{\circ} + RT (x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{C}} \ln x_{\text{C}}) - 98000 x_{\text{Fe}} x_{\text{C}}$ (Дж/моль).

23. Зависимость свободной энергии расплава Mn – C от чисел молей компонентов можно представить уравнением

$$G = n_{\text{Mn}} \mu_{\text{Mn}}^{\circ} + n_{\text{C}} \mu_{\text{C}}^{\circ} + RT (n_{\text{Mn}} \ln x_{\text{Mn}} + n_{\text{C}} \ln x_{\text{C}}) - 121400 \frac{n_{\text{Mn}} n_{\text{C}}}{n_{\text{Mn}} + n_{\text{C}}} \text{ (Дж)}.$$

Найти выражения для химических потенциалов компонентов.

Ответ: $\mu_{\text{Mn}} = \mu_{\text{Mn}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{Mn}} - 121400 x_{\text{C}}^2$; $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{C}} - 121400 x_{\text{Mn}}^2 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right)$.

24. При смешении 125,4 г висмута с 9,73 г магния выделилось 16200 Дж тепла. Определить парциальную молярную теплоту растворения висмута, если парциальная молярная теплота растворения магния в этом растворе равна –34900 Дж/моль.

Ответ: –3710 Дж/моль.

25. Зависимость молярной теплоты смешения от молярной доли кремния в растворе Si – Mn описывается уравнением

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

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

Ответ: –3300 Дж/моль.

26. При образовании 1 моля силикомарганца, атомная доля кремния в котором равна 0,3, выделилось 28700 Дж тепла. Парциальная молярная теплота растворения марганца $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$ в растворе такого состава равна –3770 Дж/моль. Определить парциальную молярную теплоту растворения кремния.

Ответ: –86870 Дж/моль.

27. Удельный объем водного раствора перекиси водорода связан с массовой долей H_2O_2 уравнением

$$V_{\text{уд}} = 1,003(1 + \omega) + 0,6935\omega - 0,036\omega(1 - \omega), \text{ см}^3/\text{г}.$$

Найти парциальные молярные объемы H_2O и H_2O_2 для раствора, в котором $\omega = 0,4$.

Ответ: 17,95 и 23,14 $\text{см}^3/\text{моль}$.

28. Зависимость теплоты смешения расплава FeO – Fe₂O₃ от ионных долей железа определяется уравнением

$$\Delta H = -48,6x_{\text{Fe}^{2+}}x_{\text{Fe}^{3+}}, \text{ кДж/моль катионов.}$$

Вычислить парциальные молярные теплоты компонентов расплава, содержащего 35 мас.% FeO.

Ответ: $-19,0$ кДж/моль; $-13,6$ кДж/моль.

29. Плотность 10%-ного (по массе) раствора NH_4Cl в воде равна $1,029 \text{ г/см}^3$, плотность твердого NH_4Cl – $1,536 \text{ г/см}^3$, плотность воды – $0,9974 \text{ г/см}^3$. Определить изменение объёма при образовании 100 г 10%-ного раствора и при образовании моля такого раствора.

Ответ: $0,436 \text{ см}^3/100 \text{ г раствора}$; $0,084 \text{ см}^3/\text{моль}$.

30. При 283 К плотность спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна $0,7936 \text{ г/см}^3$, плотность воды – $0,9991 \text{ г/см}^3$, плотность 50%-ного (по массе) раствора спирта в воде – $0,9179 \text{ г/см}^3$. Определить изменение объёма при смешении 50 г спирта с 50 г воды и при образовании одного моля раствора.

Ответ: $-4,105 \text{ см}^3/100 \text{ г раствора}$; $-1,062 \text{ см}^3/\text{моль}$.

31. Определить молярный объём 20%-ного (по массе) раствора метилового спирта в воде, если парциальные молярные объёмы воды и спирта в нем равны 18 и $37,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Ответ: $20,435 \text{ см}^3/\text{моль}$.

32. Определить (оценить) графически парциальные молярные объёмы растворенного вещества, используя следующие данные:

Число молей FeCl_3 в 100 г воды	0,0000	0,0126	0,0257	0,0394	0,0536
Объём раствора, содержащего 100 г воды, см^3	100,13	100,58	100,98	101,38	101,73

Вычислить парциальные молярные объёмы воды.

Ответ: $\sim 40,0$; 33,5; 29,5; 26,0; $23,5 \text{ см}^3/\text{моль}$.

18,023; $\sim 18,03$; 18,04; 18,06; $18,085 \text{ см}^3/\text{моль}$.

33. По данным о зависимости молярной теплоты образования раствора меди с серебром от состава при 1428 К определить (оценить) графическим методом парциальные молярные теплоты растворения компонентов в растворах, содержащих 30, 50 и 90 мас.% серебра. Оценить теплоту растворения серебра в чистой меди и меди в чистом серебре. Каков состав раствора (молярная доля и мас.%), в котором парциальные молярные теплоты компонентов равны?

x_{Ag}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔH_m , кДж/моль	1,38	2,41	3,14	3,60	3,81	3,77	3,46	2,81	1,78

Ответ: $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} \approx 9,35$; 6,4; 0,95 кДж/моль. $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^\infty \approx 16,7$ кДж/моль.

$\Delta \bar{H}_{\text{Cu}} \approx 0,85$; 1,95; 12,1 кДж/моль. $\Delta \bar{H}_{\text{Cu}}^\infty \approx 22,2$ кДж/моль.

В растворе с $x_{\text{Ag}} \approx 0,54$ ($\sim 66,7$ мас.% Ag) $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = \Delta \bar{H}_{\text{Cu}} \approx 3,82$ кДж/моль.

34. Зависимости парциальных молярных энтальпий растворения компонентов расплава $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ от ионных долей в интервале $\frac{1}{3} \leq x_{\text{Si}}^+ \leq 1$ описываются уравнениями

$$\Delta \bar{H}_{\text{CaO}} = 26,34 - 113(x_{\text{Si}}^+)^2 + 79,0(6x_{\text{Si}}^+ - 5)(x_{\text{Si}}^+)^2, \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{SiO}_2} = -113(x_{\text{Ca}}^+)^2 + 158,0(2 - 3x_{\text{Ca}}^+)(x_{\text{Ca}}^+)^2, \text{ кДж/моль.}$$

Определить зависимость молярной энтальпии смешения от состава и вычислить энтальпию смешения расплава, содержащего 422 г CaO и 578 г SiO₂.

Ответ: -22,424 кДж/моль.

35. Относительные химические потенциалы компонентов в сплаве железо – медь, содержащем 40 мол.% Fe при 1873 К, таковы:

$$\Delta \mu_{\text{Fe}} = -3020 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta \mu_{\text{Cu}} = -1690 \text{ Дж/моль}.$$

Энтальпия смешения этого расплава $\Delta H_m = 8240 \text{ Дж/моль}$. Определить энтропию смешения раствора и сравнить её значение с величиной для совершенного раствора, рассчитанной по формуле

$$\Delta S_m^{\text{cob.}} = -R(x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}}).$$

Ответ: 5,586 Дж/моль·К, практически равно $\Delta S_m^{\text{cob.}} = 5,595 \text{ Дж/моль·К}$.

3. Совершенные растворы. Закон Рауля

В совершенных растворах для любого компонента при постоянной температуре соблюдается закон Рауля

$$p_i = p_i^\circ x_i,$$

где p_i – давление i -того компонента в насыщенных парах над раствором; p_i° – давление насыщенного пара чистого i -того компонента при заданной температуре; x_i – молярная доля компонента в растворе. Например, для совершенного бинарного раствора характерные линейные зависимости представлены на рис. 4 пунктирными линиями.

Совершенный жидкий (твердый) раствор как и смеси идеальных газов образуется без теплового эффекта $\Delta H_{\text{см}}^{(\text{cob})} = 0$, но с изменением энтропии

$$\Delta S_{\text{см}}^{(\text{cob})} = -R \sum n_i \ln x_i.$$

Поэтому изменение свободной энергии Гиббса при образовании совершенного раствора из чистых компонентов

$$\Delta G_{\text{см}}^{(\text{cob})} = \Delta H_{\text{см}}^{(\text{cob})} - T \Delta S_{\text{см}}^{(\text{cob})} = RT \sum n_i \ln x_i.$$

Для бинарного совершенного раствора

$$\Delta S_{\text{см}}^{(\text{cob})} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2),$$

$$\Delta G_{\text{см}}^{(\text{cob})} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

3.1. Примеры решения задач

Пример 18. Давление насыщенного пара воды при 65 °С равно 25,0 кПа. Определить давление насыщенного пара над раствором, полученным смешением при этой температуре 15 г сахара C₁₂H₂₂O₁₁ (индекс 2) и 100 г воды (индекс 1).

Решение. Сахар – "нелетучее" вещество, так как для чистых сахара и воды $p_1^\circ \gg p_2^\circ \approx 0$. Кроме того, полученный раствор – разбавленный, так как ($M_1 = 18$, $M_2 = 342 \text{ г/моль}$)

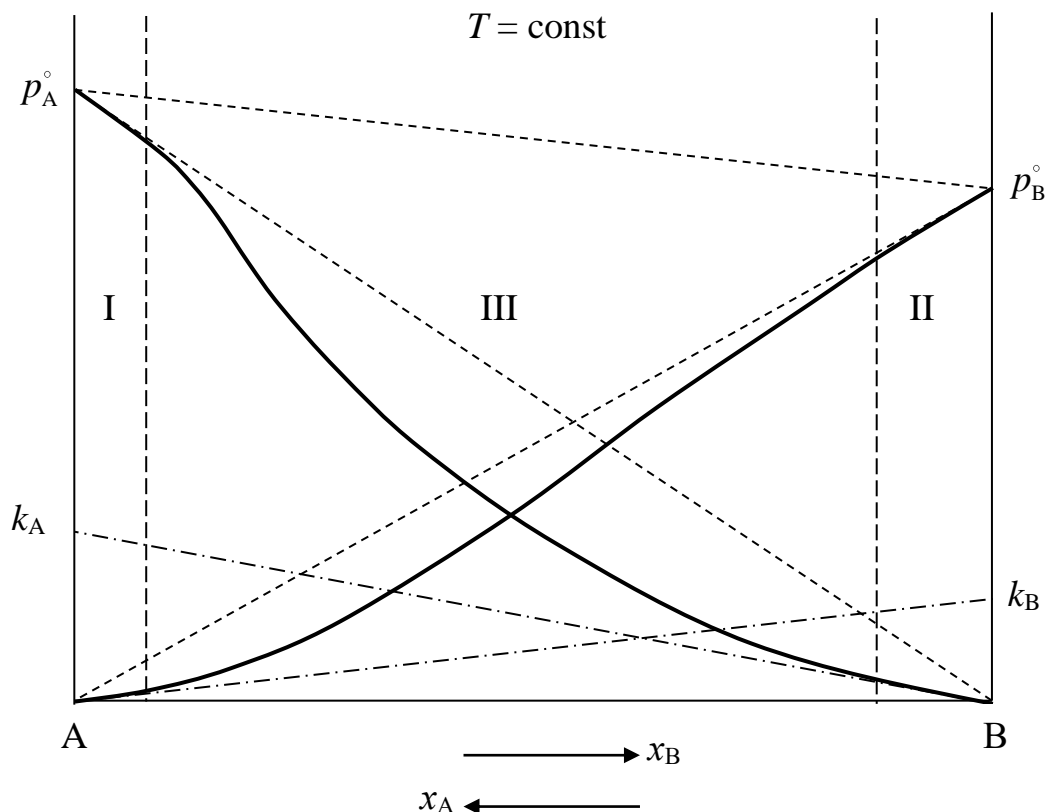


Рис. 4. Упругость паров над бинарным раствором:

- совершенный раствор $p_A = p_A^0 x_A$, $p_B = p_B^0 x_B$, $P = p_A + p_B$;
 - · - · · · · · разбавленный идеальный раствор (отрицательные отклонения)
 область I: $p_A = p_A^0 x_A$, $p_B = k_B x_B$; область II: $p_B = p_B^0 x_B$, $p_A = k_A x_A$;
 ————— реальный раствор (отрицательные отклонения от закона Рауля, положительные – от закона Генри) $p_A = p_A^0 a_A^R$, $p_B = p_B^0 a_B^R$

$$x_2 = \frac{\frac{15}{342}}{\frac{100}{18} + \frac{15}{342}} = 0,0078, \quad x_1 = 1 - 0,0078 = 0,9922,$$

поэтому парциальное давление паров сахара над раствором исчезающе малая величина. Следовательно, упругость паров над раствором

$$P \approx p_1 = p_1^0 x_1 = 25,0 \cdot 0,9922 = 24,8 \text{ кПа.}$$

Пример 19. Концентрация карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в водном растворе составляет 10 мас.%. Определить давление насыщенного пара над этим раствором при нормальной температуре кипения.

Решение. Карбамид (другое название мочевины) – слабо летучее вещество, поэтому $P \approx p_{\text{H}_2\text{O}}$. Определим молярную долю воды в этом растворе:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}}} = \frac{90}{90 + 10 \frac{18}{60}} = 0,968.$$

При нормальной температуре кипения чистой воды 100 °С давление насыщенного пара воды составляет $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$, поэтому по закону Рауля:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ x_{\text{H}_2\text{O}} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,968 = 9,806 \cdot 10^4 \text{ Па} = 0,968 \text{ атм}.$$

Пример 20. Определить молекулярную массу мало летучего анилина, если при 30 °С давление пара раствора, содержащего 3,09 г анилина в 370 г эфира $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, равно 643,6 мм рт. ст., а давление пара чистого эфира при температуре 30 °С равно 647,9 мм рт. ст.

Решение. Используя закон Рауля, определим молярную долю растворителя (эфира)

$$x_{\text{эф}} = \frac{p_{\text{эф}}}{p_{\text{эф}}^\circ} = \frac{643,6}{647,9} = 0,9934.$$

По определению

$$x_{\text{эф}} = \frac{n_{\text{эф}}}{n_{\text{эф}} + n_{\text{ан}}} = \frac{m_{\text{эф}}}{m_{\text{эф}} + m_{\text{ан}}} \frac{M_{\text{эф}}}{M_{\text{ан}}}.$$

Отсюда

$$M_{\text{ан}} = \frac{x_{\text{эф}} m_{\text{ан}} M_{\text{эф}}}{m_{\text{эф}} (1 - x_{\text{эф}})}.$$

Молярная масса эфира $M_{\text{эф}} = 74 \text{ г/моль}$ и, следовательно,

$$M_{\text{ан}} = \frac{0,9934 \cdot 3,09 \cdot 74}{370(1 - 0,9934)} = 93,02 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Пример 21. Давление насыщенного пара воды при 55 °С равно 118 мм рт. ст. Определить упругость пара раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, концентрация которой в растворе составляет 15 мас.%. Какой должна быть концентрация (мас.%) мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в водном растворе, чтобы упругости паров раствора глюкозы и раствора мочевины были одинаковы?

Решение. Упругость пара над раствором глюкозы определим по закону Рауля $p^{(\text{гл})} \approx p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{гл})} = p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ x_{\text{H}_2\text{O}}$. Найдем молярную долю воды

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{гл})} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{гл}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{гл}}}} = \frac{85}{85 + 15 \frac{18}{180}} = 0,9826.$$

Следовательно, $p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{гл})} = 118 \cdot 0,9826 = 115,95 \text{ мм рт. ст.}$

Упругости паров над растворами нелетучих веществ определяются соотношениями

$$P^{(\text{гл})} \approx p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{гл})} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{гл})},$$

$$P^{(\text{моч})} \approx p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{моч})} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{моч})}.$$

Из равенства упругостей паров $P^{(\text{гл})} = P^{(\text{моч})}$ следует $x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{моч})} = x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{гл})} = 0,9826$ и следовательно $x_{\text{моч}} = 0,0174$. Поэтому

$$W_{\text{моч}} = \frac{x_{\text{моч}} M_{\text{моч}}}{x_{\text{моч}} M_{\text{моч}} + x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}} 100 = \frac{1,74 \cdot 60}{0,0174 \cdot 60 + 0,9826 \cdot 18} = 5,57 \text{ мас.}\%.$$

Пример 22. Давление насыщенного пара воды при 40 °С равно 55,32 мм рт. ст. Через водный раствор сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, концентрация которого 7 мас.%, пропустили некоторое количество азота при давлении 760 мм рт. ст. При этом масса раствора уменьшилась на 0,45 г. Каков объем пропущенного через раствор азота?

Решение. В газовой фазе над раствором находятся пары воды и азот, пропущенный через водный раствор сахара. Для смеси идеальных газов справедливо соотношение $p_i / n_i = \text{const}$, поэтому $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}}$. Так как сахар нелетучее вещество,

а раствор разбавленный, то упругость пара раствора равна давлению пара воды над раствором $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} x_{\text{H}_2\text{O}}$, где $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная доля воды в растворе. Определим молярную долю воды в растворе и упругость пара раствора.

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{сах}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{сах}}}} = \frac{93}{93 + 7 \frac{18}{342}} = 0,996;$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 55,32 \cdot 0,996 = 55,1 \text{ мм рт. ст.}$$

Масса раствора уменьшилась за счет уноса воды с азотом. Поэтому количество воды в газовой фазе $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$. Парциальное давление азота при общем давлении 760 мм рт. ст. $p_{\text{N}_2} = 760 - 55,1 = 704,9$ мм рт. ст. Отсюда

$$n_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{N}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,45 \cdot 704,9}{18 \cdot 55,1} = 0,32 \text{ моль.}$$

Определим объем азота, пропущенного через раствор, при 1 атм

$$V_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{P} = \frac{0,32 \cdot 0,082 \cdot 313}{1} = 8,224 \text{ л.}$$

Пример 23. Давление пара чистого магния при 943 К равно $5,37 \cdot 10^{-3}$ атм. При добавлении к магнию некоторого количества алюминия давление пара магния над раствором уменьшилось на $0,37 \cdot 10^{-3}$ атм. Определить концентрацию растворенного алюминия.

Решение. Давление пара магния над раствором Mg – Al составит

$$p_{\text{Mg}} = 5,37 \cdot 10^{-3} - 0,37 \cdot 10^{-3} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ атм.}$$

Определим молярную долю магния в растворе по закону Рауля $p_{\text{Mg}} = p_{\text{Mg}}^{\circ} x_{\text{Mg}}$, $x_{\text{Mg}} = 5,0 \cdot 10^{-3} / 5,37 \cdot 10^{-3} = 0,931$; $x_{\text{Al}} = 0,069$. Массовая доля алюминия в растворе

$$w_{\text{Al}} = \frac{x_{\text{Al}}}{x_{\text{Al}} + (1 - x_{\text{Al}}) \frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Al}}}} = \frac{0,069}{0,069 + 0,931 \frac{24,3}{27}} = 0,0761, \text{ или } 7,61 \text{ мас.}\%$$

Пример 24. Зависимости давления (атм) насыщенного пара чистых марганца и хрома от температуры описываются уравнениями:

$$\lg p_{\text{Mn}}^{\circ} = -\frac{13900}{T} - 2,52 \lg T + 14,39,$$

$$\lg p_{\text{Cr}}^{\circ} = -\frac{20400}{T} - 1,82 \lg T + 13,53.$$

Жидкие растворы Mn – Cr являются совершенными. Вычислить для 2223 К состав пара над раствором Mn – Cr, в котором концентрация марганца составляет 15 мас. %.

Решение. В совершенном растворе для всех компонентов выполняется закон Рауля $p_i = p_i^{\circ} x_i^{(\text{ж.р.})}$. Определим давления насыщенного пара чистых компонентов при 2223 К:

$$\lg p_{\text{Mn}}^{\circ} = -\frac{13900}{2223} - 2,52 \lg 2223 + 14,39 = -0,2971, \quad p_{\text{Mn}}^{\circ} = 0,505 \text{ атм};$$

$$\lg p_{\text{Cr}}^{\circ} = -\frac{20400}{2223} - 1,82 \lg 2223 + 13,53 = -1,7382, \quad p_{\text{Cr}}^{\circ} = 0,0183 \text{ атм}.$$

Рассчитаем молярную долю марганца в растворе:

$$x_{\text{Mn}}^{(\text{ж.р.})} = \frac{W_{\text{Mn}}}{W_{\text{Mn}} + (100 - W_{\text{Mn}}) \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{Cr}}}} = \frac{15}{15 + 85 \frac{54,94}{52}} = 0,143; \quad x_{\text{Cr}}^{(\text{ж.р.})} = 0,857.$$

Вычислим давления паров компонентов раствора при 2223 К и общее давление газовой фазы над раствором:

$$p_{\text{Mn}} = p_{\text{Mn}}^{\circ} x_{\text{Mn}}^{(\text{ж.р.})} = 0,505 \cdot 0,143 = 0,0722 \text{ атм},$$

$$p_{\text{Cr}} = p_{\text{Cr}}^{\circ} x_{\text{Cr}}^{(\text{ж.р.})} = 0,0183 \cdot 0,857 = 0,0157 \text{ атм},$$

$$P = 0,0722 + 0,0157 = 0,0879 \text{ атм}.$$

Считая пары марганца и хрома идеальными газами и используя уравнение Дальтона для смеси идеальных газов $p_i = P_{\text{общ}} x_i^{(\text{газ})}$, определим состав пара над раствором в молярных долях

$$x_{\text{Mn}}^{(\text{газ})} = \frac{0,0722}{0,0879} = 0,821; \quad x_{\text{Cr}}^{(\text{газ})} = \frac{0,0157}{0,0879} = 0,179.$$

Пример 25. Расплавы Bi – Pb являются совершенными растворами. Определить концентрацию (мас. %) висмута в растворе, если при 650 К в паровой фазе над раствором содержится 45 % (мол.) свинца. Зависимости давления насыщенного пара Bi и Pb от температуры описываются уравнениями (атм):

$$\lg p_{\text{Bi}}^{\circ} = -\frac{10400}{T} - 1,26 \lg T + 9,47,$$

$$\lg p_{\text{Pb}}^{\circ} = -\frac{10130}{T} - 0,985 \lg T + 8,28.$$

Решение. Определим давления насыщенного пара чистых компонентов при 650 К:

$$\lg p_{\text{Bi}}^{\circ} = -\frac{10400}{650} - 1,26 \lg 650 + 9,47 = -10,074, \quad p_{\text{Bi}}^{\circ} = 8,43 \cdot 10^{-11} \text{ атм};$$

$$\lg p_{\text{Pb}}^{\circ} = -\frac{10130}{650} - 0,985 \lg 650 + 8,28 = -10,075, \quad p_{\text{Pb}}^{\circ} = 8,408 \cdot 10^{-11} \text{ атм}.$$

Для вычисления парциальных давлений Bi и Pb в газовой фазе воспользуемся уравнением Дальтона для смеси идеальных газов, а для определения молярных долей компонентов расплава – уравнением Рауля.

$$x_{\text{Bi}}^{(\text{газ})} = \frac{p_{\text{Bi}}}{p_{\text{Bi}} + p_{\text{Pb}}} = \frac{p_{\text{Bi}}^{\circ} x_{\text{Bi}}^{(\text{ж})}}{p_{\text{Bi}}^{\circ} x_{\text{Bi}}^{(\text{ж})} + p_{\text{Pb}}^{\circ} (1 - x_{\text{Bi}}^{(\text{ж})})}.$$

После преобразований получим

$$x_{\text{Bi}}^{(\text{ж})} = \frac{p_{\text{Pb}}^{\circ} x_{\text{Bi}}^{(\text{газ})}}{p_{\text{Bi}}^{\circ} + x_{\text{Bi}}^{(\text{газ})} (p_{\text{Pb}}^{\circ} - p_{\text{Bi}}^{\circ})} = \frac{8,408 \cdot 10^{-11} \cdot 0,55}{8,43 \cdot 10^{-11} + 0,55(8,408 - 8,43) \cdot 10^{-11}} = 0,5493.$$

Концентрация висмута в жидком растворе Bi – Pb

$$W_{\text{Bi}} = \frac{x_{\text{Bi}} 100}{x_{\text{Bi}} + (1 - x_{\text{Bi}}) \frac{M_{\text{Pb}}}{M_{\text{Bi}}}} = \frac{0,5493 \cdot 100}{0,5493 + (1 - 0,5493) \frac{207,2}{209}} = 54,67 \text{ мас.}\%$$

Пример 26. Приняв, что при температуре 20 °С жидкие SnCl₄ и CCl₄ образуют совершенный раствор, определить изменения энтропии и свободной энергии Гиббса при образовании 500 г раствора, в котором массовые доли компонентов равны.

Решение. При образовании совершенного бинарного раствора изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

Раствор образован смешением 250 г SnCl₄ и 250 г CCl₄. Следовательно,

$$n_{\text{SnCl}_4} = \frac{m_{\text{SnCl}_4}}{M_{\text{SnCl}_4}} = \frac{250}{260,7} = 0,96 \text{ моль},$$

$$n_{\text{CCl}_4} = \frac{m_{\text{CCl}_4}}{M_{\text{CCl}_4}} = \frac{250}{154} = 1,62 \text{ моль},$$

$$x_{\text{SnCl}_4} = \frac{n_{\text{SnCl}_4}}{n_{\text{SnCl}_4} + n_{\text{CCl}_4}} = 0,372,$$

$$x_{\text{CCl}_4} = 1 - 0,372 = 0,628.$$

Вычислим изменение энтропии

$$\Delta S = -8,314 (0,96 \ln 0,372 + 1,62 \ln 0,628) = 14,16 \text{ Дж/К.}$$

Изменение свободной энергии Гиббса при образовании совершенного раствора

$$\Delta G = -T\Delta S = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = -293 \cdot 14,16 = -4149 \text{ Дж.}$$

Пример 27. Давления насыщенного пара CsCl над совершенным солевым расплавом CsCl – BaCl₂, в котором концентрация BaCl₂ равна 10 мас.%, и над чистым хлористым цезием при температуре 700 °С равны 0,542 и 0,590 атм соответственно. Определить молекулярную массу BaCl₂.

Решение. Определим молярную долю CsCl в растворе.

$$x_{\text{CsCl}} = \frac{p_{\text{CsCl}}}{p_{\text{CsCl}}^{\circ}} = \frac{0,542}{0,590} = 0,9186.$$

Из соотношения между молярной долей вещества в растворе и его массовым процентом

$$x_1 = \frac{W_1}{W_1 + W_2 \frac{M_1}{M_2}}$$

получим

$$M_{\text{BaCl}_2} = \frac{x_{\text{CsCl}} M_{\text{CsCl}} (100 - W_{\text{CsCl}})}{W_{\text{CsCl}} - x_{\text{CsCl}} W_{\text{CsCl}}} = \frac{0,9186 \cdot 168,4 (100 - 90)}{90 - 0,9186 \cdot 90} = 211,2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

3.2. Задачи для самостоятельного решения

36. Этанол C₂H₅OH и метанол CH₃OH образуют совершенные растворы. Давление пара этанола при 20 °С равно 44,5, а метанола – 88,7 мм рт. ст. Рассчитать парциальные давления паров компонентов, общие давления паров и составы паров над растворами, полученными смешением 50, 100 и 150 г метанола со 100 г этанола. Представить графически результаты расчетов.

Ответ: $p_{\text{эт}} = 25,9; 18,25; 14,11$ мм рт. ст. $P_{\text{общ}} = 62,98; 70,58; 74,69$ мм рт. ст.
 $x_{\text{эт}} = 0,411; 0,259; 0,189$.

37. Давление пара железа при 1868 К над раствором марганца в железе, полученным смешением 27 г железа и 3 г 50%-ного (по массе) ферромарганца, равно $4,65 \cdot 10^{-5}$ бар. Каким должен быть состав сплава (мас.%), над которым давление пара железа $1,50 \cdot 10^{-5}$ бар? Расплав Fe – Mn является совершенным раствором. Представить графически результаты расчетов для упругости паров железа над расплавленным ферромарганцем.

Ответ: 69 мас.% Mn.

38. Зависимости давлений паров (атм) чистых жидких железа и хрома от температуры описываются уравнениями:

$$\lg p_{\text{Fe}}^{\circ} = -\frac{19710}{T} - 1,27 \lg T + 10,39;$$

$$\lg p_{\text{Cr}}^{\circ} = -\frac{20400}{T} - 1,82 \lg T + 13,35.$$

Вычислить общее давление паров при 1950 °С над раствором, концентрация хрома в котором 20 мас.%. Расплав феррохрома считать совершенным раствором.

Ответ: $4,037 \cdot 10^{-3}$ атм.

39. Вычислить давление пара 5% (по массе) водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ при 100 °С. Какой должна быть концентрация глицерина $C_3H_8O_3$ в водном растворе, чтобы давление пара над ним при 100 °С было таким же. Сахар и глицерин – нелетучие вещества.

Ответ: 757,9 мм рт. ст.; 1,415 мас. %.

40. Давление пара марганца над расплавом с концентрацией никеля 25 мас. % при 1939 К равно $6,96 \cdot 10^{-2}$ бар. Давление пара над чистым марганцем при этой температуре $9,12 \cdot 10^{-2}$ бар, а его молярная масса 54,938 г/моль. Определить молярную массу никеля.

Ответ: 58,983 г/моль.

41. При нормальном давлении через водный раствор нелетучего вещества пузырьками пропущен азот, который занимал объем 10,5 л при 25 °С и давлении 1 атм. Масса раствора при этом уменьшилась на 0,2455 г. Какова молярная доля растворенного вещества? Упругость пара чистой воды при 25 °С 23,76 мм рт. ст.

Ответ: 0,016.

42. При 30°С упругость пара чистой воды 31,84 мм рт. ст. Сколько инертного газа (объем его измерен при 30 °С и давлении 1 атм) нужно пузырьками пропустить при нормальном давлении через водный раствор нелетучего вещества, чтобы потеря массы раствора составила 0,5 г, если молярная доля растворенного вещества 0,02?

Ответ: 16,12 л.

43. Зависимости давлений паров (атм) чистых жидких железа и марганца от температуры описываются уравнениями:

$$\lg p_{Fe}^{\circ} = -\frac{19710}{T} - 1,27 \lg T + 10,39;$$

$$\lg p_{Mn}^{\circ} = -\frac{14850}{T} - 2,52 \lg T + 15,00.$$

Определить концентрацию марганца (мас. %) в растворе с железом, в парах над которым концентрации компонентов (мол. %) одинаковы при 1500 °С. Жидкий расплав Fe – Mn является совершенным раствором.

Ответ: $5,05 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

44. Давления насыщенных паров (атм) жидких хлоридов серебра и свинца зависят от температуры следующим образом:

$$\lg p_{AgCl}^{\circ} = -\frac{11320}{T} - 2,55 \lg T + 14,46;$$

$$\lg p_{PbCl_2}^{\circ} = -\frac{10000}{T} - 6,65 \lg T + 28,72.$$

Жидкие расплавы этих хлоридов являются совершенными растворами. Определить концентрацию $PbCl_2$ (мас. %) в растворе, пары которого при 850 К содержат 1 мол. % $AgCl$.

Ответ: 2,95 мас. %.

45. Жидкие расплавы хлоридов свинца и лития являются совершенными растворами. Определить энтропию смешения 20 г LiCl и 200 г PbCl₂. Вычислить изменения химических потенциалов PbCl₂ и LiCl при переходе хлоридов из чистого жидкого состояния в этот раствор при 800 К.

Ответ: 6,651 Дж/К; –3353 и –6161 Дж/моль.

46. При температуре 313 К давления паров дихлорэтана и бензола равны $2,066 \cdot 10^4$ и $2,433 \cdot 10^4$ Па соответственно. Экспериментально определенные парциальные давления дихлорэтана и бензола в зависимости от состава раствора приведены в таблице.

$x_{C_6H_6}$	0,130	0,257	0,560	0,695	0,972	0,875
$p_{C_2H_4Cl_2} \cdot 10^{-4}$, Па	1,791	1,507	0,933	0,664	0,429	0,247
$p_{C_6H_6} \cdot 10^{-4}$, Па	0,293	0,648	1,347	1,663	1,933	2,140

Построить графики зависимостей парциальных давлений компонентов и общего давления от состава жидкого раствора. Можно ли при температуре 313 К считать раствор совершенным? Рассчитать состав раствора, который будет кипеть под давлением $2,267 \cdot 10^4$ Па при 313 К, и давление, под которым при 313 К закипит раствор с концентрацией бензола 40 мол.%. Полученные результаты сравнить с графиком.

Ответ: Да; 0,548; $2,213 \cdot 10^4$ Па.

47. Давление пара над чистым свинцом при 1358 К равняется $5,58 \cdot 10^{-3}$ бар. Определить давление пара свинца над расплавом, приготовленным из 18,9 г свинца и 1,1 г Ag. Расплав – совершенный раствор.

Ответ: $5,02 \cdot 10^{-3}$ бар.

48. Давление насыщенного пара над чистым серебром при 1270 К равняется $8,71 \cdot 10^{-6}$ бар. Определить давление пара Ag над совершенным раствором Ag – Au, содержащим 5 мас.% золота.

Ответ: $8,47 \cdot 10^{-6}$ бар.

49. Раствор бензола C₆H₆ в толуоле C₇H₈ можно считать совершенным. При температуре 300 К давление насыщенного пара над бензолом равно $1,603 \cdot 10^4$ Па, а над толуолом – $0,489 \cdot 10^4$ Па. Определить давления паров над раствором с 30 мол.% бензола и над раствором, содержащим по 0,1 кг каждого вещества. Вычислить ΔS , ΔG при образовании моля раствора с концентрацией бензола 30 мол.%.

Ответ: $0,481 \cdot 10^4$ и $0,868 \cdot 10^4$; $0,342 \cdot 10^4$ и $0,224 \cdot 10^4$; $0,823 \cdot 10^4$ и $1,092 \cdot 10^4$ Па.

5,079 Дж/моль·К; –1523,6 Дж/моль.

4. Кипение и кристаллизация растворов нелетучих веществ в жидкостях

Из-за понижения согласно закону Рауля упругости пара растворы нелетучих веществ закипают при более высокой температуре и начинают кристаллизироваться при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Повышение температуры кипения разбавленного раствора пропорционально его моляльности и для бинарного раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = E c_{m,2} = E \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}, \quad (4.1)$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя, не зависящая от природы растворенного вещества и равная повышению температуры кипения раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества на 1000 г растворителя, К·кг/моль; c_m – моляльность раствора, моль/кг; m_1 и m_2 – массы растворителя и растворенного вещества, г; M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль. Понижение температуры начала кристаллизации $\Delta T_{\text{кр}}$ раствора тоже пропорционально моляльной концентрации раствора и выражается уравнением

$$\Delta T_{\text{кр}} = K c_{m,2} = K \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}, \quad (4.2)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя, не зависящая от природы растворенных веществ и равная понижению температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль неэлектролита на 1000 г растворителя, $\frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$.

Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные растворителя вычисляются по формулам

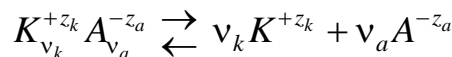
$$E = \frac{R(T_{\text{кип},1}^\circ)^2 M_1}{\Delta H_{\text{исп},1}^\circ \cdot 10^3}, \quad K = \frac{R(T_{\text{кр},1}^\circ)^2 M_1}{\Delta H_{\text{пл},1}^\circ \cdot 10^3},$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; $T_{\text{кип},1}^\circ$ и $T_{\text{кр},1}^\circ$ – нормальные температуры кипения и кристаллизации чистого растворителя, К; $\Delta H_{\text{исп},1}^\circ$ и $\Delta H_{\text{пл},1}^\circ$ – теплоты испарения и плавления растворителя, Дж/моль.

Физико-химические методы определения молекулярной массы растворенного вещества по измеренному экспериментально повышению температуры кипения (эбулиоскопия) и понижению температуры кристаллизации (криоскопия) базируются на уравнениях

$$M_2 = \frac{E m_2 \cdot 10^3}{m_1 \Delta T_{\text{кип}}}, \quad M_2 = \frac{K m_2 \cdot 10^3}{m_1 \Delta T_{\text{кр}}}. \quad (4.3)$$

Если растворенное вещество является электролитом $K_{v_k}^{+z_k} A_{v_a}^{-z_a}$, то число растворенных частиц из-за электролитической диссоциации



больше числа молекул электролита в $i = 1 + (v - 1)\alpha$ раз, где $v = v_k + v_a$ — число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита; α – степень диссоциации. Число i называется изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа. Из-за увеличения числа растворенных частиц моляльность раствора увеличивается в i раз, поэтому формулы (4.1) и (4.2) изменяются

$$\Delta T_{\text{кип}} = E i c_{m,2}, \quad \Delta T_{\text{кр}} = K i c_{m,2}. \quad (4.4)$$

Коэффициент Вант-Гоффа может быть определен на основании экспериментально найденной “молекулярной” массы

$$i = \frac{M_{2(\text{табл})}}{M_{2(\text{эксп})}} = \frac{c_{m,2(\text{эксп.})}}{c_{m,2(\text{расч.})}}.$$

4.1. Примеры решения задач

Пример 28. Сколько граммов сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ необходимо растворить в 100 г воды, чтобы а) повысить температуру кипения раствора на один градус; б) понизить температуру замерзания на 1 градус? Эбулиоскопическая постоянная воды 0,512 К·кг/моль, а криоскопическая постоянная 1,86 К·кг/моль.

Решение. Используя уравнения (4.1) и (4.2) определим массу сахара:

$$\text{а) } \Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}, \quad m_2 = \frac{M_2 m_1 \Delta T_{\text{кип}}}{E \cdot 10^3} = \frac{342 \cdot 100 \cdot 1}{0,512 \cdot 10^3} = 66,8 \text{ г};$$

$$\text{б) } \Delta T_{\text{зам}} = K \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}, \quad m_2 = \frac{M_2 m_1 \Delta T_{\text{зам}}}{K \cdot 10^3} = \frac{342 \cdot 100 \cdot 1}{1,86 \cdot 10^3} = 18,34 \text{ г}.$$

Пример 29. Нормальная температура кипения бензола C_6H_6 равна 80,1 °С. При температуре 81 °С давление насыщенного пара бензола составляет 780,53 мм рт. ст. Раствор получен смешением 30 г нелетучего вещества и 200 г бензола. Определить: 1) давление насыщенного пара раствора при температуре кипения бензола; 2) молярную теплоту испарения бензола; 3) эбулиоскопическую постоянную бензола; 4) нормальную температуру кипения раствора. Молярная масса нелетучего растворенного вещества равна 96 г/моль.

Решение. Образован разбавленный раствор, пар которого содержит только бензол. Вычислим молярную долю бензола в растворе

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{200}{78}}{\frac{200}{78} + \frac{30}{96}} = 0,89.$$

1. Давление насыщенного пара раствора $P = p_1 = p_1^\circ x_1$, поэтому при нормальной температуре кипения бензола (80,1 °С) $P = p_1 = 760 \cdot 0,89 = 676,7$ мм рт. ст.
2. Молярную теплоту испарения бензола определим, используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d \ln p_1^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп},1}}{RT^2}.$$

После интегрирования в заданном температурном интервале получаем

$$\ln \frac{p_{1,T_2}^\circ}{p_{1,T_1}^\circ} = \frac{\Delta H_{\text{исп},1}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \Delta H_{\text{исп},1}^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_{1,T_2}^\circ}{p_{1,T_1}^\circ},$$

$$\Delta H_{\text{исп},1}^\circ = \frac{8,314 \cdot 353,1 \cdot 354}{0,9} \ln \frac{780,53}{760} = 30778 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

3. Эбулиоскопическая константа зависит только от природы растворителя и определяется уравнением

$$E = \frac{R(T_{\text{кип},1}^{\circ})^2 M_1}{\Delta H_{\text{исп},1}^{\circ} \cdot 10^3} = \frac{8,314 \cdot 353,1^2 \cdot 78}{30778 \cdot 10^3} = 2,627 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

4. Нормальную температуру кипения раствора вычислим по уравнению

$$T_{\text{кип},\text{р-р}}^{\circ} = T_{\text{кип},1}^{\circ} + \Delta T_{\text{кип}} = 353,1 + E c_{m,2}.$$

Найдем моляльную концентрацию раствора

$$c_{m,2} = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 m_1} = \frac{30 \cdot 10^3}{96 \cdot 200} = 1,562 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

$$T_{\text{кип},\text{р-р}}^{\circ} = 353,1 + 2,627 \cdot 1,562 = 357,2 \text{ К}.$$

Пример 30. Раствор, содержащий 6,15 г нелетучего вещества в 150 г воды, замерзает при $-0,93^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды равна $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$.

Решение. Молекулярную массу растворенного вещества определим по уравнению (4.3)

$$M_2 = \frac{K m_2 \cdot 10^3}{m_1 \Delta T_{\text{кр}}} = \frac{1,86 \cdot 6,15 \cdot 10^3}{150 \cdot 0,93} = 82 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Пример 31. Определить температуру начала кристаллизации олова из расплава Sn – Mg, содержащего 0,833 г магния на 100 г олова. Температура плавления олова 505 К, а теплота плавления $7200 \text{ Дж}/\text{моль}$.

Решение. Температуру начала кристаллизации расплава определим из выражения $T_{\text{н.кр.},\text{р-р}}^{\circ} = T_{\text{кр},\text{Sn}}^{\circ} - \Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{кр},\text{Sn}}^{\circ} - K c_{m,\text{Mg}}$. Криоскопическая постоянная олова

$$K = \frac{R(T_{\text{кр},\text{Sn}}^{\circ})^2 M_{\text{Sn}}}{\Delta H_{\text{пл},\text{Sn}}^{\circ} \cdot 10^3} = \frac{8,314 \cdot 505^2 \cdot 118,7}{7200 \cdot 10^3} = 34,96 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Подставим найденное значение криоскопической константы и приведенные в условии задачи массы компонентов в формулу (4.2)

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \frac{m_{\text{Mg}} \cdot 10^3}{M_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{Sn}}} = \frac{34,96 \cdot 0,833 \cdot 10^3}{24,3 \cdot 100} = 12 \text{ К}.$$

Температура начала кристаллизации олова из расплава $T_{\text{н.к.},\text{р-р}} = 505 - 12 = 493 \text{ К}$.

Пример 32. Температура начала кристаллизации золота из расплава Au – Pb, содержащего 5,5 мас.% Pb, равна $1272,5 \text{ К}$. Определить теплоту плавления золота, если температура кристаллизации чистого золота 1336 К .

Решение. Теплоту кристаллизации золота определим из формулы для криоскопической постоянной

$$K = \frac{R(T_{\text{кр},1}^{\circ})^2 M_1}{\Delta H_{\text{пл},1}^{\circ} \cdot 10^3}, \quad \Delta H_{\text{пл},1}^{\circ} = \frac{R(T_{\text{кр},1}^{\circ})^2 M_1}{K \cdot 10^3}.$$

Криоскопическую постоянную золота вычислим по уравнению

$$K = \frac{\Delta T_{\text{кр}} M_2 \cdot m_1}{m_2 \cdot 10^3}$$

с учетом найденного в эксперименте понижения температуры кристаллизации

$$\Delta T_{\text{кр.}} = T_{\text{кр.1}}^{\circ} - T_{\text{н.кр.,p-p}}^{\circ} = 1336 - 1272,5 = 63,5^{\circ}.$$

Молярная масса свинца 207,2 г/моль, золота 197 г/моль. В исследованном растворе на 5,5 г свинца приходится 94,5 г золота. Определяем криоскопическую постоянную золота

$$K = \frac{63,5 \cdot 207,2 \cdot 94,5}{5,5 \cdot 10^3} = 226 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Теплота плавления золота

$$\Delta H_{\text{пл,1}}^{\circ} = \frac{8,314 \cdot 1336^2 \cdot 197}{226 \cdot 10^3} = 12935 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Пример 33. Температура начала кристаллизации кобальта из расплава Со – Р с концентрацией фосфора 0,5 мас.% равна 1748 К. Температура кристаллизации чистого кобальта 1763 К, теплота его плавления 15700 Дж/моль. Вычислить молекулярную массу фосфора в жидком кобальте.

Решение. Молекулярную массу фосфора в расплаве вычислим по уравнению

$$M_2 = \frac{K m_2 \cdot 10^3}{m_1 \Delta T_{\text{кр}}}.$$

Массу раствора возьмем 100 г. Тогда масса фосфора в растворе равна 0,5 г, а масса кобальта – 99,5 г. Криоскопическую константу кобальта определим из уравнения

$$K = \frac{R(T_{\text{кр,1}}^{\circ})^2 M_1}{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \cdot 10^3} = \frac{8,314 \cdot 1763^2 \cdot 58,9}{15700 \cdot 10^3} = 97 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Тогда молекулярная масса фосфора в расплаве

$$M_{\text{р}} = \frac{97 \cdot 0,5 \cdot 10^3}{99,5 \cdot 15} = 32,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Пример 34. Температура начала кристаллизации NaCl из солевого расплава NaCl – K₂SO₄, содержащего 7,75 г K₂SO₄ в 62,5 г NaCl, равна 1039 К. Температура кристаллизации чистого хлористого натрия и его криоскопическая постоянная равны соответственно 1073 К и 19,7 К·кг/моль. Определить степень диссоциации K₂SO₄ в расплаве.

Решение. Вычислим опытную молекулярную массу K₂SO₄

$$M_2^{\text{эксп.}} = \frac{K m_2 \cdot 10^3}{m_1 \Delta T_{\text{кр}}} = \frac{19,7 \cdot 7,75 \cdot 10^3}{62,5 \cdot 34} = 71,85 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Табличная молекулярная масса K₂SO₄

$$M_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 39,1 + 32 + 16 \cdot 4 = 174,2 \text{ г/моль}.$$

Вычисляем коэффициент Вант-Гоффа

$$i = \frac{M_{\text{табл.}}}{M_{\text{оп.}}} = \frac{174,2}{71,85} = 2,424.$$

Используя уравнение

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}$$

и учитывая, что при диссоциации K_2SO_4 образуется три иона, получим для степени диссоциации

$$\alpha = \frac{2,424-1}{3-1} = 0,712 \text{ или } 71,2\%.$$

Пример 35. При растворении 9,33 г BaSO_4 в 125 г CaCl_2 температура кристаллизации CaCl_2 понизилась на 22,1 градуса. Степень диссоциации BaSO_4 в этом расплаве равна 0,75. Определить степень диссоциации BaSO_4 в расплаве с моляльной долей BaSO_4 0,013, для которого понижение температуры кристаллизации CaCl_2 9 градусов.

Решение. Для ответа на вопрос задачи необходимо знать криоскопическую константу CaCl_2 , которую определим по уравнению (4.4) с использованием данных для первого раствора

$$K = \frac{\Delta T'_{\text{кр}}}{i' c'_{m,2}}.$$

Коэффициент Вант-Гоффа для первого расплава $i' = 1 + 0,75 = 1,75$, поскольку молекула BaSO_4 при диссоциации дает два иона. Моляльная концентрация первого расплава

$$c'_{m,2} = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 m_1} = \frac{9,33 \cdot 10^3}{233,3 \cdot 125} = 0,32 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Следовательно,

$$K = \frac{22,1}{1,75 \cdot 0,32} = 39,47 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Найдем моляльную концентрацию второго расплава

$$c''_{m,2} = \frac{x''_2 \cdot 10^3}{M_1 (1 - x''_2)} = \frac{0,013 \cdot 10^3}{111 \cdot 0,987} = 0,1186 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Коэффициент Вант-Гоффа для второго раствора

$$i'' = \frac{\Delta T''_{\text{кр}}}{K c''_{m,2}} = \frac{9}{39,47 \cdot 0,1186} = 1,92.$$

Степень диссоциации сернокислого бария BaSO_4 во втором расплаве

$$\alpha'' = \frac{i''-1}{\nu-1} = \frac{1,92-1}{2-1} = 0,92.$$

4.2. Задачи для самостоятельного решения

50. Раствор, содержащий 5 г нелетучего растворенного вещества в 25 г четыреххлористого углерода, кипит при 81,5 °С. Определить молекулярную массу рас-

творенного вещества. Четыреххлористый углерод кипит при $76,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и его эбулиоскопическая постоянная равна $5,02$.

Ответ: 213.

51. Температура кипения чистого сероуглерода $46,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Раствор, содержащий $0,217\text{ г}$ серы в $19,18\text{ г}$ сероуглерода, кипит при $46,304\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эбулиоскопическая константа сероуглерода составляет $2,37$. Сколько атомов в молекуле серы, растворенной в сероуглероде?

Ответ: 8.

52. Раствор, содержащий $2,3\text{ г}$ глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в 100 г ацетона, кипит при $56,93\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чистый ацетон кипит при температуре $56,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найти эбулиоскопическую константу ацетона.

Ответ: $1,72$.

53. Температура кипения бензола C_6H_6 равна $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Его молярная теплота испарения при температуре кипения равна 7355 кал/моль . Определить температуру кипения раствора в бензоле некоторого нелетучего вещества, если его молярная доля равна $0,02$.

Ответ: $80,772\text{ }^{\circ}\text{C}$.

54. В 1000 г воды растворено $68,4\text{ г}$ сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Каковы давление пара этого раствора при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температура кипения, если скрытая теплота испарения воды при температуре кипения составляет 539 кал/г ?

Ответ: $757,3\text{ мм рт. ст.}$; $100,102\text{ }^{\circ}\text{C}$.

54. Хлороформ CHCl_3 кипит при $61,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление его пара при $62,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно 781 мм рт. ст. . Определить: а) при $61,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление пара раствора, содержащего $0,2$ моля нелетучего растворенного вещества в 1000 г хлороформа; б) температуру кипения этого раствора; в) эбулиоскопическую константу хлороформа; г) его молярную теплоту испарения.

Ответ: $742,2\text{ мм рт. ст.}$; $60,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $3,48$; 7534 кал/моль .

55. Сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ надо растворить в $0,5\text{ л}$ воды, чтобы понизить температуру замерзания ее до $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$? Криоскопическая постоянная воды равна $1,86$.

Ответ: $74,2\text{ г}$.

56. Температура плавления олова $231,61\text{ }^{\circ}\text{C}$. При растворении $3,0326\text{ г}$ меди в 880 г олова температура кристаллизации расплава понижается до $229,692\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислить понижение температуры затвердевания олова при растворении в нем моля меди.

Ответ: $36,63$.

57. Для приготовления антифриза было взято на 100 г воды 35 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислить температуру замерзания антифриза. Криоскопическая константа воды равна $1,86$.

Ответ: $-7,08\text{ }^{\circ}\text{C}$.

58. Вычислить криоскопическую постоянную железа, если температура его плавления составляет $1539\text{ }^{\circ}\text{C}$, а теплота плавления 15300 Дж/моль .

Ответ: 100 .

59. Определить молярный процент таллия в растворе $\text{Bi} - \text{Tl}$, если температура начала кристаллизации расплава $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Удельная теплота плавления висмута $52,7\text{ Дж/г}$, а температура кристаллизации его $271\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ответ: $24,1\text{ мол.}\%$.

60. Раствор свинца в золоте кристаллизуется при температуре на 63 ° ниже, чем чистое золото. Определить массовый процент растворенного свинца. Криоскопическая константа золота равна 226 .

Ответ: $5,5\%$.

61. Температура кристаллизации чистого золота $1064,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура начала кристаллизации расплава золота со свинцом, содержащего $5,5\text{ мас.}\%$ свинца, равна $999,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определить теплоту плавления золота.

Ответ: 12940 Дж/моль .

62. Бензол C_6H_6 замерзает при $5,42\text{ }^{\circ}\text{C}$ и кипит при $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Его теплота испарения при температуре кипения $95,46\text{ кал/г}$. Раствор, содержащий $12,8\text{ г}$ нафталина C_{10}H_8 в 1 кг бензола, замерзает при $4,918\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определить: а) температуру кипения раствора; б) давление пара бензола над этим раствором; в) удельную теплоту плавления бензола.

Ответ: $80,36\text{ }^{\circ}\text{C}$; $754,1\text{ мм рт.ст.}$; $30,68\text{ кал/г}$.

63. Температура кипения раствора, содержащего $3,4\text{ г}$ хлористого бария на 100 г воды, равна $100,208\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эбулиоскопическая постоянная воды равна $0,512$. Найти кажущуюся степень диссоциации хлористого бария.

Ответ: $74,5\%$.

64. Упругость пара $7,5\%$ -ного (по массе) водного раствора KCl при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $733,5\text{ мм рт. ст.}$. Найти кажущуюся степень диссоциации хлористого калия и температуру замерзания этого раствора. Криоскопическая постоянная воды равна $1,86$.

Ответ: $84,6\%$; $-3,73\text{ }^{\circ}\text{C}$.

65. Растворение 31 г BaSO_4 в 125 г NaCl снижает температуру кристаллизации поваренной соли на $37,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Зная, что криоскопическая постоянная NaCl $19,7$, определить кажущуюся молекулярную массу и степень диссоциации сернокислого бария в растворе.

Ответ: 131 ; 78% .

66. Определить массовый процент и молярную долю K_2CO_3 в растворе $\text{NaCl} - \text{K}_2\text{CO}_3$, если температура начала кристаллизации NaCl из раствора равна $772\text{ }^{\circ}\text{C}$, а степень диссоциации K_2CO_3 в растворе – 70% . Температура кристаллизации NaCl и его криоскопическая постоянная равны соответственно $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $19,7$.

Ответ: $7,6\%$; $0,034$.

67. При растворении $58,25\text{ г}$ BaSO_4 в 250 г KCl температура кристаллизации KCl понизилась на 45° . Степень диссоциации BaSO_4 в этом растворе равна 78% . Какое количество BaSO_4 необходимо добавить к первоначальному раствору, чтобы степень диссоциации стала равной 50% при $\Delta T = 41^{\circ}$?

Ответ: $4,8\text{ г}$.

68. Определить криоскопическую постоянную железа и построить график зависимости температуры кристаллизации железоуглеродистого раствора от кон-

центрации углерода в интервале от 0 до 4 мас.%. Температура плавления железа 1539 °С, удельная теплота плавления железа 272 Дж/г.

Ответ: 100,7.

69. Определить температуру кристаллизации двойных сплавов на основе железа, содержащих по 2% Cr, Si и C. Установить зависимость понижения температуры кристаллизации от атомной массы добавляемого компонента. Температура плавления железа 1539 °С, удельная теплота плавления железа 272 Дж/г.

Ответ: 1500, 1466 и 1368 °С.

70. Определить соотношение между хромом и никелем в сплаве, если понижение температуры затвердевания сплава по сравнению с чистым хромом составляет 50°С. Температура плавления хрома 1877 °С, удельная теплота плавления хрома 265,6 Дж/г.

Ответ: 3,7 мас.% Ni; 96,3 мас.% Cr.

5. Закон распределения. Экстрагирование

Вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при $T = \text{const}$ остается постоянным независимо от общего его количества:

$$\frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}} = k, \quad (5.1)$$

где c_2^{I} , c_2^{II} – равновесные концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях, моль/л; k – коэффициент распределения.

Соотношение (5.1) строго справедливо только для разбавленных растворов, когда $a_2 = c_2$, и при условии, что молекулярная масса растворенного вещества одинакова в обоих растворителях. Если же в одном растворителе вещество ассоциировано или диссоциировано, то коэффициент распределения выражается уравнением

$$k = \frac{c_2^{\text{I}}}{(c_2^{\text{II}})^p}, \quad (5.2)$$

где $p = \frac{M_2^{\text{II}}}{M_2^{\text{I}}}$ – отношение молярных масс растворенного вещества в сопряженных растворах.

Закон распределения применяется для расчета экстрагирования – процесса извлечения растворенного вещества из какого-либо раствора с помощью растворителя (экстрагента), несмешивающегося с обрабатываемым раствором. Эффективность экстрагирования тем выше, чем больше отношение объема экстрагента (V_{I}) к объему обрабатываемого раствора (V_{II}) и чем больше коэффициент распределения

$$k = \frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}}.$$

Для повышения эффективности экстрагирования процесс повторяют, добавляя свежий экстрагент после удаления уже использованного. Результат n -кратного

экстрагирования одинаковыми по объему порциями экстрагента рассчитывается по уравнению

$$x_n = a \left(\frac{1}{1 + k \frac{V_I}{V_{II}}} \right)^n = a \left(\frac{V_{II}}{V_{II} + kV_I} \right)^n, \quad (5.3)$$

где V_I и V_{II} – объемы экстрагента и раствора, из которого извлекается растворенное вещество; k – коэффициент распределения; a – количество растворенного в исходном растворе вещества, моль; x_n – остаток вещества в обработанном растворе после n -кратного экстрагирования, моль.

5.1. Примеры решения задач

Пример 36. К 300 мл водного раствора, содержащего 10 г этанола C_2H_5OH , добавили 500 мл CCl_4 . Каковы будут концентрации (моль/л) этанола в равновесных растворах, если коэффициент распределения этанола между CCl_4 и H_2O равен 0,0244?

Решение. По уравнению (5.3) определим, сколько этанола осталось в воде после однократного экстрагирования ($n = 1$).

$$m_{\text{эт.}}^{(H_2O)} = xM_{\text{эт.}} = 10 \frac{300}{300 + 0,0244 \cdot 500} = 9,6 \text{ г.}$$

В четыреххлористый углерод перешло $10 - 9,6 = 0,4$ г этанола. Рассчитаем молярные концентрации равновесных растворов, учитывая, что молярная масса этанола C_2H_5OH равна 46 г/моль. Раствор этанола в воде

$$c_{\text{эт.}}^{(H_2O)} = \frac{9,6}{46 \cdot 0,3} = 0,695 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Раствор этанола в CCl_4

$$c_{\text{эт.}}^{(CCl_4)} = \frac{0,4}{46 \cdot 0,5} = 0,017 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Проверка: коэффициент распределения

$$k = \frac{c^{(CCl_4)}}{c^{(H_2O)}} = \frac{0,017}{0,0695} = 0,0244.$$

Пример 37. Определить, сколько воды потребуется для извлечения лимонной кислоты из двух литров раствора этой кислоты в эфире, содержащего 16,5 г кислоты, если ее концентрация в равновесном водном растворе после экстракции должна стать 0,05 моль/л. Коэффициент распределения лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ между водой и эфиром равен 155.

Решение. По уравнению (5.1) определим концентрацию лимонной кислоты в эфире после экстракции:

$$c_{\text{к.}}^{\text{эф}} = \frac{c_{\text{к.}}^{H_2O}}{k} = \frac{0,05}{155} = 3,226 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Следовательно, всего в двух литрах раствора будет $3,226 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 6,452 \cdot 10^{-4}$ моль лимонной кислоты. Определим количество лимонной кислоты в водном растворе после экстракции. Общее количество лимонной кислоты

$$n_{\text{общ.}} = \frac{m}{M_{\text{к.}}} = \frac{16,5}{192} = 0,0859 \text{ моль.}$$

Следовательно, $n_{\text{к.}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,0859 - 6,452 \cdot 10^{-4} = 0,0852$ моль. Зная молярную концентрацию водного раствора, определим необходимое количество воды

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{к.}}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{к.}}^{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,0852}{0,05} = 1,70 \text{ л.}$$

Пример 38. Литр водного раствора содержит 1,4 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Определить молярную концентрацию водного раствора 1) после однократной экстракции с использованием 50 мл бензола, 2) после пятикратной экстракции порциями по 10 мл бензола. Коэффициент распределения анилина между бензолом и водой равен 10,1 при 25 °С.

Решение. Определим по уравнению (5.3) сколько анилина осталось в водном растворе после однократной экстракции

$$m_{\text{ан.}}^{\text{H}_2\text{O}} = x M_{\text{ан.}} = 1,4 \frac{1}{1 + 10,1 \cdot 0,05} = 0,93 \text{ г.}$$

Молярная масса анилина равна 93 г/моль. Молярная концентрация водного раствора

$$c_{\text{ан.}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{ан.}}^{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{ан.}} V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,93}{93 \cdot 1} = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Определим, сколько анилина осталось в водном растворе после пятикратной экстракции

$$m_{\text{ан.,5}}^{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{ан.}} x_5 = 1,4 \left(\frac{1}{1 + 10,1 \cdot 0,01} \right)^5 = 0,865 \text{ г.}$$

Молярная концентрация водного раствора после пятикратной экстракции

$$c_{\text{ан.}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,865}{93 \cdot 1} = 9,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Пример 39. При 15 °С раствор фенола в воде, содержащий 0,327 моль фенола в 1 л воды, находится в равновесии с раствором фенола в бензоле, содержащем 0,253 моль фенола в 1 л бензола. Растворимость фенола в воде при 15 °С составляет 8,2 г на 100 г воды. Какова растворимость фенола в бензоле? Плотность воды при 15 °С равна 1 г/см³, бензола – 0,88 г/см³.

Решение. Для идеальных растворов величина коэффициента распределения зависит от способа выражения концентрации растворенного вещества, но не зависит от концентраций равновесных растворов при $T = \text{const}$. При решении задачи коэффициент распределения определим отношением моляльностей растворов

$$\frac{c_{m,\phi}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{m,\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{(c_{m,\phi}^{\text{H}_2\text{O}})_{\max}}{(c_{m,\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6})_{\max}} = k.$$

Рассчитаем моляльные концентрации всех растворов [моль/кг растворителя]

$$c_{m,\phi}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\phi}^{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,327 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}};$$

$$c_{m,\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{n_{\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6}}{m_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{n_{\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{\text{C}_6\text{H}_6} \rho_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{0,253}{1 \cdot 0,88} = 0,2875 \frac{\text{моль}}{\text{кг C}_6\text{H}_6};$$

$$(c_{m,\phi}^{\text{H}_2\text{O}})_{\max} = \frac{n_{\phi}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\phi}^{\text{H}_2\text{O}})_{\max}^*}{M_{\phi} m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8,2}{94 \cdot 0,1} = 0,8723 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}.$$

Подставим полученные значения моляльных концентраций растворов в уравнение закона распределения и определим растворимость фенола в бензоле

$$(c_{m,\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6})_{\max} = \frac{0,8723 \cdot 0,2875}{0,327} = 0,767 \frac{\text{моль}}{\text{кг C}_6\text{H}_6}.$$

Рассчитаем растворимость фенола в бензоле, как и в воде, в г/100 г C₆H₆

$$(c_{\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6})_{\max}^* = \frac{(c_{m,\phi}^{\text{C}_6\text{H}_6})_{\max} M_{\phi} \cdot 100}{1000} = \frac{0,767 \cdot 94}{10} = 7,21 \frac{\text{г}}{100 \text{ г C}_6\text{H}_6}.$$

Пример 40. При изучении распределения каломели Hg₂Cl₂ между бензолом и водой при 298 К получены данные по концентрации Hg₂Cl₂ в бензоле (c₁) и в воде (c₂), приведенные в таблице.

c ₁ , моль/л	0,000155	0,000310	0,000618	0,00524	0,0210
c ₂ , моль/л	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,2866
ln c ₂	-6,295	-5,602	-4,909	-2,736	-1,250
ln c ₁	-8,772	-8,079	-7,389	-5,251	-3,863

Приняв, что закон распределения для этой системы описывается уравнением

$$k = \frac{c_1}{c_2^p}, \text{ найти коэффициент распределения } k \text{ и величину } p.$$

Решение. Прологарифмируем уравнение закона распределения

$$\ln c_1 = p \ln c_2 + \ln k.$$

Это уравнение выражает линейную зависимость ln c₁ от ln c₂. Представим эту зависимость графически в координатах ln c₁ – ln c₂. Постоянная этого уравнения позволит определить коэффициент распределения, а угловой коэффициент прямой линии равен величине p. Логарифмы концентраций приведены в таблице, а график на рис. 5.

Используя координаты, например, точек А (0; -2,7) и В (-7; -9,5), вычисляем угловой коэффициент

$$p = \frac{-9,5 - (-2,7)}{-7 - 0} = \frac{6,8}{7} = 0,97.$$

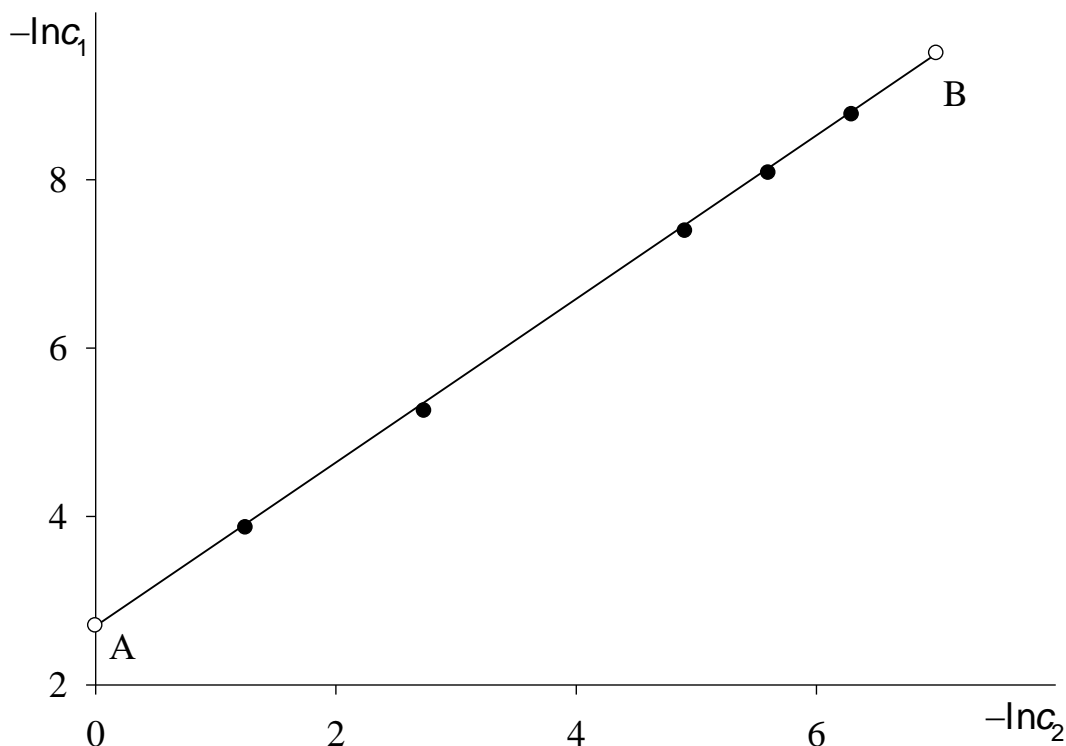


Рис. 5. Соотношение между логарифмами концентрации каломели в воде и бензоле

Если же использовать результаты первого и последнего опыта из таблицы, получим

$$p = \frac{-3,863 - (-8,772)}{-1,25 - (-6,295)} = 0,973.$$

Можно считать, что $p = 1$, что означает, что каломель Hg_2Cl_2 растворяется в воде и бензоле в виде одинаковых частиц.

Коэффициент распределения каломели между бензолом и водой определим по координате точки А: $\ln k = -2,7$ и $k = 0,067$. Коэффициент распределения каломели между водой и бензолом

$$k^* = \frac{1}{k} = \frac{1}{0,067} = 14,9.$$

5.2. Задачи для самостоятельного решения

71. Коэффициент распределения анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) между бензолом и водой равен 10,1 при 25 °С. Найдено, что 10 мл бензольного слоя содержат 0,05835 г анилина. Определить концентрацию анилина (в моль/л) в водном слое.

Ответ: $6,21 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

72. При 25 °С раствор йода в воде, содержащий 0,1524 г йода в 1 л, находится в равновесии с раствором йода в хлороформе, содержащим 19,63 г йода в 1 л. Растворимость йода в воде равна 0,340 г/л. Какова растворимость йода в хлороформе?

Ответ: 43,8 г/л.

73. При 15 °С раствор йода в воде, содержащий йода 0,0468 г/л, находится в равновесии с раствором йода в четыреххлористом углероде, содержащим йода 4 г/л. Растворимость йода в воде при 15 °С равна 0,276 г/л. Вычислить его растворимость в четыреххлористом углероде.

Ответ: 23,59 г/л.

74. Коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и эфиром равен 1,87. Сколько эфира нужно прибавить к 100 мл водного раствора, чтобы извлечь из него половину кислоты?

Ответ: 187 мл.

75. Коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом равен 0,953. Сколько воды нужно добавить к 1 л раствора SO_2 в хлороформе, чтобы извлечь 25% SO_2 ?

Ответ: 350 мл.

76. Коэффициент распределения лимонной кислоты между водой и эфиром равен 155. Сколько воды нужно добавить к 25 мл раствора кислоты в эфире, чтобы извлечь четвертую часть растворенной в нем кислоты?

Ответ: 0,0538 мл.

77. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,012. Сколько йода можно извлечь из 0,5 л водного раствора, содержащего 0,1 г йода, с помощью 50 мл четыреххлористого углерода?

Ответ: 0,0893 г.

78. К 500 мл раствора йода в эфире, содержащего 1,7272 г йода, прибавлено 200 мл раствора йода в глицерине, содержащего 2,0726 г йода. Определить молярную концентрацию йода в равновесных растворах, если известно, что коэффициент распределения йода между глицерином и эфиром равен 0,2.

Ответ: 0,00554 и 0,0277 моль/л.

79. Какое количество йода останется в 1 л водного раствора, который был насыщен при 18 °С. после взбалтывания с 100 см³ сероуглерода? Растворимость йода в воде при 18 °С 1 г на 3616 см³; коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 590.

Ответ: 0,00461 г.

80. При изучении распределения бензойной кислоты между водой и бензолом получены следующие данные:

c_1 (концентрация кислоты в воде, моль/л)	0,0150	0,0135	0,0289
c_2 (концентрация кислоты в бензоле, моль/л)	0,242	0,412	0,970

Найти коэффициент распределения, если в бензоле кислота растворяется в виде двойных молекул, и определить, сколько молей бензойной кислоты можно извлечь из 100 мл 0,2 молярного водного раствора с помощью 10 мл бензола.

Ответ: 1107; 0,0162 моль.

81. При изучении распределения фенола между водой и бензолом получены следующие данные, приведенные в таблице.

c_1 (концентрация фенола в воде, моль/л)	0,0316	0,123	0,327	0,750
c_2 (концентрация фенола в бензоле, моль/л)	0,077	0,159	0,253	0,390

Вычислить значения коэффициента распределения " k " и показателя степени " n " в формуле $k = c_1 / c_2^n$, описывающей распределение.

Ответ: 5; 2.

82. При изучении распределения уксусной кислоты между бензолом и водой получены приведенные в таблице данные.

c_1 (концентрация в бензоле, моль/л)	0,0159	0,0544	0,2555	0,9053
c_2 (концентрация в воде, моль/л)	0,5793	1,3821	3,2984	6,9972

Приняв, что распределение описывается законом $k = c_1 / c_2^n$, найти k и n .

Ответ: 0,0324; 1,78.

83. Коэффициент распределения HgBr_2 между водой и бензолом равен 0,89 при 25 °С. Сколько HgBr_2 можно извлечь из 100 мл 0,01-молярного водного раствора с помощью 300 мл бензола: а) однократным извлечением; б) тремя последовательными порциями бензола по 100 мл каждая?

Ответ: $7,71 \cdot 10^{-4}$ и $8,96 \cdot 10^{-4}$ моль.

84. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 25 °С равен 85,5. Какой объем четыреххлористого углерода необходим, чтобы однократным экстрагированием из 500 см³ водного слоя извлечь 99% всего растворенного в нем йода? Какая часть йода будет извлечена, если экстрагирование вести двумя последовательными порциями по 100 см³ каждая?

Ответ: 579 мл; 99,7%.

85. Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор, содержащий 1 г йода в 1 л, взбалтывается с сероуглеродом. До какой величины уменьшится количество йода в водном растворе, если: 1) литр водного раствора взболтать с 50 см³ сероуглерода; 2) литр водного раствора взбалтывать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода по 10 см³ каждая?

Ответ: 0,0329 г; $6,48 \cdot 10^{-5}$ г.

86. В 500 мл амилового спирта содержится 6 г уксусной кислоты. Сколько воды нужно взболтать с этим раствором, чтобы концентрация кислоты в ней составила 0,05 моль/л. Коэффициент распределения кислоты между спиртом и водой равен 0,914.

Ответ: 1,543 л.

87. Литр водного раствора содержит 0,3 г йода. Определить, сколько йода останется в водном растворе, если 1) экстракцию проводить однократно 50 мл амилового спирта и 2) экстракцию проводить пятикратно порциями по 10 мл амилового спирта. Коэффициент распределения йода между водой и амиловым спиртом равен 0,0043.

Ответ: 0,0238 и $7,38 \cdot 10^{-4}$ г.

88. Коэффициент распределения брома между водой и сероуглеродом при 20 °С равен 0,0125. Какой объем сероуглерода необходим для извлечения: а) 90,0%; б) 99,0% ; в) 99,9% брома из 5 л водного раствора однократным экстрагированием; г) сколько сероуглерода потребуется при экстрагировании брома порциями по 100 мл сероуглерода, чтобы извлечь не меньше 99,9% брома?

Ответ: 0,562; 6,19; 62,44 и 0,8 л.

89. Коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом равен 60, если концентрации фосфора в шлаке и металле выражать в массовых процентах. Для дефосфорации 300 т металла с начальным содержанием фосфора 0,06% были использованы две порции шлака по 5 т каждая. (Вторая порция вводилась после скачивания первой). Каково конечное содержание фосфора в металле? Сколько шлака необходимо, чтобы получить ту же концентрацию фосфора в металле при разовом наведении шлака?

Ответ: 0,015%; 15 т.

90. Коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом в основной мартеновской печи равен 60, если концентрации фосфора в металле и шлаке выражать в массовых процентах. Масса металла 300 т. Исходная концентрация фосфора в металле 0,05%. Сколько шлака необходимо, чтобы концентрацию фосфора в металле понизить до 0,02%?

Ответ: 7,5 т.

6. Растворы газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях (вода, водные растворы солей, органические жидкости) при низких температурах невелика, поэтому растворы газов в жидкостях можно считать идеальными разбавленными, подчиняющимися закону Генри-Дальтона при постоянной температуре T

$$c_i^{(ж)} = k_i p_i, \quad (6.1)$$

где $c_i^{(ж)}$ – концентрация газа в жидком растворе, моль/л; p_i – парциальное давление газа над раствором, атм; k_i – коэффициент растворимости Генри, моль/л·атм.

Уравнение закона Генри (6.1) можно записать в другой форме

$$\frac{c_i^{(ж)}}{c_i^{(газ)}} = k_i RT = \alpha_i. \quad (6.2)$$

В этом уравнении растворимость газа оценивается безразмерным коэффициентом растворимости Оствальда α_i , который по сути определяет коэффициент распределения i -го газа между жидкой и газовой фазой, так как $c_i^{(ж)}$ – концентрация газа в жидком растворе, моль/л; $c_i^{(газ)}$ – концентрация газа в газовой фазе над раствором, моль/л. Можно показать, что коэффициент Оствальда

$$\alpha_i = \frac{V_{газ}^*}{V_{ж}}, \quad (6.3)$$

где $V_{ж}$ – объем жидкого раствора, $V_{газ}^*$ – объем, который занимал бы растворившийся в жидкости газ в газовой фазе при давлении p_i и температуре T .

В справочной литературе обычно приводится коэффициент абсорбции (поглощения) Бунзена β_i , равный измеренному при нормальных условиях (1 атм, 273 К) объему газа, растворившегося в единице объема жидкости, причем

$$\alpha_i = \beta_i \frac{T}{273}. \quad (6.4)$$

6.1. Примеры решения задач

Пример 41. Растворимость кислорода в воде при его давлении 300 мм рт. ст. и температуре 25 °С равна 16 мг/л. Определить коэффициент Генри и коэффициент растворимости Оствальда α .

Решение. Коэффициент Генри определим по уравнению (6.1)

$$k = \frac{c_{2(ж)}}{p_2} = \frac{16 \cdot 10^{-3} \cdot 760}{32 \cdot 300} = 1,27 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{атм}}.$$

Коэффициент растворимости α согласно уравнению (6.2)

$$\alpha = kRT = 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,031.$$

Пример 42. Сколько граммов метана растворится в 5 л воды при 15 °С, если через воду пропустили метан под давлением 3 атм. Коэффициент растворимости Оствальда для CH_4 в воде при 15 °С равен 0,039.

Решение. Согласно уравнению (6.2) $c_{\text{CH}_4}^{(ж)} = \alpha c_{\text{CH}_4}^{(\text{газ})}$. Молярная концентрация метана в жидкости $c_{\text{CH}_4}^{(ж)} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{(ж)}}{V_{\text{ж}}}$, а в газовой фазе $c_{\text{CH}_4}^{(\text{газ})} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{RT}$. Следовательно,

$$n_{\text{CH}_4}^{(ж)} = \alpha V_{\text{ж}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{RT}. \text{ Масса растворившегося в воде метана}$$

$$m_{\text{CH}_4}^{(ж)} = n_{\text{CH}_4}^{(ж)} M_{\text{CH}_4} = \alpha V_{\text{ж}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{RT} M_{\text{CH}_4} = 0,039 \cdot 5 \frac{3}{0,082 \cdot 288} 16 = 0,396 \text{ г.}$$

Пример 43. В закрытом сосуде объемом 5 л при 15 °С и нормальном давлении находится смесь кислорода (20 мол.%) и азота (80 мол.%). Найти состав газовой смеси (мол.%) после того, как в сосуд прилили 3 л воды и взболтали до насыщения. Коэффициент растворимости Оствальда при 15 °С для кислорода равен 0,0364, для азота 0,0185.

Решение. Числа молей кислорода и азота в системе неизменны

$$n_{\text{O}_2}^{\circ} = n_{\text{O}_2}^{(ж)} + n_{\text{O}_2}^{(\text{газ})}, \quad n_{\text{N}_2}^{\circ} = n_{\text{N}_2}^{(ж)} + n_{\text{N}_2}^{(\text{газ})},$$

n_i° – число молей компонента в исходной смеси; $n_i^{(ж)}$ – число молей растворенного газа в воде; $n_i^{(\text{газ})}$ – числа молей кислорода и азота в газовой фазе над раствором. Из уравнения состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона

$$n_i^{\circ} = \frac{p_i^{\circ} V_{\circ}}{RT}, \quad n_i^{(\text{газ})} = \frac{p_i (V_{\circ} - V_{\text{жс}})}{RT}.$$

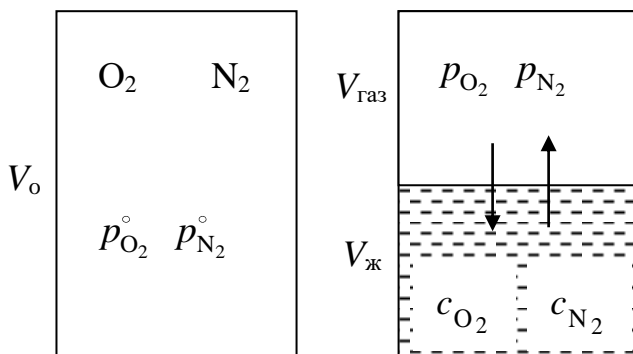
Из закона Генри-Дальтона

$$n_i^{(ж)} = c_i V_{\text{жс}} = k_i p_i V_{\text{жс}} = \frac{\alpha_i p_i V_{\text{жс}}}{RT}.$$

Таким образом, имеем

$$p_{\text{O}_2}^{\circ} V_{\circ} = p_{\text{O}_2} (V_{\circ} - V_{\text{жс}}) + \alpha_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} V_{\text{жс}},$$

$$p_{\text{N}_2}^{\circ} V_{\circ} = p_{\text{N}_2} (V_{\circ} - V_{\text{жс}}) + \alpha_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2} V_{\text{жс}}.$$



Отсюда равновесные парциальные давления кислорода и азота в газовой смеси над жидким раствором

$$p_{O_2} = \frac{p_{O_2}^{\circ} V_0}{(V_0 - V_{ж}) + \alpha_{O_2} V_{ж}} = \frac{0,2 \cdot 1,5}{2 + 0,0364 \cdot 3} = 0,474 \text{ атм};$$

$$p_{N_2} = \frac{p_{N_2}^{\circ} V_0}{(V_0 - V_{ж}) + \alpha_{N_2} V_{ж}} = \frac{0,8 \cdot 1,5}{2 + 0,0185 \cdot 3} = 1,946 \text{ атм}.$$

Тогда концентрации (молярная доля) кислорода и азота в газовой смеси согласно закону Дальтона

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2} + p_{N_2}} = \frac{0,474}{2,42} = 0,196 \text{ или } 19,6 \text{ мол.}\%;$$

$$x_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{p_{O_2} + p_{N_2}} = \frac{1,946}{2,42} = 0,804 \text{ или } 80,4 \text{ мол.}\%.$$

Пример 44. В закрытом сосуде емкостью 8 л находится сероводород при 22 °С и давлении 900 мм рт. ст. Сколько анилина надо налить в сосуд, чтобы после растворения давление газа в сосуде было 740 мм рт. ст. и сколько сероводорода растворится при этом в анилине? Растворимость H_2S в анилине при 22 °С и 1 атм равна 20,7 г/л.

Решение. Обозначим исходное количество H_2S в сосуде через n_0 . После введения анилина часть H_2S растворится в нем ($n_{ан}$), а часть останется в газовой фазе ($n_г$).

$$n_0 = n_г + n_{ан}.$$

При постоянной температуре (см. пример 43) $p_0 V_0 = p V_г + \alpha p V_{ан}$, где p_0 – начальное давление H_2S в сосуде, p – давление, которое установилось в сосуде после растворения части H_2S в анилине, V_0 – объем сосуда, $V_г = V_0 - V_{ан}$ — объем газа после введения анилина, $V_{ан}$ – объем анилина в сосуде. Следовательно,

$$p_0 V_0 = p(V_0 - V_{ан}) + \alpha p V_{ан},$$

$$V_{ан} = \frac{V_0 (p_0 - p)}{p(\alpha - 1)}.$$

Коэффициент растворимости H_2S в анилине найдем из соотношения

$$c_{H_2S}^{ан} = k p_{H_2S} = \frac{\alpha}{RT} p_{H_2S}, \quad \alpha = \frac{RT c_{H_2S}^{ан}}{p_{H_2S}},$$

используя информацию о растворимости сероводорода в анилине при 22 °С и нормальном давлении ($M_{H_2S} = 34$ г/моль)

$$\alpha = \frac{0,082 \cdot 295 \cdot 20,7}{1 \cdot 34} = 14,727.$$

Получим для объема анилина

$$V_{ан} = \frac{8(900 - 740)}{900(14,727 - 1)} = 0,104 \text{ л}.$$

Масса растворившегося в анилине сероводорода

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = c_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{ан}} V_{\text{ан}} M_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\alpha}{RT} p_{\text{H}_2\text{S}} V_{\text{ан}} M_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{14,727}{0,082 \cdot 295} \cdot \frac{740}{760} \cdot 0,104 \cdot 34 = 2,096 \text{ г.}$$

Пример 45. В закрытый эвакуированный семилитровый сосуд, в котором при 20 °С находились 2 л воды и 1 л хлороформа (вода и хлороформ не растворяются друг в друге), поместили 1 моль SO_2 и взболтали. Определить количество SO_2 в каждом жидком растворе и давление газа при равновесии, если коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом CHCl_3 равен 0,953, а растворимость SO_2 в воде при 20 °С и 1 атм равна 115 г в 1 л воды. Изменениями объемов растворов при растворении в них SO_2 пренебречь.

Решение. Введенный газ частично растворится и распределится между водой и хлороформом, а остаток будет в газовой фазе, поэтому

$$1 = n_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})} + n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} + n_{\text{SO}_2}^{(\text{CHCl}_3)}.$$

Определим соотношение между количеством SO_2 в воде и в хлороформе, используя коэффициент распределения

$$k = 0,953 = \frac{c_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}}{c_{\text{SO}_2}^{(\text{CHCl}_3)}} = \frac{n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} V_{\text{CHCl}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2}^{(\text{CHCl}_3)}} = \frac{n_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})} \cdot 1}{2 \cdot n_{\text{SO}_2}^{(\text{CHCl}_3)}}, \quad n_{\text{SO}_2}^{(\text{CHCl}_3)} = 0,5246 n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}.$$

Найдем коэффициент растворимости SO_2 в воде, используя закон Генри и информацию о растворимости SO_2 в воде ($M_{\text{SO}_2} = 64 \text{ г/моль}$)

$$c_{\text{SO}_2}^* = k_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2}^* = \frac{\alpha_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}}{RT} p_{\text{SO}_2}^*, \quad \alpha_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{RT c_{\text{SO}_2}^*}{p_{\text{SO}_2}^*} = \frac{0,082 \cdot 293 \cdot 115}{1 \cdot 64} = 43,17.$$

Используем найденный коэффициент растворимости Оствальда для определения соотношения между количеством SO_2 в воде и в газовой фазе в нашей системе

$$\alpha_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} = 43,17 = \frac{c_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}}{c_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})}} = \frac{n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} V_{\text{газ}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})}} = \frac{4 n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}}{2 n_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})}}, \quad n_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})} = 0,0463 n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}.$$

Получаем, подставляя найденные величины в первое уравнение,

$$1 = 0,0463 n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} + n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} + 0,5246 n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})}.$$

Отсюда $n_{\text{SO}_2}^{(\text{H}_2\text{O})} = 0,6366$ моль, $n_{\text{SO}_2}^{(\text{газ})} = 0,0295$ моль, $n_{\text{SO}_2}^{(\text{CHCl}_3)} = 0,3339$ моль. Давление равновесного газа определим по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0295 \cdot 0,082 \cdot 293}{4} = 0,177 \text{ атм} = 134,6 \text{ мм рт. ст.}$$

6.2. Задачи для самостоятельного решения

91. Коэффициент растворимости CO_2 в воде при 0 °С $\alpha = 1,713$. Вычислить массу углекислого газа, который растворится при указанной температуре в 10 л воды при неизменном давлении CO_2 20 атм?

Ответ: 673,4 г.

92. Коэффициент растворимости СО в воде при 16 °С $\alpha = 0,025$. Сколько граммов СО растворится при указанной температуре под давлением СО 5 атм в 2 л воды?

Ответ: 0,295 г.

93. Сколько граммов СО₂ растворится в 1 л воды при 20 °С, если над водой находится воздух, содержащий 0,03% СО₂. Объем газа (приведенный к 0 °С и 760 мм рт. ст.), растворившегося при данной температуре и 760 мм рт.ст. в 1 л воды, равен 878 мл?

Ответ: $5,17 \cdot 10^{-4}$ г.

94. Вычислить молярную концентрацию кислорода в воде, насыщенном воздухом при 7 °С. Атмосферное давление 760 мм рт. ст. Коэффициент растворимости кислорода в воде при 7 °С равен 0,02. Содержание кислорода в воздухе принять равным 21 об.%.

Ответ: $1,83 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

95. Каков состав газа, выделенного кипячением воды, насыщенного воздухом при 15 °С и давлении 1 атм, если коэффициенты растворимости кислорода и азота в воде при 15 °С соответственно равны 0,03415 и 0,01682? Атмосферный воздух считать состоящим из кислорода и азота, концентрация кислорода 21 об.%.

Ответ: 35 и 65%.

96. Растворимость сероводорода в воде при 10 °С равна $5,16 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при нормальном давлении. Какое количество сероводорода растворится в 4 л воды при 10 °С и 5 атм?

Ответ: 103,2 г.

97. При 10 °С и давлении 750 мм рт. ст. 45 см³ воды, свободной от углекислого газа, поглощают 55,7 см³ СО₂ (объем углекислого газа измерен при температуре и давлении опыта). Вычислить коэффициенты растворимости углекислого газа при 10 °С α и при 0 °С β .

Ответ: 1,238; 1,194.

98. Литр воды при 20 °С и давлении 600 мм рт. ст. поглощает 52,74 мл оксида азота NO. Вычислить коэффициенты растворимости NO при 10 °С α и при 0 °С β .

Ответ: 0,0527; 0,0491.

99. Через воду при 5 °С и нормальном давлении барботирует воздух. Воздух имеет состав (в объемных процентах): кислород – 20,96; азот – 78,1; аргон – 0,9 и углекислый газ – 0,04. Подсчитать соотношение (по объему) растворившихся при этой температуре в воде компонентов воздуха. Литр воды при 5 °С растворяет кислорода 0,0429 л; азота – 0,0209 л; аргона – 0,057 л и углекислого газа – 1,424 л при нормальном давлении каждого из этих газов.

Ответ: 34,06; 61,84; 1,94 и 2,16 об.%.

100. В сосуде емкостью 10 л находится углекислый газ при 0°С и давлении 720 мм рт. ст. Сколько необходимо ввести в сосуд воды, свободной от углекислого газа, чтобы парциальное давление углекислого газа в сосуде понизилось до 500 мм? Коэффициент растворимости углекислого газа при 0 °С равен 1,713.

Ответ: 6,17 л.

101. Сухой газ при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ занимал над ртутью в барометрической трубке объем 16 см^3 , причем высота столба ртути 232 мм , в то время как барометрическое давление было 755 мм рт. ст. В барометрическую трубку было введено 2 см^3 воды, после чего объем газа стал равным $14,5\text{ см}^3$, а высота столба ртути в трубке 235 мм . Вычислить коэффициент растворимости газа в воде α . Упругость паров воды при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $12,8\text{ мм рт. ст.}$

Ответ: 1,00.

102. В десятилитровый сосуд, в котором находится метан при давлении 740 мм рт. ст. и $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, налит 1 л воды. Сколько граммов метана растворится в воде? Коэффициент поглощения Бунзена для метана в воде равен $0,0338$.

Ответ: $0,026\text{ г.}$

103. Коэффициент растворимости ацетилена в воде при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен $1,1$. В закрытом сосуде объемом 5 л при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ находится ацетилен под давлением 1 атм. Какое давление установится после того, как в сосуд налито $2,5\text{ л}$ воды? Какая часть находящегося в сосуде ацетилена растворится в воде?

Ответ: $0,952\text{ атм; } 52,4\%$.

104. В сосуде емкостью 12 л находится хлор при температуре $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 740 мм рт. ст. Какое количество четыреххлористого углерода необходимо ввести в сосуд, чтобы давление хлора понизилось в 10 раз? Коэффициент растворимости хлора в CCl_4 при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен 80 .

Ответ: $1,368\text{ л.}$

105. Хлор находится в закрытом сосуде объемом 10 л при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 750 мм рт. ст. Сколько необходимо поместить в сосуд воды, чтобы давление хлора понизилось до 600 мм рт. ст. ? Коэффициент растворимости хлора при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен $2,3$.

Ответ: $1,923\text{ л.}$

106. В закрытом сосуде $0,5\text{ л}$ оксида азота N_2O взбалтывается при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ с 1 л воды. Начальное давление оксида азота 750 мм рт. ст. Какой объем N_2O , измеренный при нормальных условиях, растворится в воде? Каким будет давление N_2O над водой, когда растворение закончится? Что изменится, если вместо 1 взять 5 л воды? Коэффициент растворимости оксида азота в воде при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен $0,709$.

Ответ: $0,268$ и $0,407\text{ л; } 320$ и $97,15\text{ мм рт. ст.}$

107. Литр воды, свободной от кислорода, взбалтывается с кислородом при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом сосуде объемом 2 л . Начальное давление кислорода 760 мм рт. ст. Какой объем кислорода, измеренный при нормальных условиях, растворится и каково будет давление кислорода над водой, когда растворение закончится? Как изменятся результаты, если в сосуде объемом 11 л воды взять 10 л ? Коэффициент растворимости кислорода в воде при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен $0,05$.

Ответ: $723,8$ и $506,6\text{ мм рт. ст.; } 0,0476$ и $0,333\text{ л.}$

108. Светильный газ имеет следующий состав (об.%): $52\%\text{ H}_2$; $32\%\text{ CH}_4$; $10\%\text{ CO}$; $3\%\text{ CO}_2$; $3\%\text{ N}_2$. Найти состав светильного газа после того, как 1 л его при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ взбалтывается до насыщения с 2 л воды в сосуде объемом 3 л . Начальное давление газа 1 атм. В атмосфере чистого газа при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ коэффициент раствори-

мости водорода равен 0,01883, метана – 0,0369, монооксида углерода – 0,02543, диоксида углерода – 1,019 и азота – 0,01656.

Ответ: 53,69; 31,93; 10,2; 1,06 и 3,12%.

109. В десятилитровый сосуд, заполненный наполовину водой, при 10 °С вводится 4,5 г Br₂, часть которого растворяется в воде, а другая часть в виде пара заполняет пространство над водой. Коэффициент растворимости брома равен 35,1. Какое количество брома растворится в воде?

Ответ: 4,37 г.

110. В сосуде объемом 10 л при давлении 750 мм рт. ст. и 19 °С находится кислород. Сколько бензола следует поместить в сосуд, чтобы давление кислорода повысилось до 900 мм рт. ст.? Растворимость кислорода в бензоле при 19 °С и нормальном давлении равна 0,233 г/л.

Ответ: 2,02 л.

111. Два двухлитровых сосуда соединены трубкой с запорным краном (объемом трубки можно пренебречь). Один сосуд содержал только литр воды, а другой – аммиак при давлении 5 атм и 0 °С. Рассчитать общее давление в системе после открытия крана и установления равновесия при 25 °С. Растворимость NH₃ в воде при 25 °С равна 2,7 моль на 100 г воды при 1 атм. Вторичными эффектами пренебречь.

Ответ: 12,52 мм рт. ст.

112. В газометр объемом 15 л введен газ, содержащий 67% H₂ и 33% CO₂ (по объему), и оставлен над двумя литрами воды, являющейся затворной жидкостью. Как изменится состав газовой смеси после насыщения ею воды, если коэффициент растворимости водорода равен 0,018, а диоксида углерода – 0,8597. Условия нормальные.

Ответ: 69,3% H₂.

113. Давление аммиака над 1 н водным раствором равно 13,3 мм рт. ст. при 25 °С. Коэффициент распределения NH₃, между водой и хлороформом равен 25. Определить количество NH₃, в каждой фазе, если 0,03 моля NH₃, 50 мл H₂O и 100 мл CHCl₃ находятся в сосуде объемом 500 мл.

Ответ: $1,372 \cdot 10^{-4}$; $2,765 \cdot 10^{-2}$; $2,212 \cdot 10^{-3}$ моль.

114. На основании данных о растворимости газов в воде при различных температурах и давлении газа $1,013 \cdot 10^5$ Па (табл. 6.1) рассчитать среднюю энтальпию растворения газа в воде. Представить графически зависимость растворимости газа в воде от температуры и давления. Вычислите интервал давления, в котором растворимость подчиняется закону Генри.

Таблица 6.1

Растворимость газов в воде

№	Газ	Растворимость газа в воде (мг/100 г) при температуре, К							
		273	283	293	303	313	323	333	353
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	N ₂	2,95	2,31	1,89	1,62	1,39	1,19	1,05	0,66
2	NO	9,83	7,56	0,17	5,17	4,39	3,76	3,24	1,98
3	C ₂ H ₂	200	150	117	94	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	H ₂	1,92	1,74	1,60	1,47	1,39	1,29	1,18	0,79
5	He	—	1,75	1,74	1,72	1,70	1,69	—	—
6	O ₂	6,95	5,37	4,34	3,59	3,09	2,66	2,26	1,38
7	CH ₄	3,95	2,96	2,32	1,90	1,59	1,36	1,14	0,695
8	SO ₂	22800	16200	11300	6800	5410	—	—	—
9	H ₂ S	707	511	385	298	236	188	148	77
10	CO ₂	336	232	169	125	97	76	58	—
11	CO	4,40	3,48	2,84	2,41	2,08	1,80	1,52	0,98
12	Cl ₂	1460	997	729	572	450	396	329	223
13	HCl	82500	77200	72100	67300	63300	59600	56100	—
14	C ₂ H ₆	1,32	0,87	0,62	0,468	0,366	0,294	0,239	0,134
15	C ₂ H ₄	28,4	20	149	11,8	—	—	—	—

7. Растворы двухатомных газов в жидких металлах

Растворимость двухатомного газа (водорода, кислорода, азота и др.) в расплавленных металлах при постоянной температуре описывается законом Сиверта: количество растворенного в металле газа прямо пропорционально корню квадратному из равновесного парциального давления газа.

В зависимости от способа выражения концентрации растворенного газа возможны две формы записи закона Сиверта. Если концентрация растворенного газа определяется массовым процентом, то

$$W_i = k_i \sqrt{p_i}, \quad (7.1)$$

где p_i – равновесное парциальное давление газа над жидким металлом, атм; k_i – коэффициент растворимости, мас.%/ (атм)^{1/2}. Достаточно часто в металлургической литературе концентрация растворенного газа определяется объемом газа, растворившегося в 100 г металла. Этот объем приведен к нормальным условиям (273 К; 1,013·10⁵ Па) и далее его будем определять в нсм³. Закон Сиверта в этом случае запишется

$$V_i = k_i^* \sqrt{p_i}, \quad (7.2)$$

где V_i – объем растворенного газа, нсм³/100 г; p_i – давление, атм; k_i^* – коэффициент растворимости, нсм³/ (атм)^{1/2}·100 г.

7.1. Примеры решения задач

Пример 46. В печи находится тигель с расплавленным серебром, а в свободном объеме 1200 см³ при 1297 К создана атмосфера чистого кислорода с начальным давлением 2,07 атм. Коэффициент растворимости кислорода в серебре при этой температуре равен 0,297 мас.%/ (атм)^{1/2}. Определить равновесное давление в печи и измеренный при нормальных условиях объем кислорода, растворившегося в серебре, масса которого 125 г.

Решение. Введем следующие обозначения: m_{H} – начальная масса кислорода, введенного в печь, г; m_1 – масса кислорода, растворившегося в серебре, г; m_2 – масса кислорода, находящегося в равновесной газовой фазе, г. Очевидно

$$m_{\text{H}} = m_1 + m_2. \quad (*)$$

Начальную массу кислорода и массу кислорода в равновесной газовой фазе определим по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$m_{\text{H}} = \frac{MP_{\text{H}}V}{RT}, \quad m_2 = \frac{MPV}{RT},$$

где M – молекулярная масса кислорода, P_{H} и P – начальное давление и равновесное давление, атм; V – свободный объем, л; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л·атм/К·моль. Массу растворенного кислорода определим с использованием закона Сиверта

$$W_{\text{O}_2} = k\sqrt{P},$$

причем массовый процент растворенного кислорода

$$W_{\text{O}_2} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_1 + m_{\text{Ag}}} \approx \frac{m_1 \cdot 100}{m_{\text{Ag}}}.$$

Следовательно,

$$m_1 = \frac{k\sqrt{P}m_{\text{Ag}}}{100}.$$

После подстановки значений m_{H} , m_1 , m_2 в соотношение (*) и простых преобразований имеем

$$\begin{aligned} \frac{MV}{RT}(P_{\text{H}} - P) &= \frac{k\sqrt{P}m_{\text{Ag}}}{100}, \\ \frac{32 \cdot 1,200}{0,082 \cdot 1297}(2,07 - P) &= \frac{0,297\sqrt{P} \cdot 125}{100}. \end{aligned}$$

После преобразований получим квадратное уравнение

$$P^2 - 5,1682 P + 4,2849 = 0.$$

Решая это уравнение, находим равновесное давление кислорода в печи $P = 1,0373$ атм. Количество кислорода, растворенного в серебре,

$$n_1 = \frac{k\sqrt{P}m_{\text{Ag}}}{100M_{\text{O}_2}} = \frac{0,297\sqrt{1,0373} \cdot 125}{100 \cdot 32} = 1,1816 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Это количество кислорода при нормальных условиях будет иметь объем

$$V_{\text{O}_2}^{\circ} = \frac{n_1 RT^{\circ}}{P^{\circ}} = 1,1816 \cdot 10^{-2} \cdot 0,082 \cdot 273 = 0,2645 \text{ л или } 264,5 \frac{\text{нсм}^3}{125 \text{ г Ag}}.$$

Пример 47. Начальное давление водорода в печи со свободным объемом 1500 см³ при 1858 К равно 0,8 атм. Сколько железа было помещено в печь, если в состоянии равновесия давление водорода стало равным 0,6 атм? Коэффициент растворимости водорода в железе при температуре 1858 К равен 24,86 нсм³/(атм)^{1/2}·100г. Объем водорода, растворенного в 100 г железа, приведен к нормальным условиям.

Решение. Введем следующие обозначения: n_{H} – начальное количество водорода, введенного в печь, моль; n_1 – количество водорода, растворившегося в железе, моль; n_2 – количество нерастворенного водорода, моль. Эти количества связаны соотношением $n_{\text{H}} = n_1 + n_2$. Количества водорода в исходной и равновесной газовых фазах определим из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$n_{\text{H}} = \frac{P_{\text{H}}V}{RT}, \quad n_2 = \frac{PV}{RT},$$

где P_{H} и P – начальное и равновесное давления, атм; V – свободный объем печи, см³; R – универсальная газовая постоянная, равная 82 см³·атм/К·моль; T – температура, К. Объем растворенного водорода определим из закона Сиверца

$$V = k^* \sqrt{P}.$$

Поскольку k^* соответствует объему растворенного в 100 г металла газа, приведенному к нормальным условиям, а один моль газа в нормальных условиях занимает объем 22400 см³, то количество растворенного водорода

$$n_1 = \frac{k^* \sqrt{P} m_{\text{Fe}}}{100 \cdot 22400}.$$

Подставим значения n_{H} , n_1 , n_2 в соотношение $n_{\text{H}} = n_1 + n_2$:

$$\begin{aligned} \frac{V}{RT}(P_{\text{H}} - P) &= \frac{k^* \sqrt{P} m_{\text{Fe}}}{22,4 \cdot 10^5}, \\ \frac{1500}{82 \cdot 1858}(0,8 - 0,6) &= \frac{24,86 \sqrt{0,6} m_{\text{Fe}}}{22,4 \cdot 10^5}. \end{aligned}$$

Решая это уравнение, определим массу железа

$$1,969 \cdot 10^{-3} = 8,597 \cdot 10^{-6} m_{\text{Fe}}, \quad m_{\text{Fe}} = 229 \text{ г.}$$

Пример 48. В печи со свободным объемом 3000 см³ создана атмосфера из аргона и азота с концентрацией последнего 75 мол.%. Определить состав газовой фазы, равновесной с 200 г железа при 1850 К, если начальное давление смеси в печи 1 атм, а $k_{\text{N}_2} = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ мас.}\% / (\text{атм})^{1/2}$.

Решение. Введем следующие обозначения: m_{H} – начальная масса азота в исходной смеси, г; m_1 – масса азота, растворившегося в железе, г; m_2 – масса нерастворенного азота, г. Эти массы азота связаны соотношением

$$m_{\text{H}} = m_1 + m_2. \quad (*)$$

Начальную массу и массу нерастворенного азота определим по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$m_{\text{H}} = \frac{M_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2}^{\text{H}} V}{RT}, \quad m_2 = \frac{M_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2} V}{RT},$$

где M_{N_2} – молекулярная масса азота, 28 г/моль; $p_{\text{N}_2}^{\text{H}}$ – парциальное давление азота в исходной газовой смеси, $p_{\text{N}_2}^{\text{H}} = P_{\text{см}} \cdot 0,75 = 1 \cdot 0,75 = 0,75$ атм; p_{N_2} – парциальное давление азота в равновесной газовой фазе, атм; V – свободный объем, см³; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная

82 см³·атм/К·моль. Массу растворенного азота определим с использованием закона Сивертса

$$W_{N_2} = k_{N_2} \sqrt{p_{N_2}},$$

где массовый процент растворенного азота

$$W_{N_2} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_1 + m_{Fe}} \approx \frac{m_1 \cdot 100}{m_{Fe}}.$$

По условию задачи $m_{Fe} = 200$ г, поэтому $W_{N_2} = 0,5m_1$, а $m_1 = 2k_{N_2} \sqrt{p}$. Значения m_H , m_1 , m_2 подставим в уравнение (*) и приведем полученное соотношение к виду

$$\frac{M_{N_2} V}{RT} (p_{N_2}^H - p_{N_2}) = 2k_{N_2} \sqrt{p_{N_2}},$$

$$\frac{28 \cdot 3000}{82 \cdot 1850} (0,75 - p_{N_2}) = 2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-2} \sqrt{p_{N_2}}.$$

После преобразований получаем квадратное уравнение

$$p_{N_2}^2 - 1,5206 p_{N_2} + 0,5625 = 0.$$

Решая это уравнение, найдем парциальное давление азота в равновесной газовой смеси $p_{N_2} = 0,636$ атм. Для определения состава газовой смеси рассчитаем количество аргона и количество азота в равновесной газовой смеси (аргон не растворяется в железе):

$$n_{Ar} = \frac{p_{Ar}^H V}{RT} = \frac{0,25 \cdot 3000}{82 \cdot 1850} = 4,944 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_{N_2} = \frac{p_{N_2} V}{RT} = \frac{0,636 \cdot 3000}{82 \cdot 1850} = 1,258 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

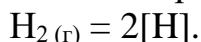
Следовательно, молярная доля аргона в равновесной смеси

$$x_{Ar} = \frac{n_{Ar}}{n_{Ar} + n_{cm}} = \frac{4,944 \cdot 10^{-3}}{17,524 \cdot 10^{-3}} = 0,2821.$$

Состав равновесной газовой смеси 28,21 мол.% аргона и 71,79 мол.% азота.

Пример 49. При температуре 1803 К и давлении водорода $3,84 \cdot 10^{-2}$ атм в 48,5 г железа растворяется 1,84 см³ водорода (объем измерен при нормальных условиях). Определить изменение химического потенциала при переходе 1 моля водорода из газовой фазы, в которой его давление равно 1 атм, в раствор с концентрацией водорода 1 нсм³/100 г.

Решение. При растворении в металле водород диссоциирует



Следовательно, условием равновесия растворенного водорода [H] с водородом в газовой фазе будет равенство

$$\mu_{H_2} = 2\mu_{[H]}.$$

Химический потенциал водорода в газовой фазе

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^\circ + RT \ln p_{H_2}.$$

Химический потенциал растворенного водорода в разбавленном растворе описывается уравнением

$$\mu_{[H]} = \mu_{[H]}^* + RT \ln x_{[H]}.$$

Молярная доля растворенного вещества в разбавленном растворе пропорциональна любой другой концентрации. На этом основании для растворенного водорода можно записать

$$\mu_{[H]} = \mu_{[H]}^{**} + RT \ln V_{[H]},$$

где $V_{[H]}$ – концентрация водорода, нсм³/100 г; $\mu_{[H]}^{**}$ – химический потенциал водорода в растворе с концентрацией $V_{[H]} = 1$ нсм³/100 г. Таким образом, условие равновесия

$$\mu_{H_2}^\circ + RT \ln p_{H_2} = 2\mu_{[H]}^{**} + 2RT \ln V_{[H]}.$$

По условию задачи необходимо определить изменение энергии Гиббса водорода при переходе его из стандартного состояния в газовой фазе (химический потенциал в котором $\mu_{H_2}^\circ$) в стандартное состояние водорода в расплаве ($\mu_{[H]}^{**}$), поэтому в расчете на моль водорода имеем

$$\Delta\mu^{\circ \rightarrow **} = 2\mu_{[H]}^{**} - \mu_{H_2}^\circ = RT \ln \frac{p_{H_2}}{V_{[H]}^2}.$$

Согласно закону Сивертса

$$\frac{p_{H_2}}{V_{[H]}^2} = \frac{1}{k^2}.$$

С учетом этого, изменение химического потенциала определяется уравнением

$$\Delta\mu^{\circ \rightarrow **} = -2RT \ln k.$$

Коэффициент растворимости k вычислим по экспериментальным данным, приведенным в условии примера,

$$k = \frac{V_{[H]}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{1,84 \cdot 100}{48,5 \sqrt{3,84 \cdot 10^{-2}}} = 19,36 \frac{\text{нсм}^3}{100 \text{ г} \cdot \text{атм}^{1/2}}.$$

Изменение химического потенциала при переходе из одного стандартного состояния в другое

$$\Delta\mu^{\circ \rightarrow **} = -2 \cdot 8,314 \cdot 1803 \ln 19,36 = -88838 \text{ Дж/моль}.$$

Пример 50. Зависимость коэффициента растворимости водорода в жидкой меди от температуры определяется уравнением

$$\lg k = -\frac{2600}{T} + 2,630 \left(\frac{\text{нсм}^3}{100 \text{ г} \cdot \text{атм}^{1/2}} \right).$$

Определить стандартную теплоту растворения водорода в меди.

Решение. Известно, что парциальная молярная теплота растворения связана с изменением химического потенциала соотношением

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\mu}{T} \right) = -\frac{\Delta\bar{H}}{T^2}.$$

Отсюда следует

$$\Delta \bar{H} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \mu}{T} \right).$$

В примере 49 было показано, что стандартное изменение химического потенциала при растворении водорода в жидком металле

$$\Delta \mu^{\circ \rightarrow **} = -2RT \ln k.$$

С учетом этого получим для стандартной теплоты растворения водорода

$$\Delta \bar{H}^{\circ \rightarrow **} = 2RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}.$$

Зависимость $\lg k$ от T , приведенную в условии задачи, дифференцируем по температуре

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = 2,303 \frac{\partial \lg k}{\partial T} = 2,303 \frac{2600}{T^2} = \frac{5988}{T^2}.$$

Получаем

$$\Delta \bar{H}^{\circ \rightarrow **} = 2 \cdot 8,314 T^2 \frac{5988}{T^2} = 99568 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Поскольку концентрация водорода $V_{\text{H}} = 1 \text{ нсм}^3/100 \text{ г}$ очень мала, то можно считать, что вычисленная парциальная молярная теплота растворения водорода в этом растворе равна теплоте растворения водорода в чистой меди $\Delta H^{\circ} = 99568 \text{ Дж/моль}$.

7.2. Задачи для самостоятельного решения

115. Растворимость кислорода в серебре определяется законом Сивертса. При 1398 К и давлении 1 бар в 20 г серебра растворяется 37 см³ кислорода (объем указан при нормальных условиях). Определить концентрацию кислорода, растворившегося в серебре, находящемся в атмосфере воздуха при 1398 К и нормальном давлении.

Ответ: 0,1205 мас. %.

116. В эвакуированный сосуд помещен тигель, в котором находится 100 г чистого железа при 1850 К. Объем сосуда за исключением объема, занимаемого тиглем с железом, равен 1500 см³. В этот свободный объем впускается такое количество азота, что начальное давление его равно 0,987 атм. Определить равновесное давление азота, если коэффициент растворимости его в железе при 1850 К равен $3,98 \cdot 10^{-2} \text{ мас. \% / атм}^{1/2}$.

Ответ: 0,855 атм.

117. В герметичном реакторе печи со свободным объемом 3000 см³ при 1900 К из равных количеств азота и водорода создана атмосфера с давлением 1,18 атм. Определить состав газовой фазы, равновесной со 150 г железа. Коэффициенты растворимости азота и водорода равны $4,07 \cdot 10^{-2}$ и $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \% / атм}^{1/2}$.

Ответ: 50,1 об. % H₂.

118. При температуре 1348 К и давлении кислорода 0,53 бар в 18 г жидкого серебра растворяется 25,9 нсм³ O₂. Какое давление кислорода необходимо создать, чтобы при 773 К его концентрация в твердом серебре была равна концентрации в жидком серебре при 1348 К и $p_{\text{O}_2} = 0,23 \text{ бар}$. При температуре 773 К $k'_{\text{O}_2} = 0,90 (\text{нсм}^3/100 \text{ г}) \cdot \text{бар}^{-1/2}$.

Ответ: $1,11 \cdot 10^4 \text{ бар}$.

119. Закон Сивертса соблюдается для растворов водорода в железе при весьма высоких давлениях водорода в газовой фазе. Определить давление водорода, при котором его концентрация в α -Fe при 573 К будет такой же, как в расплавленном железе при 1873 К и $p_{\text{H}_2} = 0,01$ бар. Зависимости коэффициентов растворимости водорода в α -Fe и расплавленном железе от температуры описываются уравнениями:

$$\lg k'_{\text{H}_2} = -\frac{1454}{T} + 0,109 \text{ [до 1180 К, нсм}^3\text{/(100 г} \cdot \text{бар}^{1/2}\text{)]},$$

$$\lg k_{\text{H}_2} = -\frac{1530}{T} - 1,707 \text{ [выше 1809 К, \% / бар}^{1/2}\text{]}.$$

Ответ: $8,07 \cdot 10^5$ бар.

8. Реальные растворы произвольной концентрации.

Термодинамическая активность компонента

Формулы Рауля (совершенные растворы) и Генри (идеальные растворы) не описывают термодинамические свойства реальных концентрированных растворов. На рис. 6а экспериментально определенная упругость паров одного из компонентов бинарного раствора в зависимости от его молярной доли представлена кривой 3. Реальный раствор, как видно, характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля (прямая линия 1), но положительными от закона Генри (прямая линия 2).

В термодинамике для описания свойств реальных растворов и его компонентов используется предложенный Г. Льюисом формальный прием, связанный с введением некоторой вспомогательной величины, называемой термодинамической активностью компонента раствора. Например, над реальным раствором с концентрацией x'_2 упругость пара второго компонента определяется точкой С и равна p'_2 . Такая величина упругости получается, если в формулы законов Рауля и Генри подставить некоторые фиктивные концентрации a_2^{R} и a_2^{H}

$$p'_2 = p_2^{\circ} a_2^{\text{R}} = k_2 a_2^{\text{H}}. \quad (8.1)$$

Эти фиктивные концентрации и называются активностями. Видно, что активности по Раулю и по Генри являются разными функциями состава раствора

$$a_2^{\text{R}} = f(x_2), \quad a_2^{\text{H}} = \phi(x_2).$$

Определение вида этих функций – важнейшая и непростая задача теории растворов.

При равновесии раствора с его парами химический потенциал растворенного вещества равен его химическому потенциалу в газовой фазе

$$\mu_2 = \mu_2^{(\text{газ})} = \mu_2^{\circ(\text{газ})} + RT \ln p_2.$$

Подстановка в эту формулу выражений (8.1) приводит к уравнениям

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \left[\mu_2^{\circ(\text{газ})} + RT \ln p_2^{\circ} \right] + RT \ln a_2^{\text{R}}, \\ \mu_2 &= \left[\mu_2^{\circ(\text{газ})} + RT \ln k_2 \right] + RT \ln a_2^{\text{H}}. \end{aligned} \quad (8.2)$$

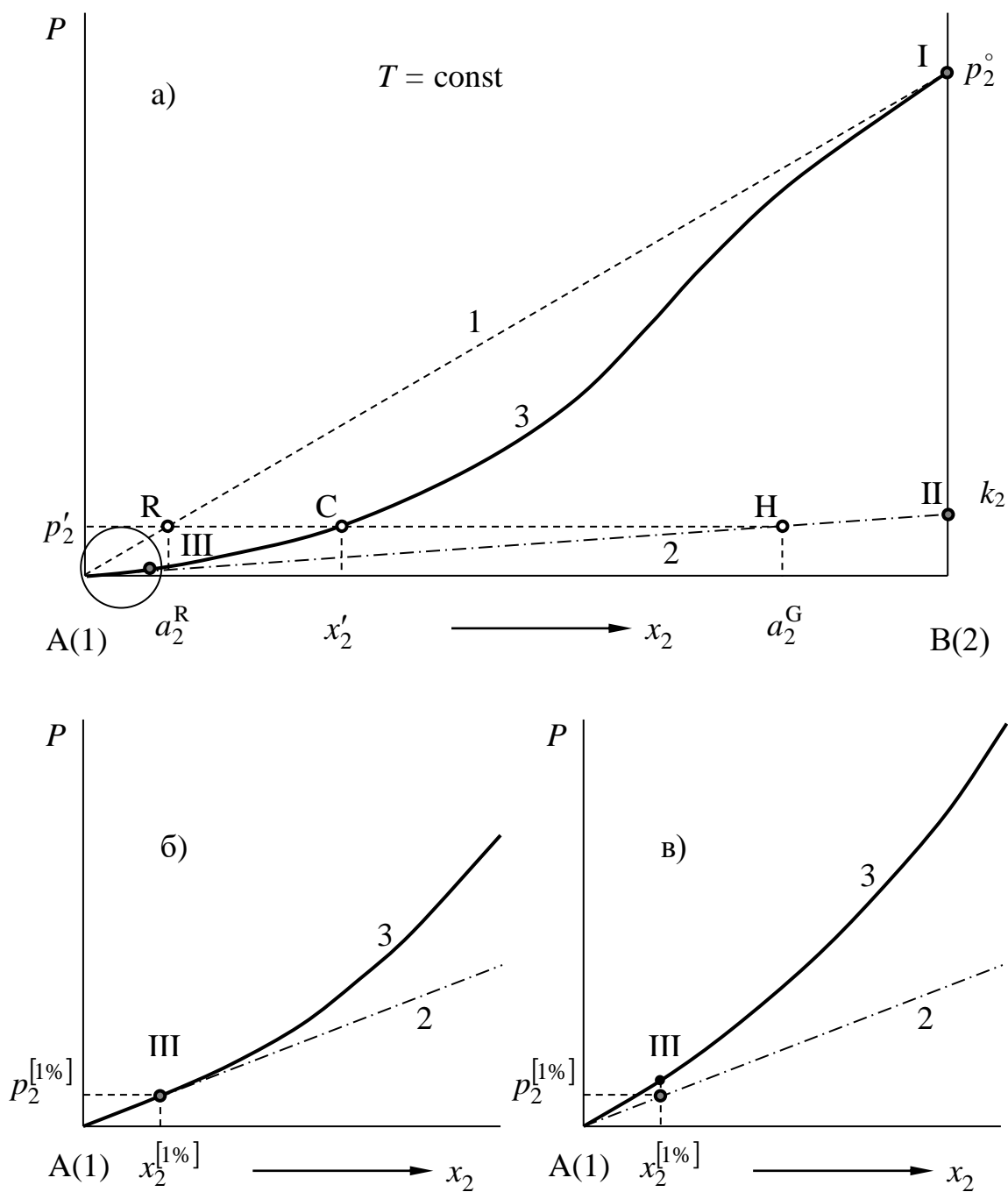


Рис. 6. Термодинамические активности и стандартные состояния компонента бинарного раствора

Выражения в квадратных скобках для данного раствора зависят только от температуры, являются величинами постоянными при заданной температуре и определяют химический потенциал компонента в состоянии с активностью $a_2 = 1$ (стандартное состояние). Таким образом,

$$\begin{aligned}\mu_2 &= \mu_2^{\text{ст.}R} + RT \ln a_2^R, \\ \mu_2 &= \mu_2^{\text{ст.}H} + RT \ln a_2^H.\end{aligned}\tag{8.3}$$

Выбор стандартного состояния произволен, и целесообразность такого выбора определяется характером имеющихся экспериментальных данных и удобством использования активности при решении конкретных задач. Рассмотрим наиболее часто используемые на практике стандартные состояния.

Из формулы (8.1) следует:

$$a_2^R = \frac{p_2}{p_2^\circ}, a_2^R = 1 \text{ при } p_2^{\text{ст.}R} = p_2^\circ; \quad (8.4)$$

$$a_2^H = \frac{p_2}{k_2}, a_2^H = 1 \text{ при } p_2^{\text{ст.}H} = k_2. \quad (8.5)$$

Таким образом, при определении "активности по Раулю" a_2^R за стандартное состояние выбирается реально существующий чистый жидкий (твердый) компонент (8.4). На рис. 6а параметры этого состояния p_2° определяются точкой I. При определении "активности по Генри" a_2^H за стандартное состояние выбирается гипотетический (реально не существующий) чистый компонент (8.5). Упругость пара такого гипотетического чистого компонента k_2 характеризуется точкой II (см. рис. 6а), положение которой определяется экстраполяцией касательной к кривой реального давления при $x_2 = 0$ до концентрации $x_2 = 1$.

В металлургической практике при описании термодинамических свойств металлических сплавов с небольшой концентрацией примесных элементов активность обычно определяют относительно стандартного состояния "1%-ный (по массе) идеальный раствор". Параметры этого состояния (точка III на рис. 6) могут быть вычислены по формуле

$$p_2^{\text{ст.}[1\%]} = x_2^{[1\%]} k_2, \quad (8.6)$$

где $x_2^{[1\%]}$ – молярная доля растворенного вещества в 1%-ном растворе. Строго говоря, идеальный 1%-ный раствор всегда гипотетический. Однако для некоторых растворов, как это видно из рис. 6б, $p_2^{[1\%]\text{ид.}} = p_2^{[1\%]\text{реал.}}$, и стандартный 1%-ный раствор можно считать реально существующим. Активность компонента относительно 1%-ного идеального раствора определяется отношением

$$a_2^{[1\%]} = \frac{p_2}{p_2^{[1\%]\text{ст.}}}. \quad (8.7)$$

Из сравнения соотношений (8.4), (8.5) и (8.7) следует:

$$\frac{a_2^R}{a_2^H} = \frac{k_2}{p_2^\circ}, \frac{a_2^R}{a_2^{[1\%]}} = \frac{p_2^{\text{ст.}[1\%]}}{p_2^\circ}; \frac{a_2^H}{a_2^{[1\%]}} = \frac{p_2^{\text{ст.}[1\%]}}{k_2}, \quad (8.8)$$

то есть отношение активностей компонента, определенных относительно разных стандартных состояний, есть величина постоянная.

Для количественной оценки отклонений свойств реального раствора от совершенного и идеального вводится понятие коэффициента активности

$$\gamma_2 = \frac{a_2^R}{x_2}, f^H = \frac{a_2^H}{x_2}, f^{[1\%]} = \frac{a_2^{[1\%]}}{W_2}. \quad (8.9)$$

Из уравнений (8.8) и (8.9) следует

$$\frac{\gamma_2}{f_2^H} = \frac{a_2^R}{a_2^H} = \frac{k_2}{p_2^\circ}; \quad (8.10)$$

$$\frac{\gamma_2}{f_2^{[1\%]}} = \frac{W_2}{x_2} \cdot \frac{p_2^{\text{ст.}[1\%]}}{p_2^\circ} \neq \frac{a_2^R}{a_2^{[1\%]}}; \quad (8.11)$$

$$\frac{f_2^H}{f_2^{[1\%]}} = \frac{W_2}{x_2} \cdot \frac{p_2^{\text{ст.}[1\%]}}{k_2} \neq \frac{a_2^H}{a_2^{[1\%]}}. \quad (8.12)$$

Например, для бинарного раствора

$$\frac{W_2}{x_2} = \frac{M_2 \cdot 100}{x_1 M_1 + x_2 M_2}, \quad (8.13)$$

и является сложной функцией состава. Следовательно, и отношения коэффициентов активностей (8.11) и (8.12) величины не постоянные, зависящие от состава раствора. Для некоторых растворов, например расплавов Fe – Mn, Co – Ni (атомные массы железа и марганца 55,847 и 54,938 г/моль, соответственно; кобальта и никеля – 58,933 и 58,70 г/моль), можно без заметной ошибки считать $\frac{W_2}{x_2} \approx 100$, а

следовательно, и отношение коэффициентов активностей постоянными. Для достаточно разбавленных растворов любых бинарных систем

$$x_1 M_1 \gg x_2 M_2 \quad (x_1 \approx 1),$$

$$\frac{W_2}{x_2} \approx 100 \frac{M_2}{M_1},$$

и соотношение коэффициентов активностей (8.11) и (8.12) является величиной постоянной, но все-таки не равной отношению активностей.

В металлургии при описании термодинамических свойств металлических сплавов с ограниченной растворимостью часто за стандартное состояние растворенного вещества используется насыщенный им раствор.

8.1. Определение активностей компонентов бинарного раствора по давлению паров над раствором

Подобная процедура подробно описана выше, и вычисления выполняются с использованием уравнений (8.4) – (8.13).

Пример 51. Экспериментально определенные давления насыщенного пара магния над расплавами Mg – Pb разного состава при 1000 К приведены в таблице 8.1. Вычислить активности и коэффициенты активности магния.

Таблица 8.1

Результаты экспериментов и вычислений

x_{Mg}	1,000	0,960	0,807	0,675	0,441	0,274
$P_{\text{Mg}} \cdot 10^3$, атм	14,80	13,59	9,76	4,16	0,74	0,26
a_{Mg}^R	1	0,918	0,659	0,281	0,050	0,018
γ_{Mg}	1	0,957	0,817	0,416	0,113	0,064

Решение. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сразу вычислить лишь активности и коэффициенты активности магния по Раулю

$$a_{\text{Mg}}^{\text{R}} = \frac{P_{\text{Mg}}}{P_{\text{Mg}}^{\circ}}, \quad \gamma_{\text{Mg}} = \frac{a_{\text{Mg}}^{\text{R}}}{x_{\text{Mg}}},$$

причем $P_{\text{Mg}}^{\circ} = 14,8 \cdot 10^{-3}$ атм. Результаты вычислений представлены в табл. 8.1. Видно, что $a_{\text{Mg}}^{\text{R}} < x_{\text{Mg}}$, $\gamma_{\text{Mg}} < 1$ во всем исследованном интервале составов, следовательно расплавы Mg – Pb при 1000 К характеризуются отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Отсутствие экспериментальных данных для разбавленных растворов магния в свинце исключает возможность надежного определения активности магния относительно стандартных состояний «гипотетический чистый магний» и «1%-ный идеальный разбавленный раствор».

Пример 52. Упругости паров серы над растворами серы в жидком железе при 1976 К представлены в таблице 8.2. Рассчитать активности и коэффициенты активности серы.

Таблица 8.2

Экспериментальные данные и результаты вычислений активностей и коэффициентов активности серы, $T = 1976$ К

$W_{[\text{S}]}$, мас. %	0,021	0,030	0,062	0,101	0,151	0,297	0,503
P_{S_2} , мПа	1,87	2,80	4,67	6,66	9,06	13,86	19,60
$a_{[\text{S}]}^{[1\%]}$	0,0195	0,0292	0,0486	0,0694	0,0944	0,1444	0,204
$f_{[\text{S}]}^{[1\%]}$	0,928	0,972	0,785	0,687	0,625	0,486	0,406
$x_{[\text{S}]} \cdot 10^4$	3,658	5,226	10,800	17,593	26,303	51,736	87,620
$a_{[\text{S}]}^{\text{H}} \cdot 10^3$	0,337	0,504	0,841	1,199	1,631	2,495	3,528
$f_{[\text{S}]}^{\text{H}}$	0,921	0,964	0,779	0,681	0,620	0,482	0,403

Решение. Рассмотрим несколько вариантов решения задачи.

1. При низких концентрациях примесного элемента в железе (кислород, азот, сера, фосфор и др.) чаще всего за стандартное выбирается состояние растворенного вещества в 1%-ном идеальном растворе, то есть в растворе, подчиняющемся закону Генри. Как видно из рис. 7, только очень разбавленный раствор серы в железе ($< 0,03$ мас. %) становится идеальным. Следовательно, стандартный 1%-ный раствор является гипотетическим (см. точку В на рис. 7). Для определения давления серы над стандартным раствором $p_{\text{S}_2}^{[1\%]}$ необходимо к кривой зависимости P_{S_2} от $W_{[\text{S}]}$ провести касательную в точке $W_{[\text{S}]} = 0\%$ и определить ее угловой коэффициент (по координатам, например, точки А)

$$p_{\text{S}_2}^{[1\%]} = \frac{19,2}{0,2} = 96 \text{ мПа.}$$

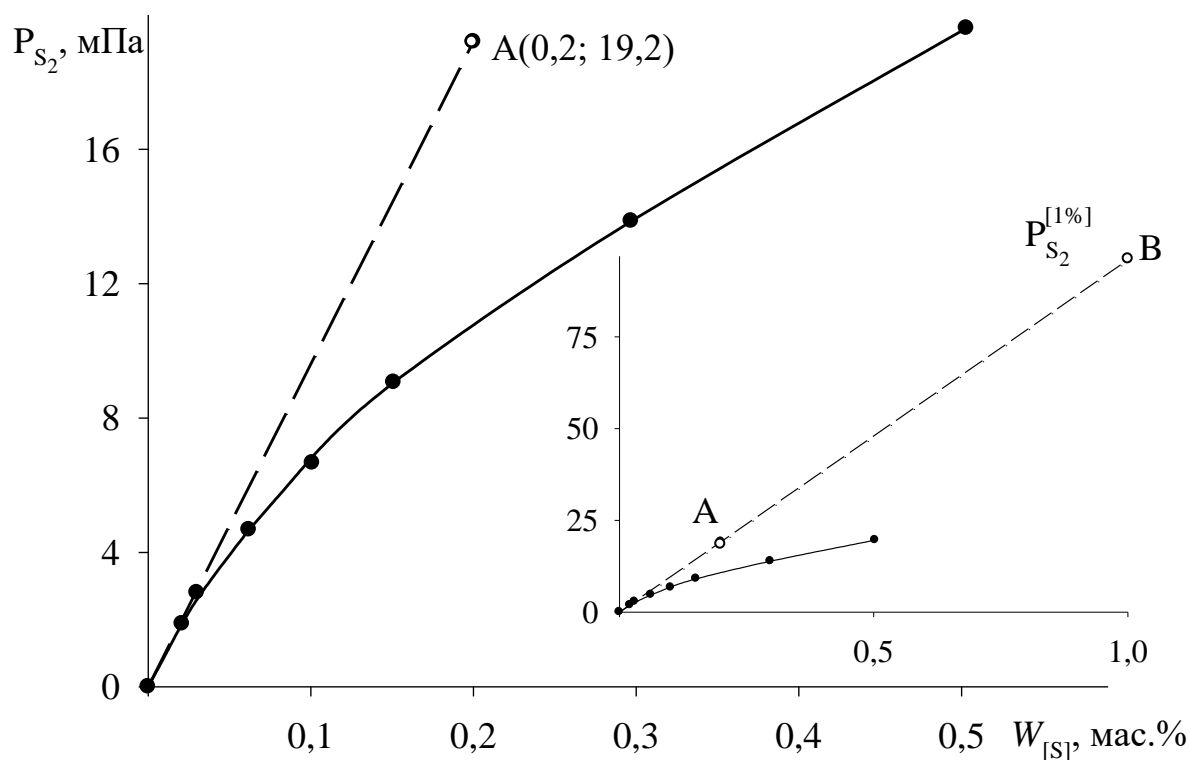


Рис. 7. Определение активности серы в жидком железе относительно стандартного состояния 1%-ный идеальный раствор (точка B)

Активности серы, вычисленные по формуле

$$a_{[S]}^{[1\%]} = \frac{P_{S_2}}{P_{S_2}^{[1\%]}},$$

представлены в таблице вместе с коэффициентами активности

$$f_{[S]}^{[1\%]} = \frac{a_{[S]}^{[1\%]}}{W_{[S]}}.$$

Раствор серы в железе характеризуется значительными отрицательными отклонениями от закона Генри.

2. Рассчитаем активность серы относительно гипотетической чистой серы. Для этого пересчитаем концентрацию серы в молярные доли

$$x_{[S]} = \frac{\frac{W_{[S]}}{M_S}}{\frac{100 - W_{[S]}}{M_{Fe}} + \frac{W_{[S]}}{M_S}} \approx \frac{W_{[S]} M_{Fe}}{100 M_S} = \frac{55,847}{100 \cdot 32,06} W_{[S]}.$$

Результаты расчетов сведены в табл. 8.2. Зависимость P_{S_2} от $x_{[S]}$, представленная на рис. 8, не линейная и характеризуется отрицательными отклонениями от закона Генри (пунктирная линия). Для вычисления активности по уравнению (8.5) необходимо знать константу Генри k_{S_2} , которую определим по координате точки C

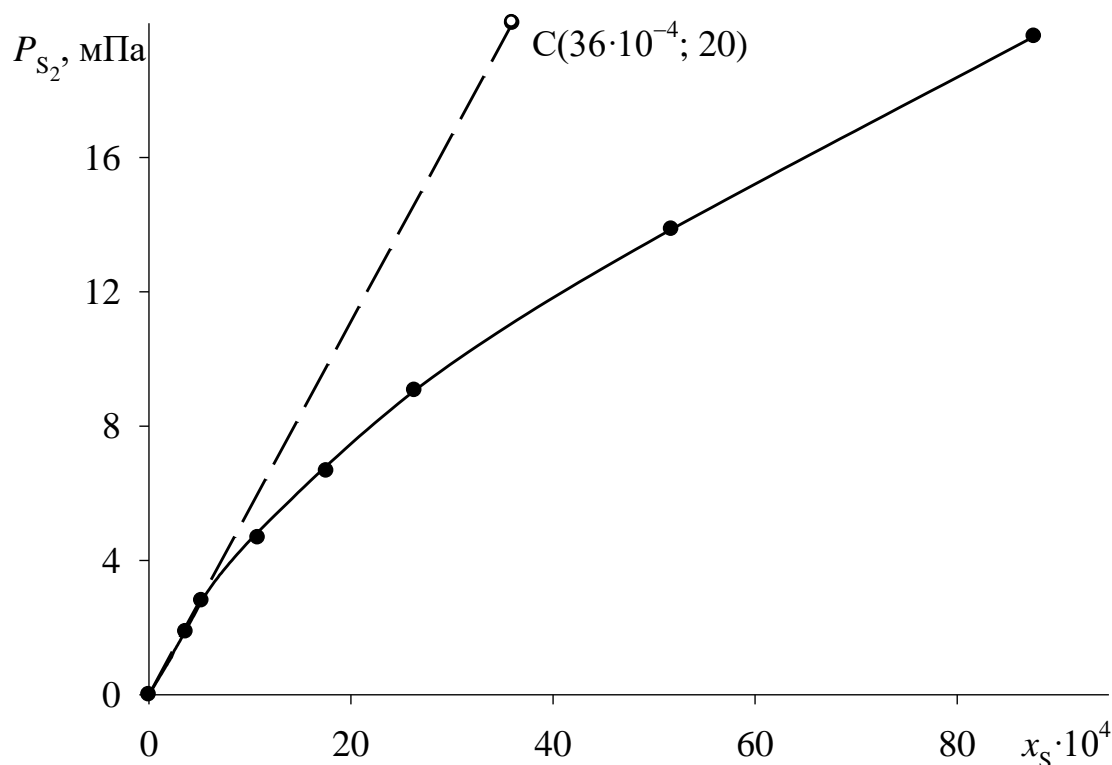


Рис. 8. К определению активности серы в жидком железе относительно гипотетической чистой серы

$$k_{S_2} = \frac{20}{36 \cdot 10^{-4}} = 5556 \text{ мПа.}$$

Таким образом, активность и коэффициент активности серы рассчитываются по формулам

$$a_{[S]}^H = \frac{p_{S_2}}{k_{S_2}}, \quad f_{[S]}^H = \frac{a_{[S]}^H}{x_{[S]}}.$$

Результаты представлены в табл. 8.2.

8.2. Определение активности растворителя по понижению температуры кристаллизации раствора

Если в бинарной системе примесное вещество растворяется в жидком растворителе, но совершенно не растворяется в твердом, то при охлаждении жидкий раствор начнет кристаллизоваться при температуре более низкой, чем температура кристаллизации чистого растворителя. При этом реализуется равновесие твердых чистых кристаллов растворителя с жидким раствором строго определенного состава. Условием равновесия является равенство

$$\begin{aligned} \mu_1^{(ТВ)} &= \mu_1^{(ж.р.)}, \\ \mu_1^{(ТВ)} &= \mu_1^{(ж)} + RT \ln a_1^R, \end{aligned} \quad (8.14)$$

где μ_1° — химические потенциалы чистого растворителя, a_1^R — активность растворителя в равновесном жидком растворе с молярной долей x_1 при температуре на-

чала его кристаллизации. Разделим обе части уравнения (8.14) на температуру и продифференцируем

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_1^{\circ(\text{ТВ})}}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_1^{\circ(\text{Ж})}}{T} \right) + R \frac{d \ln a_1^R}{dT},$$

$$-\frac{H_1^{\circ(\text{ТВ})}}{T^2} = -\frac{H_1^{\circ(\text{Ж})}}{T^2} + R \frac{d \ln a_1^R}{dT},$$

где H_1° – мольные энтальпии чистого растворителя при температуре кристаллизации раствора T . Учитывая, что $H_1^{\circ(\text{Ж})} - H_1^{\circ(\text{ТВ})} = \Delta_m H_1^{\circ}$ — молярная теплота плавления растворителя, получаем

$$d \ln a_1^R = \frac{\Delta_m H_1^{\circ}}{RT^2} dT.$$

При интегрировании этого уравнения

$$\int_0^{\ln a_1} d \ln a_1^R = \frac{\Delta_m H_1^{\circ}}{R} \int_{T_{\text{кр}}^{\circ}}^{T_{\text{кр}}} \frac{dT}{T^2}$$

пренебрегаем зависимостью $\Delta_m H_1^{\circ}$ от температуры и считаем

$$\Delta_m H_1^{\circ}(T_{\text{кр}}) = \Delta_m H_1^{\circ}(T_{\text{кр}}^{\circ}).$$

Тогда

$$\ln a_1^R = \frac{\Delta_m H_1^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{кр}}^{\circ}} - \frac{1}{T_{\text{кр}}} \right), \quad (8.15)$$

где $T_{\text{кр}}^{\circ}$ – температура кристаллизации чистого растворителя, $T_{\text{кр}}$ – температура начала кристаллизации раствора, активность растворителя в котором a_1^R .

Пример 53. В таблице 8.3 приведены температуры начала кристаллизации солевых расплавов $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$. Вычислить активности и коэффициенты активности PbCl_2 . Теплота плавления этой соли $\Delta_m H^{\circ}(\text{PbCl}_2) = 24,29$ кДж/моль.

Таблица 8.3

Экспериментальные данные и результаты расчетов

x_{PbCl_2}	1,000	0,900	0,853	0,808	0,784
$T_{\text{кр}}, \text{K}$	769	733	713	693	683
$a_{\text{PbCl}_2}^R$	1	0,830	0,742	0,659	0,620
γ_{PbCl_2}	1	0,922	0,870	0,816	0,791

Решение. Для примера вычислим по формуле (8.15) активность PbCl_2 в растворе с концентрацией $x_{\text{PbCl}_2} = 0,9$:

$$\ln a_{\text{PbCl}_2} = \frac{24290}{8,314} \left(\frac{733 - 769}{733 \cdot 769} \right) = -0,187; \quad a_{\text{PbCl}_2} = 0,83.$$

Тогда коэффициент активности

$$\gamma_{\text{PbCl}_2} = \frac{a_{\text{PbCl}_2}}{x_{\text{PbCl}_2}} = \frac{0,83}{0,9} = 0,922.$$

Результаты расчетов сведены в табл. 8.3. Солевой расплав $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля.

8.3. Определение активности компонента раствора по данным о химическом равновесии

Если компонент конденсированного раствора участвует в какой-либо химической реакции, то его активность может быть вычислена по экспериментальным данным о химическом равновесии этой реакции.

Например, активность углерода, растворенного в железе, может быть найдена по результатам экспериментального изучения равновесия реакции обезуглероживания

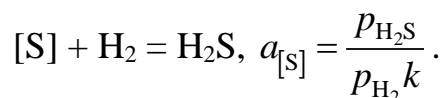


Действительно, константа равновесия этой реакции

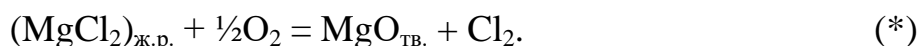
$$k = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_{[\text{C}]}} , \quad a_{[\text{C}]} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} k} ,$$

поэтому для расчета $a_{[\text{C}]}$ следует при известной k найти состав газовой фазы, находящейся в равновесии с исследуемым раствором.

Другой пример. Активность серы в жидком железе определяется по данным о равновесии реакции



Пример 54. Взаимодействие солевого расплава $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ с кислородом описывается реакцией



Результаты экспериментального исследования равновесия этой реакции при температуре 1200 К представлены в таблице 8.4. Рассчитать активности и коэффициенты активности MgCl_2 . В твердом оксиде MgO соли MgCl_2 и KCl не растворяются.

Таблица 8.4

Опытные данные и результаты расчетов

x_{KCl}	0	0,250	0,333	0,490	0,667
$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}, (\text{атм})^{1/2}$	6,28	3,33	1,60	0,74	0,08
$a_{\text{MgCl}_2}^{\text{R}}$	1	0,530	0,255	0,118	0,0127
γ_{MgCl_2}	1	0,707	0,382	0,231	0,038

Решение. Константа равновесия реакции (*)

$$k = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{MgCl}_2}},$$

так как $a_{\text{MgO}} = 1$. Имеющиеся опытные данные позволяют рассчитать $a_{\text{MgCl}_2}^R$, определенную относительно стандартного состояния "чистый жидкий хлорид MgCl_2 ". Действительно, константа равновесия не зависит от состава раствора, поэтому

$$k = \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{MgCl}_2}} \right)_{\substack{x_{\text{KCl}} \rightarrow 0 \\ a_{\text{MgCl}_2} \rightarrow 1}} = \frac{6,28}{1} = 6,28 \text{ (атм)}^{1/2}.$$

Активности и коэффициенты активности MgCl_2 в исследованных солевых расплавах определим по формулам

$$a_{\text{MgCl}_2} = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2} k} = 0,159 \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad \gamma_{\text{MgCl}_2} = \frac{a_{\text{MgCl}_2}}{1 - x_{\text{KCl}}}.$$

Результаты расчетов сведены в табл. 8.4.

Пример 55. Равновесие реакции



изучалось экспериментально при 1273 К и общем давлении равновесной газовой смеси $\text{CO} - \text{CO}_2$ 1 атм. По опытным данным (см. таблицу 8.5) вычислить активности и коэффициенты активности растворенного в $\gamma\text{-Fe}$ углерода.

Таблица 8.5

Экспериментальные данные и результаты расчетов

$x_{[\text{C}]} \cdot 10^2$	0,039	0,212	0,830	1,180	2,570	3,740	5,170	6,643*
p_{CO} , атм	0,470	0,756	0,911	0,935	0,973	0,983	0,989	0,994
$a_{[\text{C}]}$	0,00253	0,0142	0,0566	0,0817	0,213	0,345	0,540	1
$\gamma_{[\text{C}]}$	6,49	6,71	6,82	6,92	8,285	9,23	10,44	15,05

* – молярная доля углерода в насыщенном растворе.

Решение. По характеру имеющихся экспериментальных данных в качестве стандартного следует взять состояние углерода в насыщенном растворе $a_{[\text{C}]}^* = 1$.

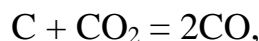
Тогда константа равновесия реакции

$$k = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_{[\text{C}]}} = \left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right)^* \cdot \frac{1}{a_{[\text{C}]}^*} = \frac{0,994^2}{0,006 \cdot 1} = 164,67 \text{ (атм)}.$$

Замечание. Насыщенный раствор углерода в железе находится в равновесии с чистым твердым графитом, следовательно $a_{[\text{C}]}^* = a_{\text{C}} = 1$. Поэтому константа равновесия реакции



равна константе равновесия реакции взаимодействия чистого графита с углекислым газом



для которой по справочным данным

$$\Delta G_T^\circ = 172140 - 177,7T \text{ (Дж)}.$$

Согласно этим данным константа равновесия при 1273 К

$$k = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} = e^{-\frac{172140 - 177,7 \cdot 1273}{8,314 \cdot 1273}} = 165,5 \text{ (атм)}.$$

Таким образом, активности и коэффициенты активности углерода в твердом растворе можно вычислить по формулам

$$a_{[C]} = \frac{1}{k} \cdot \frac{p_{CO}^2}{(1 - p_{CO})}, \quad \gamma_{[C]} = \frac{a_{[C]}}{x_{[C]}}.$$

Например, для насыщенного раствора

$$a_{[C]}^* = 1, \quad \gamma_{[C]}^* = \frac{1}{6,643 \cdot 10^{-2}} = 15,05;$$

а для раствора с концентрацией углерода $x_{[C]} = 2,57 \cdot 10^{-2}$

$$a_{[C]} = \frac{0,973^2}{0,027 \cdot 164,67} = 0,213, \quad \gamma_{[C]} = \frac{0,213}{2,57 \cdot 10^{-2}} = 8,285.$$

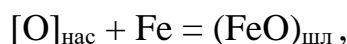
Результаты расчетов представлены в табл. 8.5.

Пример 56. Жидкое железо, находящееся в равновесии с чистым жидким оксидом FeO, насыщено кислородом, а растворимость кислорода (мас.%) определяется уравнением

$$\lg [O]_{\text{нас}} = -\frac{6320}{T} + 2,734, \quad [O]_{\text{нас}} \equiv W_{[O]}^*.$$

Вычислить для температуры 1853 К активность и коэффициент активности FeO в шлаке, содержащем (мас.%) CaO – 39,18; MgO – 9,14; SiO₂ – 39,76; FeO – 10,25 и Fe₂O₃ – 1,67. Железо, находящееся в равновесии с этим шлаком, содержит кислорода 0,048 мас.%. Влиянием Ca, Mg и Si на активность кислорода пренебречь.

Решение. Равновесие насыщенного кислородом железа со шлаком можно описать реакцией



константа равновесия которой

$$k = \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[O]}^{\text{нас}} a_{\text{Fe}}}.$$

Численное значение константы равновесия при постоянной температуре и заданных стандартных состояниях не зависит от составов металла и шлака.

Определим активность железа относительно стандартного состояния "чистое жидкое железо"

$$a_{\text{Fe}}^R = \gamma_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}} \approx x_{\text{Fe}} \approx 1,$$

так как для весьма разбавленного раствора кислорода в железе $\gamma_{\text{Fe}} \approx 1$.

Активность кислорода определим относительно стандартного состояния "1%-ный идеальный раствор"

$$a_{[O]}^{[1\%]} = f_{[O]}^{[1\%]} W_{[O]} \approx W_{[O]},$$

так как для разбавленного раствора кислорода в железе $f_{[O]}^{[1\%]} \approx 1$ и $a_{[O]}^{[1\%]} \approx W_{[O]}$.

Таким образом, константа равновесия

$$k = \frac{a_{(FeO)}}{W_{[O]}}.$$

За стандартное состояние FeO выберем "чистый жидкий оксид железа". Численное значение константы равновесия k определим по параметрам равновесия железа с чистым жидким FeO

$$k = \frac{1}{W_{[O]}^*} = \frac{1}{0,211} = 4,74.$$

Здесь $W_{[O]}^*$ – концентрация кислорода в железе под чистым FeO:

$$\lg W_{[O]}^* = -\frac{6320}{T} + 2,734 = -\frac{6320}{1853} + 2,734 = -0,677;$$

$$W_{[O]}^* = 10^{-0,677} = 0,211 \text{ мас.}\%$$

Таким образом, активность FeO в шлаке заданного состава

$$a_{(FeO)}^R = kW_{[O]} = 4,74 \cdot 0,048 = 0,228.$$

Для вычисления коэффициента активности

$$\gamma_{(FeO)} = \frac{a_{(FeO)}}{x_{FeO}}$$

рассчитаем молярную долю

$$x_{FeO} = \frac{\frac{W_{(FeO)}}{M_{FeO}}}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\frac{10,25}{71,5}}{\frac{39,18}{56} + \frac{9,14}{40,3} + \frac{39,76}{60,09} + \frac{10,25}{71,85} + \frac{1,67}{159,7}} = 0,082.$$

Получаем для коэффициента активности

$$\gamma_{(FeO)} = \frac{0,228}{0,082} = 2,78;$$

это означает, что поведение FeO в шлаке характеризуется положительными отклонениями от закона Рауля.

8.4. Вычисление активности компонента бинарного раствора по известной активности другого компонента

Химические потенциалы компонентов бинарного раствора связаны между собой уравнением Гиббса-Дюгема

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \quad (8.16)$$

которое позволяет вычислить активность (коэффициент активности) компонента раствора, если известна активность (коэффициент активности) другого. Рассмотренные в дальнейшем примеры связаны с использованием уравнения Гиббса-Дюгема для самого простого случая неограниченной растворимости компонентов, когда в качестве стандартного состояния можно выбрать чистые компоненты. В этом случае для обоих компонентов химические потенциалы определяются формулой

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^R.$$

Индекс R далее будет опущен. С учетом этого соотношения уравнение Гиббса-Дюгема примет вид

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0. \quad (8.17)$$

В таком виде уравнение Гиббса-Дюгема неудобно для расчетов, так как не позволяет использовать информацию о чистом растворителе: при $x_2 \rightarrow 0$ $\ln a_2 \rightarrow -\infty$. Если же в уравнение (8.17) подставить $a_i = \gamma_i x_i$ и при преобразованиях учесть, что для бинарного раствора $x_1 + x_2 = 1$ и $x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$, получим уравнение

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (8.18)$$

которое позволяет рассчитать коэффициенты активности одного компонента при известных коэффициентах активности другого компонента.

Для вычисления коэффициента активности растворителя имеем

$$\int_{\ln \gamma_1^\circ=0}^{\ln \gamma_1} d \ln \gamma_1 = \ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2^\circ}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2, \quad (8.19)$$

а для коэффициента активности растворенного вещества

$$\int_{\ln \gamma_2^\circ}^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2^\circ = - \int_{\ln \gamma_1^\circ=0}^{\ln \gamma_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1. \quad (8.20)$$

Как видно, для расчетов необходимо знать коэффициент активности растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе

$$\gamma_2^\infty = \left(\frac{a_2}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{p_2}{p_2^\circ x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \frac{k_2 x_2}{p_2^\circ x_2} = \frac{k_2}{p_2^\circ},$$

здесь k_2 – постоянная закона Генри для разбавленных идеальных растворов, см. рис. 6.

Если известна аналитическая зависимость коэффициента активности одного из компонентов от его концентрации, для расчетов используются формулы:

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{x_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} dx_2, \quad (8.21)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty = - \int_1^{x_1} \frac{x_1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} dx_1. \quad (8.22)$$

Пример 57. Для расплава Pb – Bi зависимость коэффициента активности свинца от его молярной доли определяется уравнением

$$\lg \gamma_{\text{Pb}} = -0,32(1 - x_{\text{Pb}})^2, \quad 0 \leq x_{\text{Pb}} \leq 1.$$

Найти зависимость γ_{Bi} от x_{Bi} .

Решение. Искомая зависимость проще всего определяется уравнениями (8.19) и (8.21)

$$\ln \gamma_{\text{Bi}} = - \int_{\ln \gamma_{\text{Pb}}^\infty}^{\ln \gamma_{\text{Pb}}} \frac{x_{\text{Pb}}}{x_{\text{Bi}}} d \ln \gamma_{\text{Pb}} = - \int_0^{x_{\text{Pb}}} \frac{x_{\text{Pb}}}{x_{\text{Bi}}} \cdot \frac{d \ln \gamma_{\text{Pb}}}{dx_{\text{Pb}}} dx_{\text{Pb}}.$$

Используя зависимость

$$\ln \gamma_{\text{Pb}} = -2,303 \cdot 0,32(1 - x_{\text{Pb}})^2,$$

определяем производную

$$\frac{d \ln \gamma_{\text{Pb}}}{dx_{\text{Pb}}} = 2,303 \cdot 0,32 \cdot 2(1 - x_{\text{Pb}}).$$

Подставляя ее значение в подинтегральное выражение, получаем следующую зависимость γ_{Bi} от x_{Bi} :

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_{\text{Bi}}}{2,303} = \lg \gamma_{\text{Bi}} &= - \int_0^{x_{\text{Pb}}} \frac{x_{\text{Pb}}}{1 - x_{\text{Pb}}} \cdot 0,64(1 - x_{\text{Pb}}) dx_{\text{Pb}} = \\ &= - \int_0^{x_{\text{Pb}}} 0,64 x_{\text{Pb}} dx_{\text{Pb}} = -0,64 \frac{x_{\text{Pb}}^2}{2} \Big|_0^{x_{\text{Pb}}} = -0,32(1 - x_{\text{Bi}})^2. \end{aligned}$$

Пример 58. Зависимость коэффициента активности алюминия от состава расплава Fe – Al при 1873 К описывается уравнением

$$\lg \gamma_{\text{Al}} = -1,51 + 2,60 x_{\text{Al}}, \quad 0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,25.$$

Определить зависимость коэффициента активности железа от концентрации его в расплаве.

Решение. После преобразований, аналогичных проделанным в предыдущем примере, уравнение (8.21) для железоалюминиевого расплава примет вид

$$\lg \gamma_{\text{Fe}} = -2,6 \int_0^{x_{\text{Al}}} \frac{x_{\text{Al}}}{1 - x_{\text{Al}}} dx_{\text{Al}}.$$

Вычисление интеграла упрощается, если подинтегральную функцию представить следующим образом

$$\frac{x_{\text{Al}}}{1 - x_{\text{Al}}} = \frac{1}{1 - x_{\text{Al}}} - 1.$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{Fe}} &= -2,6 \int_0^{x_{\text{Al}}} \frac{dx_{\text{Al}}}{1 - x_{\text{Al}}} + 2,6 \int_0^{x_{\text{Al}}} dx_{\text{Al}} = 2,6 \cdot 2,303 \lg(1 - x_{\text{Al}}) + 2,6 x_{\text{Al}}; \\ \lg \gamma_{\text{Fe}} &= 5,99 \lg x_{\text{Fe}} + 2,6(1 - x_{\text{Fe}}), \quad 0,75 \leq x_{\text{Fe}} \leq 1. \end{aligned}$$

Пример 59. Зависимость активности монооксида железа в оксидном расплаве $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ от ионной доли двухвалентного железа Fe^{2+} определяется уравнением

$$\lg a_{\text{FeO}} = -\frac{2540}{T} (1 - x_{\text{Fe}^{2+}})^2, \quad 0 \leq x_{\text{Fe}^{2+}} \leq 1.$$

Определить зависимость активности Fe_2O_3 от ионной доли Fe^{3+} .

Решение. Если стандартными являются состояния чистых жидких оксидов FeO и Fe_2O_3 , то по уравнению Гиббса-Дюгема

$$\lg a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = - \int_0^{x_{\text{Fe}^{2+}}} \frac{x_{\text{FeO}}}{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \frac{d \lg a_{\text{FeO}}}{dx_{\text{Fe}^{2+}}} dx_{\text{Fe}^{2+}}.$$

Выразим молярные доли оксидов через ионные доли катионов железа. По определению ионной долей называется отношение числа молей иона к общему числу молей ионов того же знака, то есть

$$x_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{x_{\text{FeO}}}{x_{\text{FeO}} + 2x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}},$$

$$x_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n_{\text{FeO}} + 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{x_{\text{FeO}} + 2x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}.$$

Последние преобразования в этих соотношениях связаны с делением числителя и знаменателя на сумму $n_{\text{FeO}} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. Если учесть, что $x_{\text{FeO}} + x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$ и $x_{\text{Fe}^{2+}} + x_{\text{Fe}^{3+}} = 1$, получим

$$x_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{x_{\text{FeO}}}{1 + x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{x_{\text{FeO}}}{2 - x_{\text{FeO}}}, \quad x_{\text{FeO}} = \frac{2x_{\text{Fe}^{2+}}}{1 + x_{\text{Fe}^{2+}}};$$

$$x_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{2x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{1 + x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}, \quad x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{x_{\text{Fe}^{3+}}}{2 - x_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{x_{\text{Fe}^{3+}}}{1 + x_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= - \int_0^{x_{\text{Fe}^{2+}}} \frac{2x_{\text{Fe}^{2+}}}{x_{\text{Fe}^{3+}}} \cdot \frac{d \lg a_{\text{FeO}}}{dx_{\text{Fe}^{2+}}} dx_{\text{Fe}^{2+}} = \\ &= - \int_0^{x_{\text{Fe}^{2+}}} \frac{2x_{\text{Fe}^{2+}}}{1 - x_{\text{Fe}^{2+}}} \cdot \left[-\frac{2540}{T} \cdot 2(1 - x_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot (-1) \right] dx_{\text{Fe}^{2+}} = \\ &= - \int_0^{x_{\text{Fe}^{2+}}} \frac{5080}{T} \cdot 2x_{\text{Fe}^{2+}} dx_{\text{Fe}^{2+}} = -\frac{5080}{T} \cdot x_{\text{Fe}^{2+}}^2 = -\frac{5080}{T} (1 - x_{\text{Fe}^{3+}})^2. \end{aligned}$$

Пример 60. Определенные опытным путем давления насыщенных паров цинка над бинарными расплавами $\text{Sn} - \text{Zn}$ при температуре 973 К приведены в таблице 8.6. Рассчитать активности цинка и олова.

Решение. Расчеты выполним для стандартных состояний "чистый жидкий компонент". Приведенные в табл. 8.6 величины активностей и коэффициентов активности цинка вычислялись по уравнениям

$$a_{\text{Zn}}^{\text{R}} = \frac{p_{\text{Zn}}}{p_{\text{Zn}}^{\circ}} = \frac{p_{\text{Zn}}}{7,984}, \quad \gamma_{\text{Zn}} = \frac{a_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}}}.$$

Для вычисления коэффициентов активности олова воспользуемся уравнением Гиббса-Дюгема

Таблица 8.6

Результаты опытов и расчетов активностей компонентов
бинарных расплавов Sn – Zn

x_{Zn}	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	1
p_{Zn} , кПа	0	0,551	1,086	1,605	2,124	3,114	3,992	4,744	7,984
a_{Zn}^{R}	0	0,069	0,136	0,201	0,266	0,390	0,500	0,594	1
γ_{Zn}	1,39*	1,38	1,36	1,34	1,33	1,30	1,25	1,188	1
$x_{\text{Zn}}/x_{\text{Sn}}$	0	0,053	0,111	0,176	0,250	0,429	0,667	1,000	∞
$\ln \gamma_{\text{Zn}}$	0,329*	0,322	0,307	0,293	0,285	0,262	0,223	0,174	0
$\ln \gamma_{\text{Sn}}$	0	$1,855 \cdot 10^{-5}$	$1,249 \cdot 10^{-3}$	$3,258 \cdot 10^{-3}$	$4,962 \cdot 10^{-3}$	0,0128	0,0342	0,0750	—
γ_{Sn}	1	~1	1,001	1,003	1,005	1,013	1,035	1,078	—
a_{Sn}^{R}	1	0,950	0,901	0,853	0,804	0,709	0,621	0,539	0

* – величины $\gamma_{\text{Zn}}^{\infty}$ и $\ln \gamma_{\text{Zn}}^{\infty}$ определены экстраполяцией.

$$\ln \gamma_{\text{Sn}} = - \int_{\ln \gamma_{\text{Zn}}^{\infty}}^{\ln \gamma_{\text{Zn}}} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}}.$$

В отсутствии аналитических зависимостей (см. примеры 57 – 59) воспользуемся графическим вычислением интеграла по площади фигуры под кривой зависимости $x_{\text{Zn}}/x_{\text{Sn}}$ от $\ln \gamma_{\text{Zn}}$. Величину нижнего предела интегрирования определяем либо экстраполяцией графика зависимости $\gamma_{\text{Zn}} = f(x_{\text{Zn}})$ до значения $x_{\text{Zn}} = 0$ (см. рис. 9), либо графика зависимости $x_{\text{Zn}}/x_{\text{Sn}}$ от $\ln \gamma_{\text{Zn}}$ до значения $x_{\text{Zn}}/x_{\text{Sn}} = 0$ (см. рис. 10). С учетом найденной величины $\gamma_{\text{Zn}}^{\infty} = 1,39$ ($\ln \gamma_{\text{Zn}}^{\infty} = 0,329$) расчетное уравнение примет вид

$$\ln \gamma_{\text{Sn}} = - \int_{0,329}^{\ln \gamma_{\text{Zn}}} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}}.$$

График, иллюстрирующий процедуру вычислений, представлен на рис. 10. Возможны два варианта расчета. В одном расчет проводится для любых заданных концентраций раствора по точкам кривой. Если же экспериментальные точки не-

значительно отклоняются от кривой, возможен расчет по этим точкам, то есть с использованием данных таблицы. Покажем это на примерах расчета для первых трех растворов (см. точки 1, 2 и 3 на рис. 10). Имеем

$$\begin{aligned}\ln \gamma_{\text{Sn}}^{(0,05)} &= - \int_{0,329}^{0,322} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}} = - \frac{0,053 + 0}{2} (0,322 - 0,329) = 1,855 \cdot 10^{-5}; \\ \ln \gamma_{\text{Sn}}^{(0,10)} &= - \int_{0,329}^{0,307} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}} = 1,855 \cdot 10^{-5} - \int_{0,322}^{0,307} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}} = \\ &= 1,855 \cdot 10^{-5} - 0,5(0,111 + 0,053)(0,307 - 0,322) = 1,249 \cdot 10^{-3}; \\ \ln \gamma_{\text{Sn}}^{(0,15)} &= - \int_{0,329}^{0,293} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}} = 1,249 \cdot 10^{-3} - \int_{0,307}^{0,293} \frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Sn}}} d \ln \gamma_{\text{Zn}} = \\ &= 1,249 \cdot 10^{-3} - \frac{0,176 + 0,111}{2} (0,293 - 0,307) = 3,258 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

Для коэффициентов активности и активностей имеем

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{Sn}}^{(0,05)} &\approx 1; \gamma_{\text{Sn}}^{(0,10)} = 1,001; \gamma_{\text{Sn}}^{(0,15)} = 1,003; \\ a_{\text{Sn}}^{(0,05)} &= x_{\text{Sn}} \gamma_{\text{Sn}} = 0,95 \cdot 1 = 0,95; a_{\text{Sn}}^{(0,10)} = 0,901; a_{\text{Sn}}^{(0,15)} = 0,853.\end{aligned}$$

Результаты расчетов сведены в табл. 8.6 и из них следует, что расплав Sn – Zn характеризуется положительными отклонениями от закона Рауля.

8.5. Задачи для самостоятельного решения

120. Давления пара магния над расплавами Mg–Cu разного состава при 1000 К приведены в таблице. Определить активности магния относительно стандартного состояния «чистый жидкий магний» и характер отклонений от закона Рауля.

x_{Mg}	1,000	0,936	0,765	0,581	0,330	0,224
$p_{\text{Mg}} \cdot 10^3$, атм	14,803	13,628	10,855	5,674	1,174	0,394

Ответ: $a_{\text{Mg}} = 1,0; 0,921; 0,733; 0,383; 0,0793$ и $0,0266$.

$\gamma_{\text{Mg}} = 1,0; 0,984; 0,958; 0,660; 0,240$ и $0,119$. Отрицательные.

121. Давления пара серебра над расплавами серебро – золото при 1225 К приведены в таблице. Определить активности и коэффициенты активности серебра (стандартное состояние «чистое жидкое серебро»), а также характер отклонений от закона Рауля.

x_{Ag}	1,000	0,775	0,620	0,388	0,195
$p_{\text{Ag}} \cdot 10^6$, атм	2,635	1,806	1,243	0,671	0,192

Ответ: $a_{\text{Ag}} = 1,0; 0,685; 0,472; 0,255$ и $0,073$.

$\gamma_{\text{Ag}} = 1,0; 0,884; 0,761; 0,656$ и $0,374$. Отрицательные.

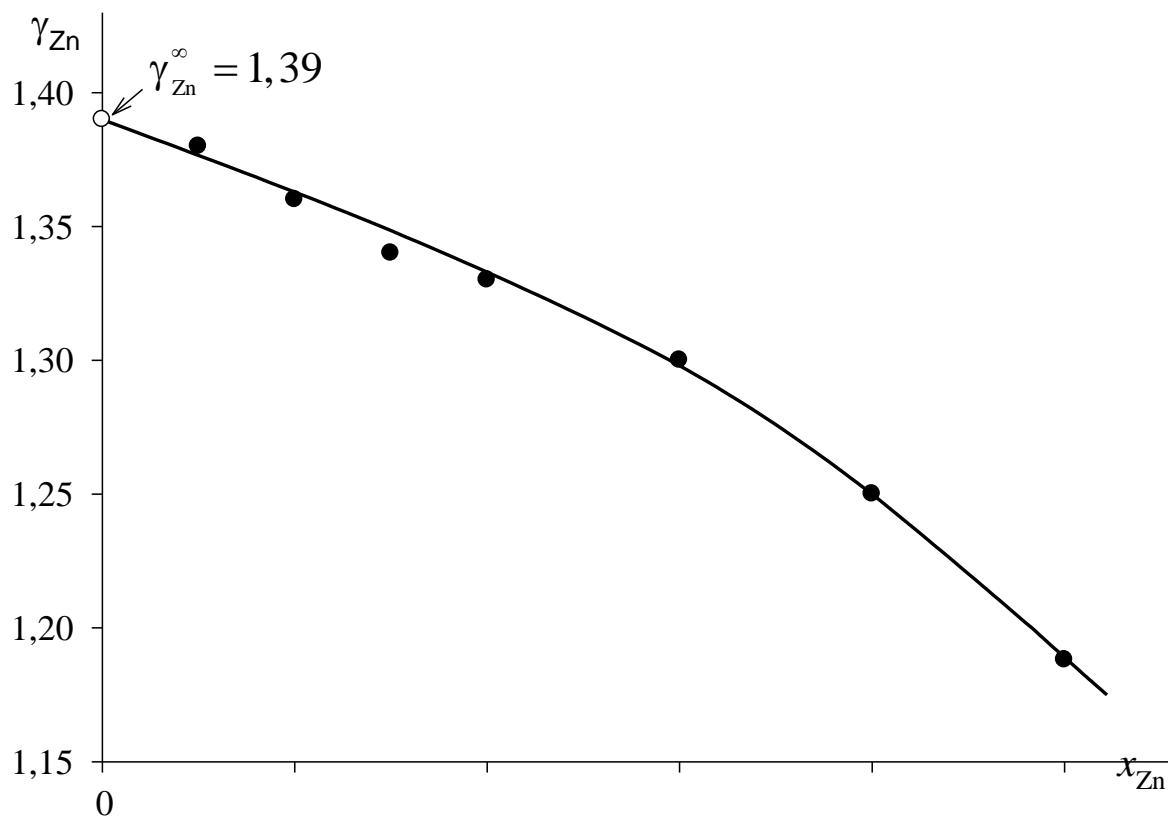


Рис. 9. Определение коэффициента активности цинка в бесконечно разбавленном растворе

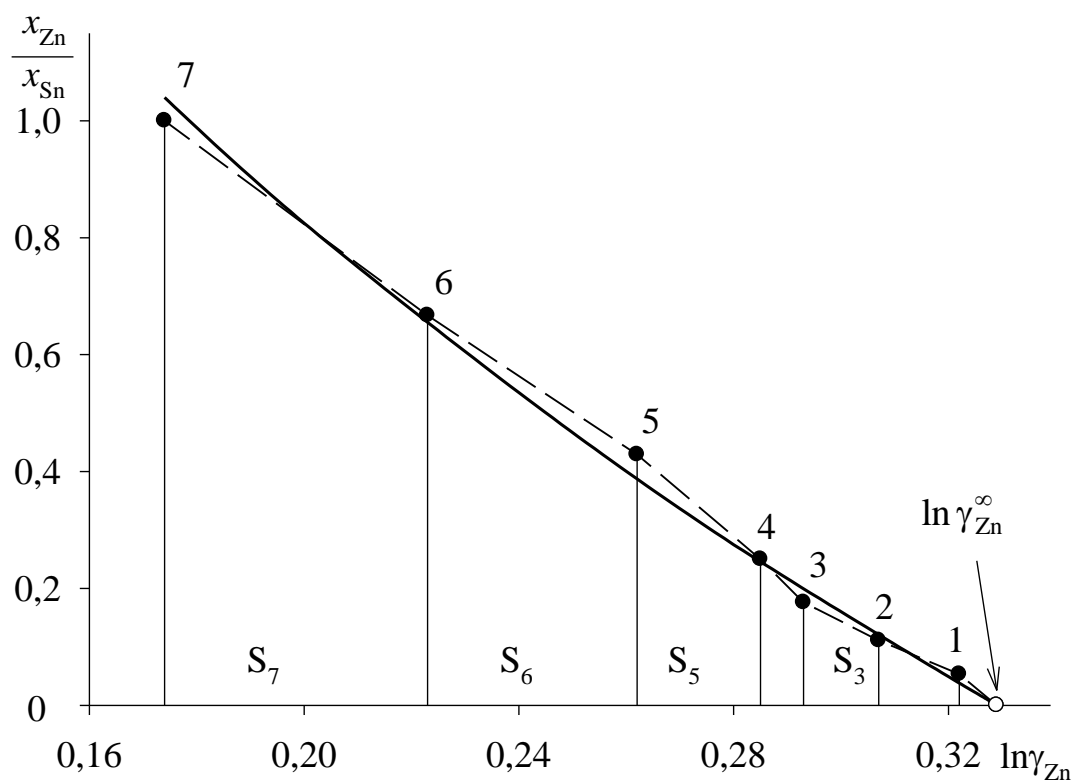


Рис. 10. Определение коэффициентов активности олова методом графического интегрирования

122. Зависимость давления насыщенного пара (атм) чистого цинка от температуры выражается уравнением

$$\lg p_{\text{Zn}}^{\circ} = -\frac{6171}{T} + 5,237.$$

Вычислить активности и коэффициенты активности цинка при 973 К в сплавах Zn – Sn по экспериментальным данным, приведенным в таблице.

x_{Zn}	0,748	0,495	0,484	0,231
$p_{\text{Zn}} \cdot 10^2$, атм	6,197	4,697	4,609	2,507

Ответ: $a_{\text{Zn}} = 0,789; 0,598; 0,586$ и $0,319$. $\gamma_{\text{Zn}} = 1,055; 1,208; 1,213$ и $1,382$.

123. Температуры начала кристаллизации хлористого магния в зависимости от состава жидких расплавов MgCl_2 – PbCl_2 приведены в таблице. Определить активности и коэффициенты активности хлористого магния, если

$$\Delta H_{\text{MgCl}_2}^{\text{пл}} = 43,12 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

x_{MgCl_2}	1,000	0,895	0,840	0,757	0,695	0,654
T , К	984	948	923	873	823	782

Ответ: $a_{\text{MgCl}_2} = 1,0; 0,818; 0,706; 0,512; 0,357$ и $0,256$.

$\gamma_{\text{MgCl}_2} = 1,0; 0,914; 0,840; 0,676; 0,514$ и $0,391$.

124. Температуры начала кристаллизации магния из жидких растворов Mg – Cu приведены в таблице. Определить активности и коэффициенты активности магния. Какими отклонениями от закона Рауля характеризуется поведение магния

в этой системе? Теплота плавления магния $\Delta H_{\text{Mg}}^{\text{пл}} = 8,79 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

x_{Mg}	1,000	0,945	0,900	0,863	0,855
T , К	923	873	823	773	758

Ответ: $a_{\text{Mg}} = 1,0; 0,938; 0,877; 0,800$ и $0,780$.

$\gamma_{\text{Mg}} = 1,0; 0,993; 0,974; 0,927$ и $0,912$. Отрицательные.

125. В таблице приведены составы равновесных жидких и твердых растворов Cu – Ag при разных температурах. Вычислить активности и коэффициенты активности меди в жидких растворах Cu – Ag, если твердый раствор считать совершенным, в котором $a_{\text{Cu}}^{\text{ТВ}} = x_{\text{Cu}}^{\text{ТВ}}$. Теплота плавления меди $\Delta H_{\text{Cu}}^{\text{пл}} = 12,98 \text{ кДж/моль}$.

T , К	1356	1273	1223	1173	1123	1051
$x_{\text{Cu}}^{\text{ТВ}}$	1,000	0,973	0,964	0,958	0,954	0,951
$x_{\text{Cu}}^{\text{ж}}$	1,000	0,890	0,800	0,690	0,560	0,399

Ответ: $a_{\text{Cu}} = 1,0; 0,904; 0,850; 0,801; 0,751$ и $0,683$.

$\gamma_{\text{Cu}} = 1,0; 1,015; 1,063; 1,161; 1,341$ и $1,707$.

126. При температуре 1873 К в несмешивающихся жидких серебре и железе концентрации меди равны соответственно 11,5 и 2,92 мол.%. Определить активности и коэффициенты активности меди в обоих растворах, если при этой температуре давление насыщенного пара чистой меди равно $1,234 \cdot 10^{-3}$ атм, а над раствором Fe – Cu указанной концентрации – $2,344 \cdot 10^{-4}$ атм.

Ответ: $a_{\text{Cu}} = 0,19$; $\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} = 1,652$; $\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Fe}} = 6,505$.

127. По данным таблицы о равновесных концентрациях кремния, распределенного при 1693 К между несмешивающимися железом и серебром, определить активности и коэффициенты активности кремния в железе, если коэффициент активности его в серебре в изученном интервале концентраций равен 0,155 (стандартное состояние – чистый кремний).

$x_{\text{Si}}^{\text{Fe}}$	0,245	0,310	0,320	0,410
$x_{\text{Si}}^{\text{Ag}}$	0,00138	0,0069	0,0076	0,0399

Ответ: $a_{\text{Si}}^{\text{Fe}} \cdot 10^3 = 0,214$; 1,070; 1,178 и 6,180.

$\gamma_{\text{Si}}^{\text{Fe}} \cdot 10^3 = 0,87$; 3,45; 3,68 и 15,10.

128. При 1888 К железо, равновесное с чистым монооксидом железа, содержит 0,249 мас.% кислорода. Вычислить активность и коэффициент активности монооксида железа в шлаке, содержащем 0,387 моля CaO; 0,171 MgO; 0,238 SiO₂; 0,630 FeO; 0,037 Fe₂O₃ и 0,028 Cr₂O₃. Жидкое железо в равновесии с этим шлаком содержит 0,187% кислорода. Какими отклонениями от закона Рауля характеризуется монооксид железа в шлаке?

Ответ: $a_{\text{FeO}} = 0,751$; $\gamma_{\text{FeO}} = 1,775$; положительные.

129. Используя приведенные в таблице данные о равновесии реакции $[\text{C}]_{\text{Fe}} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ при 1273 К (давления компонентов газовой смеси выражены в атм), вычислить активности и коэффициенты активности углерода в аустените. Стандартное состояние – гипотетический углерод и поэтому при $x_{\text{C}} \rightarrow 0$ $a_{[\text{C}]}^{\text{H}} \rightarrow x_{[\text{C}]}$, $f_{[\text{C}]}^{\text{H}} \rightarrow 1$. Каковы отклонения от закона Генри?

$x_{\text{C}} \cdot 10^2$	4,1	3,0	2,3	1,3	0,7	0,47	0,233
$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \cdot 10^3$	5,381	3,212	2,391	1,287	0,694	0,461	0,230

Ответ: $a_{[\text{C}]}^{\text{H}} = 0,0549$; 0,0328; 0,0244 далее $a_{[\text{C}]}^{\text{H}} \approx x_{[\text{C}]}$.

$f_{[\text{C}]}^{\text{H}} = 1,339$; 1,096; 1,061 далее $f_{[\text{C}]}^{\text{H}} \approx 1$. Положительные.

130. По данным о равновесии реакции $2(\text{FeO}) = \text{O}_2 + 2\text{Fe}$ при 1373 К определить активности и коэффициенты активности монооксида железа в растворе FeO – MgO. Построить график зависимости активности монооксида железа от его концентрации.

x_{FeO}	1,000	0,815	0,740	0,615	0,54	0,43	0,225
$-\lg P_{\text{O}_2}, (\text{атм})$	13,46	13,56	13,63	13,69	13,74	13,83	14,18

Ответ: $a_{\text{FeO}} = 1,0; 0,8913; 0,822; 0,767; 0,653; 0,436$ и $0,1096$.

$\gamma_{\text{FeO}} = 1,0; 1,0936; 1,111; 1,248; 1,341; 1,519$ и $1,940$.

131. По данным о равновесии реакции $(\text{SiO}_2) + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ при 1723 К определить активности и коэффициенты активности диоксида кремния в расплавах $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Какими отклонениями от закона Рауля характеризуется диоксид кремния в этой системе?

$(\text{SiO}_2), \%$	$\text{SiO}_2(\text{ТВ})$	66,0	58,8	57,5	53,1
$P_{\text{CO}}, \text{атм}$	0,373	0,362	0,350	0,303	0,299

Ответ: $a_{\text{SiO}_2} = 0,94; 0,88; 0,66$ и $0,64$.

$\gamma_{\text{SiO}_2} = 1,46; 1,54; 1,25$ и $1,18$. Положительные.

132. Для коэффициента активности цинка в сплавах кадмий – цинк при 435 °С было найдено

$$\ln \gamma_{\text{Zn}} = 0,87(1 - x_{\text{Zn}})^2 - 0,30(1 - x_{\text{Zn}})^3.$$

Найти с помощью уравнения Гиббса-Дюгема зависимость для коэффициента активности кадмия в этих сплавах.

Ответ: $\ln \gamma_{\text{Cd}} = 0,42x_{\text{Zn}}^2 - 0,3x_{\text{Zn}}^3$.

133. Коэффициент активности цинка в медноцинковых сплавах определяется уравнением $RT \ln \gamma_{\text{Zn}} = -4600x_{\text{Cu}}^2$. Найти с помощью уравнения Гиббса-Дюгема коэффициент активности меди при 1500 К ($R = 1,987$ кал/моль·К).

Ответ: $\ln \gamma_{\text{Cu}} = -1,5434(1 - x_{\text{Cu}})^2$.

134. Коэффициент активности цинка в жидкой бронзе в интервале температур 1000 – 1500 К определяется уравнением $RT \ln \gamma_{\text{Zn}} = -4600x_{\text{Cu}}^2$. Вычислить парциальное давление паров меди при 1500 К над раствором, содержащим 40 мол.% Zn. При 1500 К давление пара чистой меди равно $7 \cdot 10^{-4}$ атм ($R = 1,987$ кал/моль·К).

Ответ: $3,28 \cdot 10^{-4}$ атм.

135. Если активность одного из компонентов бинарного раствора

$$a_2 = kx_2(1 + 6x_2),$$

то каково выражение для активности другого компонента?

Ответ: $\ln a_1 = \frac{1}{1+b} [b \ln(1 - x_2) + \ln(1 + bx_2)] + \ln x_1$.

136. Твердый сплав, содержащий 10 мол.% никеля и 90 мол.% золота, при 1000 К реагирует с водяным паром с образованием NiO. Реакция достигает равновесия, когда пароводородная смесь содержит 0,35 об.% водорода. Найти коэффициент активности никеля в растворе при 1000 К, используя следующие данные:



Ответ: 5,958.

137. Для системы Cd – Pb зависимость коэффициента активности кадмия от состава описывается уравнением

$$\lg f_{\text{Cd}} = \frac{x_{\text{Pb}}^2}{(1,00 + 0,35x_{\text{Pb}})^2},$$

если за стандартное состояние выбрать гипотетический жидкий кадмий. Рассчитать активности кадмия в растворах, для которых x_{Cd} равно 0,2 и 0,4.

Ответ: 0,139 и 0,199.

138. Зависимость активности монооксида железа в расплаве FeO – Fe₂O₃ от ионной доли трехвалентного железа при 1873 К описывается уравнением $\lg a_{\text{FeO}} = 0,265 - 1,35x_{\text{Fe}^{3+}}^2$. Определить состав раствора, выбранного за стандартный.

Ответ: $x_{\text{Fe}^{2+}} = 0,86$.

139. Зависимость активности SiO₂ от ионной доли кремния в расплаве FeO – SiO₂ при $x_{\text{Si}^{4+}} \geq \frac{1}{3}$ описывается уравнением

$$\lg a_{\text{SiO}_2} = \lg x_{\text{Si}^{4+}} + \frac{3020}{T} (1 - x_{\text{Si}^{4+}})^2 (3x_{\text{Si}^{4+}} - 1).$$

Определить при 1873 К активность SiO₂ в расплаве FeO – SiO₂ относительно твердого диоксида кремния, если $x_{\text{Si}^{4+}} = 0,44$. Известно, что при этой температуре в насыщенном диоксидом кремния расплаве содержится 52,9 мас.% SiO₂.

Ответ: 0,684.

140. При 1873 К насыщенный раствор Fe – C содержит 5,3 мас.% углерода. Определить активность углерода по отношению к графиту, если $\lg \gamma_{\text{C}} = 4,3x_{\text{C}}$ и за стандартное выбрано гипотетическое состояние углерода.

Ответ: $\lg \gamma'_{\text{C}} = 0,8893 + 4,3x_{\text{C}}$.

141. Давление насыщенного пара магния над жидкими растворами магний – свинец при 1000 К приведено в таблице. Построить график $p_{\text{Mg}} = f(x_{\text{Mg}})$ и определить: 1) характер отклонений от закона Рауля и закона Генри; 2) активность магния в растворе с молярной долей магния 0,55.

x_{Mg}	1,000	0,960	0,928	0,807	0,675	0,440	0,274
$p \cdot 10^2$, бар	1,46	1,38	1,31	0,99	0,53	0,14	0,03

Ответ: 0,17.

142. Зависимости давлений насыщенного пара серебра от температуры над раствором Ag – Au, содержащем 22,5 мол.% золота, и над чистым серебром описываются уравнениями:

$$\lg p_{\text{Ag}} = -\frac{14240}{T} + 5,87, \quad \lg p_{\text{Ag}}^{\circ} = -\frac{16800}{T} + 8,17.$$

Определить температуру, при которой для раствора указанного состава для серебра соблюдается закон Рауля.

Ответ: 1550 К.

143. При температуре 1473 К зависимость относительного химического потенциала хрома от состава твердого раствора Cr – Ni приведена в таблице

x_{Ni}	0,1	0,2	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$-\Delta\mu_{\text{Cr}}, \text{ кДж/моль}$	7,83	8,07	8,67	8,88	13,31	20,93	34,46

Определить характер отклонений от закона Рауля и закона Генри для хрома.

Ответ: отрицательные от закона Рауля.

144. Зависимость парциальной молярной энтальпии и энтропии растворения таллия от состава расплавов Au – Tl при 1073 К приведена в таблице.

x_{Tl}	0,20	0,40	0,60	0,80	0,90
$\Delta\bar{H}_{\text{Tl}}, \text{ Дж/моль}$	398	293	163	84	63
$\Delta\bar{S}_{\text{Tl}}, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	19,01	11,30	5,95	2,30	1,00

Определить характер отклонений от закона Рауля и закона Генри для таллия.

Ответ: отрицательные от закона Рауля.

145. По зависимости давления насыщенного пара меди от состава железо-медных расплавов при 1823 К:

x_{Cu}	1,000	0,883	0,792	0,626	0,467	0,217	0,061	0,023	0,015
$p_{\text{Cu}} \cdot 10^4, \text{ бар}$	7,29	6,72	6,47	6,34	5,98	5,32	3,09	1,33	0,87

вычислить значения активностей и коэффициентов активности меди, построить графики зависимости их от состава и оценить величину коэффициента активности меди в бесконечно разбавленном растворе $\gamma_{\text{Cu}}^{\infty}$. Стандартное состояние – чистая жидкая медь.

Ответ: $\gamma_{\text{Cu}}^{\infty} \approx 10,0$.

146. При температуре 1933 К железо, равновесное с чистым FeO, содержит 0,292 мас.% кислорода. Вычислить активность и коэффициент активности монооксида железа в шлаке следующего состава: 14,4 – CaO; 8,6 – MgO; 14,1 – SiO₂; 54,0 – FeO; 4,7 – Fe₂O₃; 4,2 мас.% Cr₂O₃. Жидкое железо в равновесии с этим шлаком содержит 0,243 мас.% кислорода.

Ответ: 0,832; 1,674.

147. При 1913 К железо, равновесное с чистым FeO, содержит 0,269 мас.% кислорода. Вычислить активность и коэффициент активности монооксида железа в шлаке следующего состава: 18,52 – CaO; 6,86 – MgO; 13,34 – SiO₂; 37,41 – FeO; 11,22 – Fe₂O₃; 10,64 мас.% Cr₂O₃. Жидкое железо в равновесии с этим шлаком содержит 0,181 мас.% кислорода.

Ответ: 0,673; 1,790.

148. По данным о равновесии реакции $2\text{FeO}_{(\text{p-p в MgO})} = 2\text{Fe}_{\gamma} + \text{O}_2$ при 1573 К

x_{FeO}	1,000	0,820	0,730	0,650	0,575	0,460	0,320	0,255	0,135	0,045
$-\lg p_{\text{O}_2}$ (бар)	10,91	11,03	11,08	11,14	11,20	11,27	11,44	11,59	12,03	12,80

определить активности и коэффициенты активности оксида железа в растворах FeO – MgO. Построить диаграммы зависимостей $a_{\text{FeO}}, \gamma_{\text{FeO}}$ от x_{FeO} .

Ответ: при $x_{\text{FeO}} = 0,650$: $a_{\text{FeO}} = 0,767$; $\gamma_{\text{FeO}} = 1,18$;

при $x_{\text{FeO}} = 0,320$: $a_{\text{FeO}} = 0,543$; $\gamma_{\text{FeO}} = 1,698$.

149. По данным о равновесии реакции $(\text{SiO}_2)_{\text{p-p}} + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ при 1773 К

SiO_2 , мас. %	Чистый SiO_2	66,0	58,8	53,1	47,7	43,4
p_{CO} , бар	5,31	3,17	2,36	1,27	0,685	0,455

определить активности и коэффициенты активности кремнезема в растворах CaO – SiO_2 .

Ответ: a_{SiO_2} : 1; 0,356; 0,198; 0,057; 0,017; 0,007;

γ_{SiO_2} : 1; 0,553; 0,346; 0,112; 0,036; 0,018.

150. Равновесие реакции $[\text{C}] + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ изучалось для аустенита Fe – Mn(4,04%) – C при 1273 К. По приведенным в таблице экспериментальным данным определить активности и коэффициенты активности углерода в трехкомпонентном твердом растворе. Стандартное состояние – гипотетический углерод, следовательно, при $x_{[\text{C}]} \rightarrow 0$ $a_{[\text{C}]}^{\text{H}} \rightarrow x_{[\text{C}]}$ и $f_{[\text{C}]}^{\text{H}} \rightarrow 1$.

x_{C}	0,0530	0,0514	0,0495	0,0345	0,0263	0,0154
$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \cdot 10^3$	6,04	5,55	5,31	3,17	2,26	1,27

Ответ: $a_{[\text{C}]}^{\text{H}} \cdot 10^2 = 7,55$; 6,94; 6,64; 3,96; 2,83; 1,59.

$f_{[\text{C}]}^{\text{H}} = 1,425$; 1,350; 1,341; 1,149; 1,074; 1,031.

151. Равновесие реакции $[\text{S}] + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S}$ изучалось при 1883 К. По данным таблицы

$x_{\text{S}} \cdot 10^2$	7,15	5,56	4,15	3,09	2,34	2,03	1,93	1,72	1,18	0,79
$\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot 10^3$	8,50	7,12	5,51	4,40	3,30	2,91	2,82	2,52	1,73	1,18

вычислить активность и коэффициент активности серы в жидком железе. Стандартное состояние – гипотетическая сера и, следовательно, при $x_{[\text{S}]} \rightarrow 0$ $a_{[\text{S}]}^{\text{H}} \rightarrow x_{[\text{S}]}$ и $f_{[\text{S}]}^{\text{H}} \rightarrow 1$. Изобразить на графике зависимости активности и коэффициента активности от состава.

Ответ: $a_{[\text{S}]}^{\text{H}} \cdot 10^2 = 5,6$; 4,7; 3,6; 2,9; 2,2; 1,9; 1,8; 1,7; далее $a_{[\text{S}]}^{\text{H}} = x_{\text{S}}$.

$f_{[\text{S}]}^{\text{H}} \cdot 10 = 7,83$; 8,45; 8,67; 9,39; 9,40; 9,48; 9,33; 9,84; далее $f_{[\text{S}]}^{\text{H}} = 1$.

152. При температуре 523 К коэффициент активности олова зависит от состава его сплавов со ртутью

$$\lg \gamma_{\text{Sn}}^{\text{R}} = -0,35(1 - x_{\text{Sn}})^2 + 0,97(1 - x_{\text{Sn}})^3.$$

Определить зависимость коэффициента активности ртути от состава.

Ответ: $\lg \gamma_{\text{Hg}}^{\text{R}} = 1,105(1 - x_{\text{Hg}})^2 - 0,97(1 - x_{\text{Hg}})^3.$

153. При температуре 1873 К коэффициент активности углерода зависит от состава железоуглеродистых расплавов

$$\lg f_{\text{C}}^{\text{H}} = 4,30x_{\text{C}} \quad (0 \leq x_{\text{C}} \leq 0,212).$$

Определить зависимость коэффициента активности железа от состава раствора.

Ответ: $\lg \gamma_{\text{Fe}}^{\text{R}} = 9,903 \lg(1 - x_{\text{C}}) + 4,3x_{\text{C}}$ или $\lg \gamma_{\text{Fe}}^{\text{R}} = 9,903 \lg x_{\text{Fe}} + 4,3(1 - x_{\text{Fe}}).$

154. Зависимость активности углерода от состава аустенита описывается уравнением

$$\ln a_{\text{C}}^{\text{H}} = \ln \frac{x_{\text{C}}}{x_{\text{Fe}}} + 6,6 \frac{x_{\text{C}}}{x_{\text{Fe}}} \quad (0 \leq x_{\text{C}} \leq x_{\text{C}}^{\text{Hac}}).$$

Определить зависимость активности γ -Fe от состава.

Ответ: $\ln a_{\text{Fe}}^{\text{R}} = \frac{5,6}{1 - x_{\text{C}}} - \frac{3,3}{(1 - x_{\text{C}})^2} - 2,3.$

155. Парциальная молярная энтропия растворения серебра в расплавах Ag–Au равна таковой для совершенного раствора. По приведенным парциальным молярным теплотам растворения

x_{Ag}	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90
$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}, \text{кДж/моль}$	12,31	7,30	4,16	2,09	0,356

определить активности и коэффициенты активности серебра при 1300 К.

Ответ: a_{Ag} : 0,312; 0,589; 0,735; 0,849; 0,930;

γ_{Ag} : 3,12; 1,96; 1,47; 1,21; 1,03.

156. Зависимости парциальных молярных энтальпии и энтропии растворения магния в жидких растворах Mg – Al от состава описываются уравнениями:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Mg}} = -15,1x_{\text{Al}}^2 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta \bar{S}_{\text{Mg}} = -R \ln x_{\text{Mg}} - 5,58x_{\text{Al}} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Определить активности и коэффициенты активности магния при 1000 К в растворах с молярной долей магния 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9.

Ответ: a_{Mg} : 0,04; 0,2; 0,4; 0,7; 0,9;

γ_{Mg} : 0,4; 0,7; 0,8; 1,0; 1,0.

157. Энтропия смешения раствора Mg – Ag равна энтропии смешения совершенного раствора, а энтальпия смешения при 1300 К $\Delta H_{\text{m}} = -48,2x_{\text{Mg}}x_{\text{Ag}}$ кДж/моль. Определить активности и коэффициенты активности серебра в расплавах с молярной долей серебра 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9.

Ответ: a_{Ag} : 0,003; 0,034; 0,164; 0,468; 0,860;

γ_{Ag} : 0,03; 0,112; 0,328; 0,669; 0,956.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии. – 2-е изд., испр. / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. – М.: Химия, 1970. – Т. 1. – 592 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1988. – 495 с.
3. Кузнецов Ю.С., Леонович Б.И. Физическая химия: Учебное пособие. – Челябинск: ЮУрГУ, 1998. – 344 с.
4. Лаптев Д.М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. – М.: Металлургия, 1965. – 200 с.
5. Пономарева К.С. Сборник задач по физической химии. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 232 с.
6. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – 526 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин. – 8-е изд., перераб. / Сост. Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Растворы и способы выражения их концентрации.....	3
1.1. Молярная доля, молярный процент	4
1.2. Массовая доля, массовый процент	4
1.3. Молярная концентрация вещества, молярная концентрация эквивалентов вещества.....	4
1.4. Моляльность раствора	5
1.5. Примеры расчетов концентрации.....	7
1.6. Задачи для самостоятельного решения.....	11
2. Парциальные молярные свойства компонентов раствора	14
2.1. Примеры решения задач.....	15
2.2. Задачи для самостоятельного решения.....	24
3. Совершенные растворы. Закон Рауля	26
3.1. Примеры решения задач.....	26
3.2. Задачи для самостоятельного решения.....	32
4. Кипение и кристаллизация растворов нелетучих веществ в жидкостях.....	34
4.1. Примеры решения задач.....	36
4.2. Задачи для самостоятельного решения.....	39
5. Закон распределения. Экстрагирование	42
5.1. Примеры решения задач.....	43
5.2. Задачи для самостоятельного решения.....	46
6. Растворы газов в жидкостях.....	49
6.1. Примеры решения задач.....	50
6.2. Задачи для самостоятельного решения.....	52
7. Растворы двухатомных газов в жидких металлах	56
7.1. Примеры решения задач.....	56
7.2. Задачи для самостоятельного решения.....	61
8. Реальные растворы произвольной концентрации. Термодинамическая активность компонента	62
8.1. Определение активностей компонентов бинарного раствора по давлению паров над раствором	65
8.2. Определение активности растворителя по понижению температуры кристаллизации раствора	68
8.3. Определение активности компонента раствора по данным о химическом равновесии	70
8.4. Вычисление активности компонента бинарного раствора по известной активности другого компонента	74
8.5. Задачи для самостоятельного решения.....	78
Литература	87