

# Свойства растворов и их взаимодействие с газовой фазой.

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i \cdot P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$  – мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$  – давление  $i$ -компонента при  $X_i = 1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K * X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля

заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

**Равновесие жидкость-пар подчиняется законам Коновалова, связывающими общее давление насыщенного пара с составом жидкой и газовой фаз:**

$$\frac{dp}{dx_i(\text{ж.})} = \frac{x_i(\text{г.}) - x_i(\text{ж.})}{x_i(\text{г.}) \cdot [1 - x_i(\text{ж.})]} \cdot \frac{dp_i}{dx_i(\text{ж.})},$$

## Растворимость веществ.

Основываясь на зависимости химического потенциала от молярной доли и температуры, для идеальных растворов получено уравнение Шредера, связывающее растворимость твердого тела с температурой:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T - T_{\text{пл}}}{T \cdot T_{\text{пл}}}$$

Аналогичный подход и оценке растворимости газа в жидкости выражается уравнением:

$$\ln \frac{x_2''}{x_2'} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T'' - T'}{T' \cdot T''}$$

где  $x_2'$ ,  $x_2''$  - молярные доли газа в жидкости при  $T'$  и  $T''$  соответственно,  $\Delta H$  - молярная энтальпия растворения.

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i * P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$ -мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$ -давление  $i$ -компонента при  $X_i=1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях ) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K * X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i * P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$ -мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$ -давление  $i$ -компонента при  $X_i=1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях ) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K * X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

## Криоскопии. Эбулиоскопия. Осмотическое давление

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i \cdot P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$  – мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$  – давление  $i$ -компонента при  $X_i = 1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K \cdot X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля

заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i * P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$ -мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$ -давление  $i$ -компонента при  $X_i=1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях ) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K * X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля

заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

# Примеры решения задач.

- **Задача №1.** Плотность 25%-го водного раствора NaBr равна 1.223 г/см<sup>3</sup>. Выразить состав раствора в молярных долях, в молях соли на 1000 г воды и в молях на 1 л раствора.
- Решение:
- 1) Молярная доля компонента раствора рассчитывается по формуле:

$$x_{\text{NaBr}} = \frac{n_{\text{NaBr}}}{n_{\text{NaBr}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i * P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$  – мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$  – давление  $i$ -компонента при  $X_i = 1$   
**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K * X_i,$$

Если раствор отклоняется от з

$$n_i = \frac{m_i}{M_i},$$

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i * P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$  – мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$  – давление  $i$ -компонента при  $X_i = 1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K * X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля

заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

$$\begin{aligned}
 x_{\text{NaBr}} &= \frac{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{\frac{m_p \cdot \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot 100}}{\frac{m_p \cdot \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot 100} + \frac{m_p \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}} = \\
 &= \frac{\frac{\omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{\frac{\omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}} + \frac{100 - \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{1}{1 + \frac{100 - \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{M_{\text{NaBr}}}{\omega_{\text{NaBr}}}}; \\
 x_{\text{NaBr}} &= \frac{1}{1 + \frac{100 - 25}{18 \text{ (г/моль)}} \cdot \frac{102,9 \text{ (г/моль)}}{25}} = 0,0551.
 \end{aligned}$$

2) Число моль растворенного вещества в 1000 г растворителя это моляльность раствора  $m$ :

$$m = \frac{n_2}{m_1}$$

Здесь  $m_1$  – масса растворителя,  $[m] = \text{кг}$ .

С учётом предыдущих соотношений:

$$m = \frac{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\omega_{\text{NaBr}} \cdot m_p}{M_{\text{NaBr}} \cdot (100 - \omega_{\text{NaBr}}) \cdot m_p} = \frac{\omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot (100 - \omega_{\text{NaBr}})}$$
$$m = \frac{25}{102,9 \text{ г/моль} \cdot (100 - 25)} = 0,00324 \text{ моль/г} = 3,24 \text{ моль/кг}$$

3) Число моль в 1 литре раствора - это молярность раствора:

$$c = \frac{n_{\text{NaBr}}}{V}$$

Здесь  $V$  – объем раствора,  $[V] = \text{л}$ .

$$c = \frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot V} = \frac{\omega_{\text{NaBr}} \cdot m_p}{100 \cdot M_{\text{NaBr}} \cdot V} = \frac{\omega_{\text{NaBr}} \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{NaBr}}} \cdot \rho (\text{г/см}^3)$$

$$c = \frac{25 \cdot 1000}{102,9 (\text{г/моль}) \cdot 100} \cdot 1,223 (\text{г/см}^3) = 2,97 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Для других задач по характеристикам растворов:

Плотность раствора  $\rho$  определяется как отношение массы раствора  $m_p$  к его объему  $V$ :

$$\rho = \frac{m_p}{V}$$

Общий объем данного количества раствора выражается через парциальные молярные объемы компонентов уравнением

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

где  $n_1$  и  $n_2$  – числа молей первого (обычно растворитель) и второго (обычно растворенное вещество) компонентов;  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  – парциальные молярные

объемы первого и второго компонентов.

$$\rho = \frac{m_p}{n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2}$$

Учтем, что количество вещества есть отношение массы вещества к его молярной массе, а также то, что массы компонентов связаны с массой раствора соотношениями:

$$m_1 = \frac{m_p \cdot \omega}{100};$$
$$m_2 = \frac{m_p \cdot (100 - \omega)}{100}.$$

где  $\omega$  – массовая доля растворенного вещества

$$\rho = \frac{m_p}{\frac{m_1}{M_1} \cdot \bar{V}_1 + \frac{m_2}{M_2} \cdot \bar{V}_2} = \frac{m_p}{\frac{m_p \cdot (1 - \omega)}{M_1 \cdot 100} \cdot \bar{V}_1 + \frac{m_p \cdot \omega}{M_2 \cdot 100} \cdot \bar{V}_2};$$
$$\rho = \frac{100}{(1 - \omega) \cdot \frac{\bar{V}_1}{M_1} + \omega \cdot \frac{\bar{V}_2}{M_2}} =$$

## Задача №2

Оцените растворимость кислорода в воде (в молях O<sub>2</sub> на 1000 г воды) при 298 К и парциальном давлении 25331 Па. Константа Генри для O<sub>2</sub> при 298 К равна 4,4·10<sup>9</sup> Па.

Решение:

Рассчитаем молярную долю кислорода в растворе, определяемую законом Генри:

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{k_{O_2}},$$

где  $k_{O_2}$  – константа Генри для кислорода,  $p_{O_2}$  – парциальное давление O<sub>2</sub>.

$$x_{O_2} = \frac{25331 \text{ Па}}{4,4 \cdot 10^9 \text{ Па}} = 5,78 \cdot 10^{-6}.$$

Содержание кислорода в воде:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}},$$

$$\text{где } n_{H_2O} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль (по условию)}.$$

Так как  $n_{H_2O} \gg n_{O_2}$ , то число моль кислорода, растворенного в воде, определяется выражением:

$$n_{O_2} = x_{O_2} \cdot n_{H_2O}.$$

$$n_{O_2} = 5,78 \cdot 10^{-6} \cdot 55,56 \text{ моль} = 3,21 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

**В идеальных жидких растворах** соблюдаются следующие законы, которые связывают общее давление, парциальное давление растворённого вещества и его концентрацию в растворе (закон Рауля):

$$P_i = X_i \cdot P_i^0$$

Где  $P_i$  – парциальное давление компонента,  $X_i$  – мольная доля компонента в растворе,  $P_i^0$  – давление  $i$ -компонента при  $X_i = 1$

**В неидеальных растворах** (при низких концентрациях) соблюдается закон Генри:

$$P_i = K \cdot X_i, \quad \text{где } K \text{ – константа Генри.}$$

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля заменяется активностью:  $a_i = P_i / P_i^0$

$$\ln x = \frac{\Delta H \cdot (T_{\text{эвт.}} - T_{\text{пл.}})}{R \cdot T_{\text{пл.}} \cdot T_{\text{эвт.}}}$$

Графической интерпретацией: растворимости (кристаллизации)

Найдем координаты эвтектической точки, в которой пересекаются кривые растворимости нафталина и бензола. Преобразовав эту формулу будем иметь:

$$x_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{эвт.}} = \exp \left\{ \frac{9832,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot (269,6 \text{ К} - 278,6 \text{ К})}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 269,6 \text{ К} \cdot 278,6 \text{ К}} \right\} = \exp(-0,1417) = 0,8679;$$

$$x_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{эвт.}} = 1 - x_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{эвт.}} = 1 - 0,8679 = 0,1321.$$

$$\Delta H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \frac{R \cdot T_{\text{эвт.}} \cdot T_{\text{C}_{10}\text{H}_8}}{T_{\text{эвт.}} - T_{\text{C}_{10}\text{H}_8}} \cdot \ln x_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{эвт.}};$$

$$\Delta H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 269,6 \text{ К} \cdot 353,2 \text{ К}}{269,6 \text{ К} - 353,2 \text{ К}} \cdot \ln(0,1321) =$$

$$= -9469,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot (-2,0242) = 19169 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

## Условные обозначения;

- $c_1$  — число граммов растворенного вещества в 100 г раствора (% весовые);
- $c_2$  — число граммов растворенного вещества на 100 г растворителя (воды);
- $c_3$  — число граммов растворенного вещества в 1 л раствора;
- $c_4$  — число молей растворенного вещества на 1000 молей растворителя (воды);
- $c_5$  — число молей растворенного вещества в 1 л раствора;
- $P$  — число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора;
- $L$  — число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя;
- $M$  — молекулярный вес растворенного вещества;
- $d$  — удельный вес раствора.

Состав раствора М, выраженный в различных способах обозначения концентраций

$$c_1 = \frac{c_3}{10 \cdot d} = \frac{100 \cdot c_2}{100 + c_2} = \frac{P \cdot \text{экв. вес}}{10 \cdot d} = \frac{c_5 \cdot M}{10 \cdot d};$$

$$c_2 = \frac{100 \cdot c_1}{100 - c_1} = \frac{100 \cdot c_3}{1000 d - c_3} = \frac{L \cdot M}{10};$$

$$c_3 = c_1 \cdot 10 \cdot d = \frac{1000 c_2 \cdot d}{100 + c_2} = P \cdot \text{экв. вес} = c_5 \cdot M;$$

$$c_4 = \frac{180,3}{M} \cdot c_2;$$

$$c_5 = \frac{c_3}{M} = \frac{c_1 \cdot 10 \cdot d}{M} = \frac{P \cdot \text{экв. вес}}{M};$$

$$P = \frac{c_3}{\text{экв. вес}} = \frac{c_1 \cdot 10 \cdot d}{\text{экв. вес}} = \frac{c_5 \cdot M}{\text{экв. вес}};$$

$$L = \frac{10 \cdot c_2}{M}.$$