

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:

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

Если раствор отклоняется от закона Рауля, то мольная доля

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

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, ΔH - 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):

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

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):

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

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: $a_i = P_i / P_i^0$

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/см³. 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 ρ 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 ω – 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 O₂ на 1000 г воды) при 298 К и парциальном давлении 25331 Па. Константа Генри для O₂ при 298 К равна 4,4·10⁹ 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 O₂.

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

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:

$$x_{C_6H_6, \text{эвт.}} = \exp \left\{ \frac{9832,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot (269,6 \text{ К} - 278,6 \text{ К})}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 269,6 \text{ К} \cdot 278,6 \text{ К}} \right\} = \exp(-0,1417) = 0,8679;$$

$$x_{C_{10}H_8, \text{эвт.}} = 1 - x_{C_6H_6, \text{эвт.}} = 1 - 0,8679 = 0,1321.$$

$$\Delta H_{C_{10}H_8} = \frac{R \cdot T_{\text{эвт.}} \cdot T_{C_{10}H_8}}{T_{\text{эвт.}} - T_{C_{10}H_8}} \cdot \ln x_{C_{10}H_8, \text{эвт.}};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_{10}H_8} &= \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 269,6 \text{ К} \cdot 353,2 \text{ К}}{269,6 \text{ К} - 353,2 \text{ К}} \cdot \ln(0,1321) = \\ &= -9469,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot (-2,0242) = 19169 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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