

Министерство образования Республики Беларусь

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»

Кафедра химии

Поляченко О.Г., Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

**Методические указания и контрольные задания
для студентов технологических специальностей заочной формы обучения
Часть 1**

Могилев 2010

УДК 544
ББК 24.5

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
на заседании кафедры химии
Протокол № 3 от 2 ноября 2010 г.

Авторы:

Поляченко О.Г., Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д.

Рецензент

кандидат химических наук, доцент кафедры химии
УО «МГУ им. А.А. Кулешова»
Клебанов А.В.

В пособии представлены контрольные задания по курсу физической и коллоидной химии для студентов технологических специальностей заочной формы обучения. Часть 1 включает в себя задания по разделам: химическое равновесие в растворах, химическое равновесие с участием газовой фазы и термодинамические расчеты константы равновесия, фазовое равновесие, диаграммы состояния.

УДК 544
ББК 24.5

© Поляченко О.Г., Дудкина Е.Н.,
Поляченко Л.Д., 2010

© Учреждение образования
«Могилевский государственный
университет продовольствия», 2010

ВВЕДЕНИЕ

В настоящем пособии представлены 8 заданий для студентов заочной формы обучения, изучающих курс физической и коллоидной химии и выполняющих контрольную работу. Эти задания охватывают следующие разделы курса:

- химическое равновесие в растворах электролитов (задания 1 – 5);
- химическое равновесие с участием газов, термодинамические расчеты константы равновесия (задание 6 – расчет давления насыщенного пара вещества по стандартным термодинамическим данным);
- фазовое равновесие и диаграммы состояния (задания 7 и 8), при этом задание 8 не является обязательным и рассчитано на более подготовленных студентов.

Каждое задание имеет 60 вариантов, для первых 25 приведены ответы. Даны методические указания по решению этих заданий и рассмотрен подробный ход решения одного из них. Самостоятельное решение этих заданий позволяет студенту освоить основные понятия и законы физической и коллоидной химии и получить навыки их практического применения. Выполнение этих заданий является подготовкой к двум лабораторным работам, выполняемым во время лабораторно-экзаменационной сессии по темам:

- химическое равновесие в растворах слабой кислоты;
- диаграмма состояния фенол – вода.

Одновременно выполнение заданий домашней контрольной работы является подготовкой к экзамену – на экзамене по этой дисциплине прежде всего проводится собеседование по теоретическим разделам этих контрольных заданий.

Каждый студент выполняет самостоятельно вариант заданий из числа первых 25 (с имеющимися ответами). Во время лабораторно-экзаменационной сессии проводится проверка степени усвоения студентами этого материала – им предлагается выполнить в течение 45 минут итоговую контрольную работу, включающую 3 задания из числа 8, входивших в домашнюю контрольную работу (варианты этих заданий 26–60). При выполнении этой контрольной работы студенты могут пользоваться своими домашними контрольными работами.

1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При решении заданий делаются упрощающие предположения:

- не учитываются отклонения в поведении растворов от идеальности, т.е. во всех случаях принимается, что активность молекул и ионов равна их концентрации (коэффициент активности равен единице);
- предполагается, что сильные электролиты (соли, кислоты, щелочи) полностью диссоциируют на ионы, т.е. не учитывается комплексообразование в растворах электролитов.

Для расчетов в данном разделе использованы два способа выражения концентрации растворенного вещества – молярная и нормальная. Ниже приведены упрощенные, удобные для понимания формулировки основных понятий, связанных с концентрацией растворов.

Моль – это количество вещества, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Число $6,02 \cdot 10^{23}$ имеет размерность моль⁻¹ и называется числом Авогадро (N_A), оно показывает, сколько молекул содержится в 1 моле вещества.

Масса одного моля вещества называется молярной массой (молярная масса M выражается в граммах и имеет размерность г/моль).

Эквивалент – это часть моля, реагирующая с 1 молем ионов H^+ в кислотно-основной реакции или с 1 молем электронов в окислительно-восстановительной реакции; в 1 моле содержится 1 или большее число эквивалентов (часто вместо термина «эквивалент» используется термин «моль эквивалента»); эти слова можно использовать как синонимы).

Масса 1 эквивалента вещества называется молярной массой эквивалента (она имеет размерность г/экв или г/моль экв).

Молярная концентрация (C) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 литре раствора (ее размерность моль/л):

$$C = n / V \text{ (моль/л)}, \quad (1)$$

где n – число молей данного растворенного вещества (количество вещества) в объеме раствора V . Например, для децимолярного раствора величина C может быть записана двумя способами: $C = 0,1$ моль/л или $C = 0,1$ М.

Для расчетов в химии часто бывает удобно использовать объем раствора V , выраженный в миллилитрах, тогда число молей вещества n удобно выразить в миллимолях, при этом получаем:

$$C \text{ (моль/л)} = C \text{ (ммоль/мл)}. \quad (2)$$

Нормальная концентрация $C(n)$ показывает, сколько эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 литре раствора (ее размерность экв/л или моль экв/л, или мэкв/мл). Нормальная концентрация всегда больше молярной или равна ей.

Для перехода от молярной концентрации C к нормальной $C(n)$ необходимо умножить C на количество эквивалентов в одном моле вещества. Для обратного перехода необходимо разделить $C(n)$ на ту же величину.

Иногда при таких расчетах пользуются понятием фактора эквивалентности f , который показывает число молей в одном эквиваленте вещества ($f \leq 1$). В этом случае для перехода от молярной концентрации C к нормальной $C(n)$ необходимо разделить C на f , а для обратного перехода необходимо умножить $C(n)$ на f .

При решении задач во избежание ошибок очень важно понимать смысл этих величин и не пытаться запомнить какие-либо расчетные формулы. Лучше всего выбрать для себя наиболее удобный и понятный способ перехода от C к $C(n)$ и обратно и выполнять такие пересчеты осознанно.

Задача 1

В мерную колбу на V_1 мл влили V_2 мл C_2 М раствора S_1 (таблица 1) и объем раствора довели дистиллированной водой до метки. Какова молярная и нормальная концентрация полученного раствора? Рассчитайте рН этого раствора.

Таблица 1 – Условия задачи 1

№	V_1 , мл	V_2 , мл	C_2 , М	S_1	№	V_1 , мл	V_2 , мл	C_2 , М	S_1
1	500	25	0,0151	H ₂ SO ₄	31	500	35	0,0296	Ba(OH) ₂
2	50	30	0,0222	HCl	32	50	5	0,0435	NaOH
3	100	35	0,0184	Ba(OH) ₂	33	100	10	0,0247	H ₂ SO ₄
4	200	5	0,0267	NaOH	34	200	15	0,0382	HCl
5	250	10	0,0163	H ₂ SO ₄	35	250	20	0,0312	Ba(OH) ₂
6	500	15	0,0242	HCl	36	500	25	0,0459	NaOH
7	50	20	0,0200	Ba(OH) ₂	37	50	30	0,0259	H ₂ SO ₄
8	100	25	0,0291	NaOH	38	100	35	0,0402	HCl
9	200	30	0,0175	H ₂ SO ₄	39	200	5	0,0328	Ba(OH) ₂
10	250	35	0,0262	HCl	40	250	10	0,0483	NaOH
11	500	5	0,0216	Ba(OH) ₂	41	500	15	0,0271	H ₂ SO ₄
12	50	10	0,0315	NaOH	42	50	20	0,0422	HCl
13	100	15	0,0187	H ₂ SO ₄	43	100	25	0,0344	Ba(OH) ₂
14	200	20	0,0282	HCl	44	200	30	0,0507	NaOH
15	250	25	0,0232	Ba(OH) ₂	45	250	35	0,0283	H ₂ SO ₄
16	500	30	0,0339	NaOH	46	500	5	0,0442	HCl
17	50	35	0,0199	H ₂ SO ₄	47	50	10	0,0360	Ba(OH) ₂
18	100	5	0,0302	HCl	48	100	15	0,0531	NaOH
19	200	10	0,0248	Ba(OH) ₂	49	200	20	0,0295	H ₂ SO ₄
20	250	15	0,0363	NaOH	50	250	25	0,0462	HCl
21	500	20	0,0211	H ₂ SO ₄	51	500	30	0,0376	Ba(OH) ₂
22	50	25	0,0322	HCl	52	50	35	0,0555	NaOH

Продолжение таблицы 1

№	V_1 , мл	V_2 , мл	C_2 , М	S_1	№	V_1 , мл	V_2 , мл	C_2 , М	S_1
23	100	30	0,0264	Ba(OH) ₂	53	100	5	0,0307	H ₂ SO ₄
24	200	35	0,0387	NaOH	54	200	10	0,0482	HCl
25	250	5	0,0223	H ₂ SO ₄	55	250	15	0,0392	Ba(OH) ₂
26	500	10	0,0342	HCl	56	500	20	0,0579	NaOH
27	50	15	0,0280	Ba(OH) ₂	57	50	25	0,0319	H ₂ SO ₄
28	100	20	0,0411	NaOH	58	100	30	0,0502	HCl
29	200	25	0,0235	H ₂ SO ₄	59	200	35	0,0408	Ba(OH) ₂
30	250	30	0,0362	HCl	60	250	5	0,0603	NaOH

Таблица 2 – Ответы к задаче 1

№	C , моль/л	$C(n)$, экв/л	pH	№	C , моль/л	$C(n)$, экв/л	pH
1	$7,55010^{-4}$	$1,510 \cdot 10^{-3}$	2,82	14	$2,820 \cdot 10^{-3}$	$2,820 \cdot 10^{-3}$	2,55
2	$1,332 \cdot 10^{-2}$	$1,332 \cdot 10^{-2}$	1,88	15	$2,320 \cdot 10^{-3}$	$4,640 \cdot 10^{-3}$	11,67
3	$6,440 \cdot 10^{-3}$	$1,288 \cdot 10^{-2}$	12,11	16	$2,034 \cdot 10^{-3}$	$2,034 \cdot 10^{-3}$	11,31
4	$6,675 \cdot 10^{-4}$	$6,675 \cdot 10^{-4}$	10,82	17	$1,393 \cdot 10^{-2}$	$2,786 \cdot 10^{-2}$	1,56
5	$6,520 \cdot 10^{-4}$	$1,304 \cdot 10^{-3}$	2,88	18	$1,510 \cdot 10^{-3}$	$1,510 \cdot 10^{-3}$	2,82
6	$7,260 \cdot 10^{-4}$	$7,260 \cdot 10^{-4}$	3,14	19	$1,240 \cdot 10^{-3}$	$2,480 \cdot 10^{-3}$	11,39
7	$8,000 \cdot 10^{-3}$	$1,600 \cdot 10^{-2}$	12,20	20	$2,178 \cdot 10^{-3}$	$2,178 \cdot 10^{-3}$	11,34
8	$7,275 \cdot 10^{-3}$	$7,275 \cdot 10^{-3}$	11,86	21	$8,440 \cdot 10^{-4}$	$1,688 \cdot 10^{-3}$	2,77
9	$2,625 \cdot 10^{-3}$	$5,250 \cdot 10^{-3}$	2,28	22	$1,610 \cdot 10^{-2}$	$1,610 \cdot 10^{-2}$	1,79
10	$3,668 \cdot 10^{-3}$	$3,668 \cdot 10^{-3}$	2,44	23	$7,920 \cdot 10^{-3}$	$1,584 \cdot 10^{-2}$	12,20
11	$2,160 \cdot 10^{-4}$	$4,320 \cdot 10^{-4}$	10,64	24	$6,773 \cdot 10^{-3}$	$6,773 \cdot 10^{-3}$	11,83
12	$6,300 \cdot 10^{-3}$	$6,300 \cdot 10^{-3}$	11,80	25	$4,460 \cdot 10^{-4}$	$8,920 \cdot 10^{-4}$	3,05
13	$2,805 \cdot 10^{-3}$	$5,610 \cdot 10^{-3}$	2,25	26	$6,840 \cdot 10^{-4}$	$6,840 \cdot 10^{-4}$	3,16

Решение этой задачи основано на том, что при разбавлении раствора, так же, как и при выпаривании из него воды, количество растворенного вещества (n) не изменяется и будет равно:

$$n \text{ (моль)} = C_1 \text{ (моль/л)} \cdot V_1 \text{ (л)}.$$

Здесь C_1 – концентрация исходного раствора, а V_1 – его объем. После разбавления до V_2 получаем раствор с другой, меньшей концентрацией C_2 :

$$n \text{ (моль)} = C_2 \text{ (моль/л)} \cdot V_2 \text{ (л)}.$$

Таким образом, получаем итоговое уравнение, которое позволяет легко и быстро рассчитать концентрацию вещества при изменении объема раствора:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2. \quad (3)$$

Рассмотрим в качестве примера вариант задания N 1. При вычислениях удобно перейти от молярной концентрации, выраженной в единицах моль/л, к молярной концентрации, выраженной в единицах ммоль/мл (уравнение 2).

Тогда из уравнения (3) получаем:

$$0,0151(\text{ммоль/мл}) \cdot 25(\text{мл}) = C_2 \cdot 500(\text{мл}),$$

$$C_2 = 0,0151 \cdot 25 / 500 = 0,000755 \text{ (ммоль/мл, моль/л)}.$$

Этот результат может быть легко найден и без калькулятора, при устном счете – объем раствора увеличился в 20 раз (500/25), поэтому концентрация уменьшилась также в 20 раз: $0,0151 : 20 = 0,000755$ (моль/л).

В 1 моле H_2SO_4 содержатся 2 эквивалента, поэтому нормальная концентрация полученного раствора вдвое больше молярной концентрации и равна 0,00151 (экв/л). Такой же будет и молярная концентрация образующихся при диссоциации H_2SO_4 ионов H^+ :



В этом уравнении знак (\rightarrow) указывает на принятую нами практическую необратимость диссоциации сильного электролита H_2SO_4 , в отличие от слабых электролитов, где используется знак обратимости (\leftrightarrow). В случае серной кислоты, как и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, это допущение является достаточно корректным для 1-й степени диссоциации, но весьма приближенным – для 2-й степени. В этом можно легко убедиться после ознакомления с последующими задачами, используя вторую константу диссоциации серной кислоты $K_2 = 0,0115$. Однако в учебных целях использование такого приближения в этой и в последующих задачах можно считать вполне допустимым.

Итак, получаем:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 1,51 \cdot 10^{-3} = 2,82.$$

В этом результате величина pH указана с точностью $\pm 0,01$, в соответствии с точностью обычных лабораторных pH-метров. В некоторых последующих задачах точность вычисления pH должна быть выше, достигая 3-х, а в промежуточных результатах даже 4-х цифр после запятой. Такая точность превышает возможности лучших pH-метров ($\pm 0,001$) и введена исключительно в учебных целях – в некоторых вариантах заданий ошибки расчетов проявляются лишь в 3-й или 4-й цифре после запятой.

Задача 2

Вычислите концентрации ионов и pH в растворе, полученном путем смешения растворов, указанных в таблице 2. Небольшим изменением плотности разбавленных растворов при их смешении можно пренебречь.

Таблица 3 – Условия задачи 2

№	Смешали растворы:	№	Смешали растворы:
1	H_2SO_4 : 39 мл 0,0027 М + 57 мл 0,0424 н + 44 мл воды	31	$\text{Ca}(\text{OH})_2$: 78 мл 0,144 М + 127 мл 0,255 М + 75 мл воды
2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$: 26 мл 0,0257 н + 82 мл 0,0014 М + 141 мл воды	32	100 мл 0,0157 М HNO_3 + 63 мл 0,0075 н H_2SO_4 + 85 мл воды

Продолжение таблицы 3

№	Смешали растворы:	№	Смешали растворы:
3	Ca(OH) ₂ : 50 мл 0,116 М + 155 мл 0,283 М + 19 мл воды	33	H ₂ SO ₄ : 71 мл 0,0123 М + 89 мл 0,0296 н + 108 мл воды
4	72 мл 0,0185 М HNO ₃ + 35 мл 0,0019 н H ₂ SO ₄ + 29 мл воды	34	Ba(OH) ₂ : 90 мл 0,0193 н + 114 мл 0,0046 М + 109 мл воды
5	H ₂ SO ₄ : 43 мл 0,0039М + 61 мл 0,0408 н + 52 мл воды	35	Ca(OH) ₂ : 82 мл 0,148 М + 123 мл 0,251 М + 83 мл воды
6	Ba(OH) ₂ : 34 мл 0,0249 н + 86 мл 0,0018 М + 137 мл воды	36	104 мл 0,0153 М HNO ₃ + + 67 мл 0,0083 н H ₂ SO ₄ + 93 мл воды
7	Ca(OH) ₂ : 54 мл 0,120 М + 151 мл 0,279 М + 27 мл воды	37	H ₂ SO ₄ : 75 мл 0,0135 М + 93 мл 0,0280 н + 116 мл воды
8	76 мл 0,0181 М HNO ₃ + 39 мл 0,0027 н H ₂ SO ₄ + 37 мл воды	38	Ba(OH) ₂ : 98 мл 0,0185 н + 118 мл 0,0050 М + 105 мл воды
9	H ₂ SO ₄ : 47 мл 0,0051 М + 65 мл 0,0392 н + 60 мл воды	39	Ca(OH) ₂ : 86 мл 0,152 М + 119 мл 0,247 М + 91 мл воды
10	Ba(OH) ₂ : 42 мл 0,0241 н + 90 мл 0,0022 М + 133 мл воды	40	106 мл 0,0149 М HNO ₃ + 71 мл 0,0091 н H ₂ SO ₄ + 101 мл воды
11	Ca(OH) ₂ : 58 мл 0,124 М + 147 мл 0,275 М + 35 мл воды	41	H ₂ SO ₄ : 79 мл 0,0147 М + 97 мл 0,0264 н + 124 мл воды
12	80 мл 0,0177 М HNO ₃ + 43 мл 0,0035 н H ₂ SO ₄ + 45 мл воды	42	Ba(OH) ₂ : 106 мл 0,0177 н + 122 мл 0,0054 М + 101 мл воды
13	H ₂ SO ₄ : 51 мл 0,0063 М + 69 мл 0,0376 н + 68 мл воды	43	Ca(OH) ₂ : 90 мл 0,156 М + 115 мл 0,243 М + 99 мл воды
14	Ba(OH) ₂ : 50 мл 0,0233 н + 94 мл 0,0026 М + 129 мл воды	44	112 мл 0,0145 М HNO ₃ + 75 мл 0,0099 н H ₂ SO ₄ + 109 мл воды
15	Ca(OH) ₂ : 62 мл 0,128 М + 143 мл 0,271 М + 43 мл воды	45	H ₂ SO ₄ : 83 мл 0,0159 М + 101 мл 0,0248 н + 132 мл воды
16	84 мл 0,0173 М HNO ₃ + 47 мл 0,0043 н H ₂ SO ₄ + 53 мл воды	46	Ba(OH) ₂ : 114 мл 0,0169 н + 126 мл 0,0058 М + 97 мл воды
17	H ₂ SO ₄ : 55 мл 0,0075 М + 73 мл 0,0360 н + 76 мл воды	47	Ca(OH) ₂ : 94 мл 0,160 М + 111 мл 0,239 М + 107 мл воды
18	Ba(OH) ₂ : 58 мл 0,0225 н + 98 мл 0,0030 М + 125 мл воды	48	116 мл 0,0141 М HNO ₃ + 79 мл 0,0107 н H ₂ SO ₄ + 117 мл воды
19	Ca(OH) ₂ : 66 мл 0,132 М + 139 мл 0,267 М + 51 мл воды	49	H ₂ SO ₄ : 87 мл 0,0171 М + 105 мл 0,0232 н + 140 мл воды
20	88 мл 0,0169 М HNO ₃ + 51 мл 0,0051 н H ₂ SO ₄ + 61 мл воды	50	Ba(OH) ₂ : 122 мл 0,0161 н + 130 мл 0,0062 М + 93 мл воды
21	H ₂ SO ₄ : 59 мл 0,0087 М + 77 мл 0,0344 н + 84 мл воды	51	Ca(OH) ₂ : 98 мл 0,164 М + 107 мл 0,235 М + 115 мл воды
22	Ba(OH) ₂ : 66 мл 0,0217 н + 102 мл 0,0034 М + 121 мл воды	52	120 мл 0,0137 М HNO ₃ + 83 мл 0,0115 н H ₂ SO ₄ + 125 мл воды
23	Ca(OH) ₂ : 70 мл 0,136 М + 135 мл 0,263 М + 59 мл воды	53	H ₂ SO ₄ : 91 мл 0,0163 М + 109 мл 0,0216 н + 148 мл воды
24	92 мл 0,0165 М HNO ₃ + 55 мл 0,0059 н H ₂ SO ₄ + 69 мл воды.	54	Ba(OH) ₂ : 130 мл 0,0153 н + 134 мл 0,0066 М + 89 мл воды

Продолжение таблицы 3

№	Смешали растворы:	№	Смешали растворы:
25	H ₂ SO ₄ : 63 мл 0,0099 М + 81 мл 0,0328 н + 92 мл воды	55	Ca(OH) ₂ : 102 мл 0,168 М + 103 мл 0,231 М + 123 мл воды
26	Ba(OH) ₂ : 74 мл 0,0209 н + 106 мл 0,0038 М + 117 мл воды	56	124 мл 0,0133 М HNO ₃ + 87 мл 0,0123 н H ₂ SO ₄ + 133 мл воды
27	Ca(OH) ₂ : 74 мл 0,140 М + 131 мл 0,259 М + 67 мл воды	57	H ₂ SO ₄ : 95 мл 0,0195 М + 113 мл 0,0200 н + 156 мл воды
28	96 мл 0,0161 М HNO ₃ + 59 мл 0,0067 н H ₂ SO ₄ + 77 мл воды	58	Ba(OH) ₂ : 138 мл 0,0145 н + 138 мл 0,0070 М + 85 мл воды
29	H ₂ SO ₄ : 67 мл 0,0111 М + 85 мл 0,0312 н + 100 мл воды	59	Ca(OH) ₂ : 106 мл 0,172 М + 99 мл 0,227 М + 131 мл воды
30	Ba(OH) ₂ : 82 мл 0,0201 н + 110 мл 0,0042 М + 113 мл воды	60	128 мл 0,0129 М HNO ₃ + 91 мл 0,0131 н H ₂ SO ₄ + 141 мл воды

Таблица 4 – Ответы к задаче 2

№	pH	№	pH	№	pH	№	pH	№	pH
1	1,727	6	11,653	11	13,599	16	2,046	21	1,777
2	11,557	7	13,622	12	2,030	17	1,771	22	11,867
3	13,647	8	2,011	13	1,764	18	11,828	23	13,533
4	1,988	9	1,754	14	11,782	19	13,554	24	2,069
5	1,742	10	11,725	15	13,576	20	2,059	25	1,781

Ход решения этой задачи рассмотрим на примере задания 1.

Смешали два раствора H₂SO₄: 39 мл 0,0027 М + 57 мл 0,0424 н и добавили 44 мл воды. Требуется определить концентрации всех ионов и pH конечного раствора.

Промежуточные вычисления в этой задаче можно выполнять либо через молярную концентрацию ионов, либо – через нормальную. В любом случае лучше сразу же перейти к одинаковым единицам ее измерения.

Прежде всего необходимо написать реакцию диссоциации сильного электролита:



В первом растворе концентрации ионов будут следующие:

$C_1(\text{H}^+) = 0,0054$ моль/л – из уравнения реакции видно, что при диссоциации каждого моля кислоты образуется два моля ионов H⁺;

$C_1(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0027$ моль/л – 1 моль кислоты дает 1 моль ионов SO_4^{2-} .

Во втором растворе:

$C_2(\text{H}^+) = 0,0424$ моль/л – 1 экв кислоты дает 1 экв (1 моль) ионов H^+ ;

$C_2(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0212$ моль/л – 1 экв кислоты дает 1 экв (0,5 моля) ионов SO_4^{2-} .

Как и в задаче 1, переходим к концентрации в единицах ммоль/мл. Тогда количество ионов в исходных растворах будет равно:

$$\begin{aligned} n_1(\text{H}^+) &= 0,0054 \text{ ммоль/мл} \cdot 39 \text{ мл} = & n_1(\text{SO}_4^{2-}) &= 0,0027 \text{ ммоль/мл} \cdot 39 \text{ мл} = \\ &= 0,2106 \text{ ммоль}, & &= 0,1053 \text{ ммоль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_2(\text{H}^+) &= 0,0424 \text{ ммоль/мл} \cdot 57 \text{ мл} = & n_2(\text{SO}_4^{2-}) &= 0,0212 \text{ ммоль/мл} \cdot 57 \text{ мл} = \\ &= 2,4168 \text{ ммоль}, & &= 1,2084 \text{ ммоль}. \end{aligned}$$

В полученном после смешения всех трех растворов объеме, равном

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = 39 \text{ мл} + 57 \text{ мл} + 44 \text{ мл} = 140 \text{ мл},$$

будет содержаться:

$$n(\text{H}^+) = n_1(\text{H}^+) + n_2(\text{H}^+) = 0,2106 \text{ ммоль} + 2,4168 \text{ ммоль} = 2,6274 \text{ ммоль},$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n_1(\text{SO}_4^{2-}) + n_2(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1053 \text{ ммоль} + 1,2084 \text{ ммоль} = 1,3137 \text{ ммоль}.$$

Тогда концентрация ионов H^+ и SO_4^{2-} в конечном растворе равна:

$$C(\text{H}^+) = n(\text{H}^+)/V = 2,6274 \text{ ммоль}/140 \text{ мл} = 1,877 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/мл (моль/л)},$$

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{SO}_4^{2-})/V = 9,384 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/мл (моль/л)}.$$

Таким образом, рН полученного раствора будет равен:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 1,877 \cdot 10^{-2} = 1,727.$$

Изложенный выше подробный ход решения этой задачи рекомендуется применять лишь при начальном освоении этого материала. При использовании уравнения (3) или аналогичного ему уравнения

$$\Sigma C_i V_i = C \cdot V, \quad (4)$$

где C_i и V_i относятся к исходным растворам, а C и V – к конечному раствору, результаты получаются легко и просто:

$$C(\text{H}^+) = (39 \cdot 0,0027 \cdot 2 + 57 \cdot 0,0424) / 140 = 1,877 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)},$$

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = (39 \cdot 0,0027 + 57 \cdot 0,0424 / 2) / 140 = 9,384 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

В приведенных выше расчетах промежуточные результаты содержат иногда больше значащих цифр (до 5), чем это соответствует максимальной

точности аналитического определения концентраций ($\pm 0,1\%$, т.е. 4 значащие цифры). Такая практика расчетов является обычной, она исключает возможность накапливания ошибок за счет излишнего округления промежуточных результатов. Однако точность окончательных результатов должна соответствовать реальной точности эксперимента.

Задача 3

Вычислите концентрации ионов и pH в растворе, полученном путем смешения растворов, указанных в таблице 5.

Таблица 5 – Условия задачи 3

№	Смешали растворы:	№	Смешали растворы:
1	31 мл 0,091 н NaOH + 71 мл 0,180 н H ₂ SO ₄	31	49 мл 0,127 н NaOH + 53 мл 0,153 н H ₂ SO ₄
2	35 мл 0,043 М Ca(OH) ₂ + 66 мл 0,118 М HNO ₃	32	51 мл 0,067 М Ca(OH) ₂ + 50 мл 0,102 М HNO ₃
3	34 мл 0,052 М H ₂ SO ₄ + 59 мл 0,090 н KOH	33	48 мл 0,059 М H ₂ SO ₄ + 45 мл 0,083 н KOH
4	46 мл 0,095 М HCl + 50 мл 0,060 М Ca(OH) ₂	34	58 мл 0,107 М HCl + 38 мл 0,054 М Ca(OH) ₂
5	40 мл 0,086 н Ba(OH) ₂ + 59 мл 0,103 н HNO ₃	35	48 мл 0,094 н Ba(OH) ₂ + 51 мл 0,099 н HNO ₃
6	41 мл 0,111 н NaOH + 61 мл 0,165 н H ₂ SO ₄	36	59 мл 0,147 н NaOH + 43 мл 0,138 н H ₂ SO ₄
7	45 мл 0,058 М Ca(OH) ₂ + 56 мл 0,108 М HNO ₃	37	61 мл 0,082 М Ca(OH) ₂ + 40 мл 0,092 М HNO ₃
8	44 мл 0,057 М H ₂ SO ₄ + 49 мл 0,085 н KOH	38	58 мл 0,064 М H ₂ SO ₄ + 35 мл 0,078 н KOH
9	56 мл 0,105 М HCl + 40 мл 0,055 М Ca(OH) ₂	39	68 мл 0,117 М HCl + 28 мл 0,049 М Ca(OH) ₂
10	50 мл 0,096 н Ba(OH) ₂ + 49 мл 0,098 н HNO ₃	40	58 мл 0,104 н Ba(OH) ₂ + 41 мл 0,094 н HNO ₃
11	51 мл 0,131 н NaOH + 51 мл 0,150 н H ₂ SO ₄	41	69 мл 0,167 н NaOH + 33 мл 0,123 н H ₂ SO ₄
12	55 мл 0,073 М Ca(OH) ₂ + 46 мл 0,098 М HNO ₃	42	71 мл 0,097 М Ca(OH) ₂ + 30 мл 0,082 М HNO ₃
13	54 мл 0,062 М H ₂ SO ₄ + 39 мл 0,080 н KOH	43	68 мл 0,069 М H ₂ SO ₄ + 25 мл 0,073 н KOH
14	66 мл 0,115 М HCl + 30 мл 0,050 М Ca(OH) ₂	44	78 мл 0,127 М HCl + 18 мл 0,044 М Ca(OH) ₂
15	60 мл 0,106 н Ba(OH) ₂ + 39 мл 0,093 н HNO ₃	45	68 мл 0,114 н Ba(OH) ₂ + 31 мл 0,089 н HNO ₃

Продолжение таблицы 5

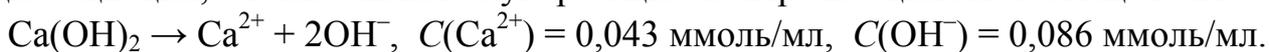
№	Смешали растворы:	№	Смешали растворы:
16	61 мл 0,151 н NaOH + 41 мл 0,135 н H ₂ SO ₄	46	37 мл 0,103 н NaOH + 65 мл 0,171 н H ₂ SO ₄
17	65 мл 0,088 М Ca(OH) ₂ + 36 мл 0,088 М HNO ₃	47	37 мл 0,046 М Ca(OH) ₂ + 64 мл 0,116 М HNO ₃
18	64 мл 0,067 М H ₂ SO ₄ + 29 мл 0,075 н KOH	48	32 мл 0,051 М H ₂ SO ₄ + 61 мл 0,091 н KOH
19	76 мл 0,125 М HCl + 20 мл 0,045 М Ca(OH) ₂	49	40 мл 0,089 М HCl + 56 мл 0,063 М Ca(OH) ₂
20	70 мл 0,116 н Ba(OH) ₂ + 29 мл 0,088 н HNO ₃	50	78 мл 0,124 н Ba(OH) ₂ + 21 мл 0,084 н HNO ₃
21	71 мл 0,171 н NaOH + 31 мл 0,120 н H ₂ SO ₄	51	47 мл 0,123 н NaOH + 55 мл 0,156 н H ₂ SO ₄
22	75 мл 0,103 М Ca(OH) ₂ + 26 мл 0,078 М HNO ₃	52	47 мл 0,061 М Ca(OH) ₂ + 54 мл 0,106 М HNO ₃
23	74 мл 0,072 М H ₂ SO ₄ + 19 мл 0,070 н KOH	53	42 мл 0,056 М H ₂ SO ₄ + 51 мл 0,086 н KOH
24	86 мл 0,135 М HCl + 10 мл 0,040 М Ca(OH) ₂	54	50 мл 0,099 М HCl + 46 мл 0,058 М Ca(OH) ₂
25	80 мл 0,126 н Ba(OH) ₂ + 19 мл 0,083 н HNO ₃	55	36 мл 0,082 н Ba(OH) ₂ + 63 мл 0,105 н HNO ₃
26	39 мл 0,107 н NaOH + 63 мл 0,168 н H ₂ SO ₄	56	57 мл 0,143 н NaOH + 45 мл 0,141 н H ₂ SO ₄
27	41 мл 0,052 М Ca(OH) ₂ + 60 мл 0,112 М HNO ₃	57	57 мл 0,076 М Ca(OH) ₂ + 44 мл 0,096 М HNO ₃
28	38 мл 0,054 М H ₂ SO ₄ + 55 мл 0,088 н KOH	58	52 мл 0,061 М H ₂ SO ₄ + 41 мл 0,081 н KOH
29	48 мл 0,097 М HCl + 48 мл 0,059 М Ca(OH) ₂	59	60 мл 0,109 М HCl + 36 мл 0,053 М Ca(OH) ₂
30	38 мл 0,084 н Ba(OH) ₂ + 61 мл 0,104 н HNO ₃	60	46 мл 0,092 н Ba(OH) ₂ + 53 мл 0,100 н HNO ₃

Таблица 6 – Ответы к задаче 3

№	pH	№	pH	№	pH	№	pH	№	pH
1	1,010	6	1,267	11	2,022	16	12,557	21	12,917
2	1,325	7	2,086	12	12,542	17	12,913	22	13,123
3	12,280	8	2,039	13	1,415	18	1,162	23	0,999
4	12,230	9	1,812	14	1,320	19	1,096	24	0,948
5	1,575	10	4,695	15	12,441	20	12,750	25	12,934

Пример решения (задание 2). Смешали 2 раствора: 35 мл 0,043 М Ca(OH)₂ + 66 мл 0,118 М HNO₃. Требуется определить концентрации ионов и pH полученного раствора.

Запишем происходящие в растворах реакции электролитической диссоциации, а также химическую реакцию нейтрализации кислоты щелочью:



В этом уравнении реакции поставлен знак (\rightarrow), указывающий на необратимость процесса при избытке реагирующих ионов. Когда избыток одного из ионов будет исчерпан и эта реакция дойдет практически до конца, то в соответствующем уравнении можно использовать знак (\leftrightarrow), указывающий на обратимость процесса диссоциации воды.

Поскольку ионы H^+ находятся в избытке, конечный раствор будет кислым:

$$C(\text{H}^+) = (0,118 \cdot 66 - 0,086 \cdot 35) / 101 = 4,7307 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}, \quad \text{pH} = 1,325.$$

Концентрации других ионов в этом растворе будут равны:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 0,043 \cdot 35 / 101 = 1,490 \cdot 10^{-2} \text{ М}, \quad C(\text{NO}_3^-) = 0,118 \cdot 66 / 101 = 7,711 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Задача 4

К V_1 мл C_1 М раствора слабой кислоты НА с константой диссоциации K добавили V_2 мл C_2 М раствора HCl . Рассчитайте pH и степень диссоциации кислоты в исходном (1) и в полученном (2) растворах. Объясните изменение степени диссоциации кислоты после добавления соляной кислоты.

Таблица 7 – Условия задачи 4

№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , М	№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , М
1	60	0,03	$1 \cdot 10^{-4}$	50	0,05	31	60	0,09	$7 \cdot 10^{-3}$	90	0,05
2	70	0,04	$1,5 \cdot 10^{-4}$	70	0,06	32	70	0,10	$7,5 \cdot 10^{-3}$	110	0,06
3	80	0,05	$2 \cdot 10^{-4}$	90	0,07	33	80	0,11	$8 \cdot 10^{-3}$	130	0,07
4	90	0,06	$2,5 \cdot 10^{-4}$	110	0,08	34	90	0,12	$8,5 \cdot 10^{-3}$	150	0,08
5	100	0,07	$3 \cdot 10^{-4}$	130	0,09	35	100	0,13	$9 \cdot 10^{-3}$	170	0,09
6	110	0,08	$3,5 \cdot 10^{-4}$	150	0,10	36	110	0,14	$9,5 \cdot 10^{-3}$	50	0,10
7	120	0,09	$4 \cdot 10^{-4}$	170	0,11	37	120	0,03	$1 \cdot 10^{-2}$	70	0,11
8	130	0,10	$4,5 \cdot 10^{-4}$	50	0,12	38	130	0,04	$1,5 \cdot 10^{-2}$	90	0,12
9	140	0,11	$5 \cdot 10^{-4}$	70	0,13	39	140	0,05	$2 \cdot 10^{-2}$	110	0,13
10	150	0,12	$5,5 \cdot 10^{-4}$	90	0,14	40	150	0,06	$2,5 \cdot 10^{-2}$	130	0,14
11	160	0,13	$6 \cdot 10^{-4}$	110	0,15	41	160	0,07	$3 \cdot 10^{-2}$	150	0,15
12	170	0,14	$6,5 \cdot 10^{-4}$	130	0,16	42	170	0,08	$3,5 \cdot 10^{-2}$	170	0,16
13	180	0,03	$7 \cdot 10^{-4}$	150	0,17	43	180	0,09	$4 \cdot 10^{-2}$	50	0,17
14	190	0,04	$7,5 \cdot 10^{-4}$	170	0,18	44	190	0,10	$4,5 \cdot 10^{-2}$	70	0,18
15	200	0,05	$8 \cdot 10^{-4}$	50	0,19	45	200	0,11	$5 \cdot 10^{-2}$	90	0,19

Продолжение таблицы 7

№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , М	№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , М
16	60	0,06	$8,5 \cdot 10^{-4}$	70	0,20	46	60	0,12	$5,5 \cdot 10^{-2}$	110	0,20
17	70	0,07	$9 \cdot 10^{-4}$	90	0,21	47	70	0,13	$6 \cdot 10^{-2}$	130	0,21
18	80	0,08	$9,5 \cdot 10^{-4}$	110	0,22	48	80	0,14	$6,5 \cdot 10^{-2}$	150	0,22
19	90	0,09	$1 \cdot 10^{-3}$	130	0,23	49	90	0,03	$7 \cdot 10^{-2}$	170	0,23
20	100	0,10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	150	0,24	50	100	0,04	$7,5 \cdot 10^{-2}$	50	0,24
21	110	0,11	$2 \cdot 10^{-3}$	170	0,25	51	110	0,05	$8 \cdot 10^{-2}$	70	0,25
22	120	0,12	$2,5 \cdot 10^{-3}$	50	0,26	52	120	0,06	$8,5 \cdot 10^{-2}$	90	0,26
23	130	0,13	$3 \cdot 10^{-3}$	70	0,27	53	130	0,07	$9 \cdot 10^{-2}$	110	0,27
24	140	0,14	$3,5 \cdot 10^{-3}$	90	0,28	54	140	0,08	$9,5 \cdot 10^{-2}$	130	0,28
25	150	0,03	$4 \cdot 10^{-3}$	110	0,29	55	150	0,09	$1 \cdot 10^{-1}$	150	0,29
26	160	0,04	$4,5 \cdot 10^{-3}$	130	0,30	56	160	0,10	$1,5 \cdot 10^{-1}$	170	0,30
27	170	0,05	$5 \cdot 10^{-3}$	150	0,31	57	170	0,11	$2 \cdot 10^{-1}$	50	0,31
28	180	0,06	$5,5 \cdot 10^{-3}$	170	0,32	58	180	0,12	$2,5 \cdot 10^{-1}$	70	0,32
29	190	0,07	$6 \cdot 10^{-3}$	50	0,33	59	190	0,13	$3 \cdot 10^{-1}$	90	0,33
30	200	0,08	$6,5 \cdot 10^{-3}$	70	0,34	60	200	0,14	$3,5 \cdot 10^{-1}$	110	0,34

Таблица 8 – Ответы к задаче 4

№	C_{01}	$x = C_1 (H^+)$	pH_1	$\alpha_1, \%$	C_{02}	x	$C_2 (H^+)$	pH_2	$\alpha_2, \%$
1	0,03	$1,683 \cdot 10^{-3}$	2,774	5,61	$1,636 \cdot 10^{-2}$	$7,146 \cdot 10^{-5}$	$2,280 \cdot 10^{-2}$	1,642	0,437
2	0,04	$2,376 \cdot 10^{-3}$	2,624	5,94	$2,000 \cdot 10^{-2}$	$9,918 \cdot 10^{-5}$	$3,010 \cdot 10^{-2}$	1,521	0,496
3	0,05	$3,064 \cdot 10^{-3}$	2,514	6,13	$2,353 \cdot 10^{-2}$	$1,259 \cdot 10^{-4}$	$3,718 \cdot 10^{-2}$	1,430	0,535
4	0,06	$3,750 \cdot 10^{-3}$	2,426	6,25	$2,700 \cdot 10^{-2}$	$1,520 \cdot 10^{-4}$	$4,415 \cdot 10^{-2}$	1,355	0,563
5	0,07	$4,435 \cdot 10^{-3}$	2,353	6,34	$3,043 \cdot 10^{-2}$	$1,778 \cdot 10^{-4}$	$5,105 \cdot 10^{-2}$	1,292	0,584
6	0,08	$5,119 \cdot 10^{-3}$	2,291	6,40	$3,385 \cdot 10^{-2}$	$2,034 \cdot 10^{-4}$	$5,790 \cdot 10^{-2}$	1,237	0,601
7	0,09	$5,803 \cdot 10^{-3}$	2,236	6,45	$3,724 \cdot 10^{-2}$	$2,288 \cdot 10^{-4}$	$6,471 \cdot 10^{-2}$	1,189	0,614
8	0,10	$6,487 \cdot 10^{-3}$	2,188	6,49	$7,222 \cdot 10^{-2}$	$9,361 \cdot 10^{-4}$	$3,427 \cdot 10^{-2}$	1,465	1,296
9	0,11	$7,170 \cdot 10^{-3}$	2,144	6,52	$7,333 \cdot 10^{-2}$	$8,211 \cdot 10^{-4}$	$4,415 \cdot 10^{-2}$	1,355	1,120
10	0,12	$7,854 \cdot 10^{-3}$	2,105	6,54	$7,500 \cdot 10^{-2}$	$7,665 \cdot 10^{-4}$	$5,327 \cdot 10^{-2}$	1,274	1,022
11	0,13	$8,537 \cdot 10^{-3}$	2,069	6,57	$7,704 \cdot 10^{-2}$	$7,401 \cdot 10^{-4}$	$6,185 \cdot 10^{-2}$	1,209	0,961
12	0,14	$9,220 \cdot 10^{-3}$	2,035	6,59	$7,933 \cdot 10^{-2}$	$7,292 \cdot 10^{-4}$	$7,006 \cdot 10^{-2}$	1,155	0,919
13	0,03	$4,246 \cdot 10^{-3}$	2,372	14,15	$1,636 \cdot 10^{-2}$	$1,466 \cdot 10^{-4}$	$7,742 \cdot 10^{-2}$	1,111	0,896
14	0,04	$5,115 \cdot 10^{-3}$	2,291	12,79	$2,111 \cdot 10^{-2}$	$1,842 \cdot 10^{-4}$	$8,518 \cdot 10^{-2}$	1,070	0,873
15	0,05	$5,937 \cdot 10^{-3}$	2,226	11,87	$4,000 \cdot 10^{-2}$	$8,079 \cdot 10^{-4}$	$3,881 \cdot 10^{-2}$	1,411	2,020
18	0,08	$8,256 \cdot 10^{-3}$	2,083	10,32	$3,368 \cdot 10^{-2}$	$2,489 \cdot 10^{-4}$	$1,276 \cdot 10^{-1}$	0,894	0,739
19	0,09	$9,000 \cdot 10^{-3}$	2,046	10,00	$3,682 \cdot 10^{-2}$	$2,684 \cdot 10^{-4}$	$1,362 \cdot 10^{-1}$	0,866	0,729
20	0,10	$1,152 \cdot 10^{-2}$	1,939	11,52	$4,000 \cdot 10^{-2}$	$4,112 \cdot 10^{-4}$	$1,444 \cdot 10^{-1}$	0,840	1,028
21	0,11	$1,387 \cdot 10^{-2}$	1,858	12,61	$4,321 \cdot 10^{-2}$	$5,600 \cdot 10^{-4}$	$1,523 \cdot 10^{-1}$	0,817	1,296

Продолжение таблицы 8

№	C_{01}	$x = C_1 (H^+)$	pH_1	$\alpha_1, \%$	C_{02}	x	$C_2 (H^+)$	pH_2	$\alpha_2, \%$
16	0,06	$6,729 \cdot 10^{-3}$	2,172	11,22	$2,769 \cdot 10^{-2}$	$2,164 \cdot 10^{-4}$	$1,079 \cdot 10^{-1}$	0,967	0,782
17	0,07	$7,500 \cdot 10^{-3}$	2,125	10,71	$3,063 \cdot 10^{-2}$	$2,311 \cdot 10^{-4}$	$1,184 \cdot 10^{-1}$	0,927	0,755
22	0,12	$1,612 \cdot 10^{-2}$	1,793	13,43	$8,471 \cdot 10^{-2}$	$2,596 \cdot 10^{-3}$	$7,907 \cdot 10^{-2}$	1,102	3,065
23	0,13	$1,831 \cdot 10^{-2}$	1,737	14,08	$8,450 \cdot 10^{-2}$	$2,534 \cdot 10^{-3}$	$9,703 \cdot 10^{-2}$	1,013	2,999
24	0,14	$2,046 \cdot 10^{-2}$	1,689	14,61	$8,522 \cdot 10^{-2}$	$2,579 \cdot 10^{-3}$	$1,121 \cdot 10^{-1}$	0,950	3,027
25	0,03	$9,136 \cdot 10^{-3}$	2,039	30,45	$1,731 \cdot 10^{-2}$	$5,441 \cdot 10^{-4}$	$1,232 \cdot 10^{-1}$	0,909	3,144

Слабые электролиты диссоциируют в растворе не полностью, т.е. их степень диссоциации α меньше 100 %. Поэтому для определения концентрации образующихся ионов недостаточно знать концентрацию такого электролита – необходимо знать также его константу диссоциации. Например, для слабой кислоты НА имеем:



$$K_c = \frac{C(H^+) \cdot C(A^-)}{C(HA)} \quad (\text{моль/л}). \quad (6)$$

Напомним, что коэффициенты активности всех участников реакций типа (5) мы будем считать равными 1, т.е. будем предполагать их активности равными концентрациям. Поэтому константу равновесия (6), выраженную через концентрации (K_c), мы будем считать равной K_a и строго постоянной, не зависящей от концентрации как самой кислоты, так и других ионов и молекул, присутствующих в растворе. Это – основное свойство константы равновесия (6), на котором основаны все расчеты равновесий с участием слабых электролитов.

В выражение (6) входят равновесные концентрации ионов и исходных молекул НА, т.е. такие, которые получились после установления равновесия в системе (5) и уже не изменяются со временем. Поэтому величина $C(HA)$ меньше C_0 на величину $C_{\text{диссоц}}$, которую мы примем за x . Здесь C_0 – начальная (аналитическая) концентрация НА, которая была бы, если бы кислота не диссоциировала в растворе; $C_{\text{диссоц}}$ – концентрация продиссоциировавшей кислоты.

Как следует из уравнения (5), один моль НА образует при диссоциации по одному моллю ионов H^+ и A^- . Поэтому

$$C_{\text{диссоц}} = C(H^+) = C(A^-) = x.$$

Таким образом, равновесные концентрации участников реакции (5) могут быть определены путем решения квадратного уравнения:

$$K = \frac{x^2}{C_0 - x}, \quad (7)$$

$$x^2 + K \cdot x - K \cdot C_0 = 0,$$

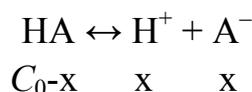
$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0}. \quad (8)$$

Степень диссоциации НА, т.е. доля продиссоциировавших молекул, равна:

$$\alpha = \frac{C_{\text{диссоц}}}{C_0} (\cdot 100\%) = \frac{x}{C_0} (\cdot 100\%). \quad (9)$$

Рассмотрим решение первой половины задачи 4 на следующем примере: необходимо рассчитать рН и степень диссоциации 0,15 М раствора НА с константой диссоциации $K = 0,4$.

Запишем уравнение реакции (5) с указанием концентраций молекул и ионов:



Решаем уравнение (8):

$$x = -0,2 + \sqrt{0,04 + 0,4 \cdot 0,15} = 0,1162,$$

$$\text{pH} = -\lg 0,1162 = 0,935 \quad \alpha = (0,1162/0,15) \cdot 100\% = 77,5 \%$$

При решении таких задач могут встретиться особые частные случаи, когда можно использовать более простой метод решения или, наоборот, необходимо учитывать дополнительные факторы.

1. Если степень диссоциации кислоты очень мала, то в знаменателе уравнения (7) можно пренебречь величиной x :

$$x \ll C_0 \rightarrow x = \sqrt{K \cdot C_0}. \quad (10)$$

Это справедливо для достаточно слабых кислот при не очень малых концентрациях. Проверим возможность вычислений по уравнению (10) для рассматриваемого варианта:

$$x = \sqrt{0,4 \cdot 0,15} = 0,245 \text{ (моль/л)}.$$

Ясно, что в данном случае такое приближение принять нельзя – в знаменателе уравнения (7), равном $(0,15 - 0,245)$, вторая величина больше первой, поэтому ею никак нельзя пренебречь.

В варианте 1 ($C_0 = 0,03 \text{ М}$, $K = 1 \cdot 10^{-4}$) такое приближение дает следующий результат:

$$x = \sqrt{1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,03} = 1,732 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Теперь в знаменателе уравнения (7), равном $(0,03 - 0,001732)$, вторая величина значительно меньше первой. Можно ли ею пренебречь? Для ответа на этот вопрос вычислим степень диссоциации: $x/C_0 = 1,732 \cdot 10^{-3}/0,03 = 0,058$, что

составляет около 6 %. Будем считать приемлемой такую ошибку в расчетах, которая находится на уровне точности аналитических определений в технологических лабораториях ($\pm 1\%$). Поэтому и в этом варианте необходимо решать квадратное уравнение (8).

Итак, для первого варианта получаем:

$$x = -5 \cdot 10^{-5} + \sqrt{2,5 \cdot 10^{-9} + 1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,03} = 1,683 \cdot 10^{-3}, \text{ рН} = 2,774, \alpha = 5,61 \%$$

Если бы в рассмотренном варианте константа диссоциации была бы значительно меньше, например $K = 5 \cdot 10^{-7}$, то мы бы получили по уравнению (10) другой результат:

$$x = \sqrt{5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,03} = 1,225 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

В этом случае $x/C_0 = 1,225 \cdot 10^{-4}/0,03 = 0,0041$ (0,41 %), т.е. x меньше 1 % от величины C_0 , и приближенное решение дает достаточно точный результат.

2. Если константа диссоциации кислоты очень мала, например $K = 5,5 \cdot 10^{-12}$, то приближенное уравнение (10) использовать можно:

$$x = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-12} \cdot 3 \cdot 10^{-2}} = 4,062 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}, \quad \alpha = x/C_0 = 1,35 \cdot 10^{-3}\%$$

Однако в этом случае ответ $\text{рН} = -\lg 4,062 \cdot 10^{-7} = 6,39$ будет неточным по другой причине – полученная концентрация ионов H^+ сопоставима с той, которая получается при диссоциации молекул воды:



$$K_w = C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ (25}^\circ\text{C)}.$$

В нейтральном растворе $C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = 10^{-7}$ (моль/л). Просто суммировать $4,062 \cdot 10^{-7}$ и 10^{-7} нельзя, так как реакции (5) и (11) взаимно влияют друг на друга. Поэтому в этом случае приходится решать систему из двух уравнений (12) и (13):



$$K = \frac{(x+y) \cdot x}{C_0 - x}, \quad K \cdot (C_0 - x) = (x + y) \cdot x \quad (12)$$



$$K_w = (x + y) \cdot y \quad (13)$$

Складывая эти уравнения, получаем:

$$C^2(\text{H}^+) = (x + y)^2 = K \cdot (C_0 - x) + K_w$$

$$C(\text{H}^+) = x + y = \sqrt{K \cdot (C_0 - x) + K_w}. \quad (14)$$

Поскольку $x \ll C_0$, находим:

$$C(\text{H}^+) = \sqrt{K \cdot C_0 + K_w} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-12} \cdot 0,03 + 10^{-14}} = 4,183 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

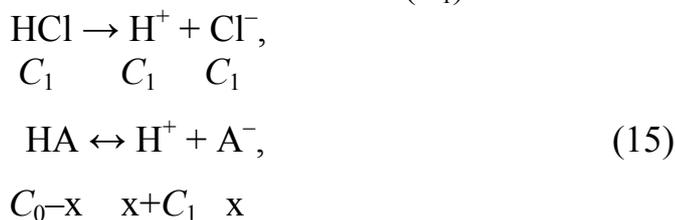
Этот результат отличается приблизительно на 3% от полученного без учета диссоциации воды.

При добавлении к раствору НА соляной кислоты HCl (вторая часть задачи 4) в растворе появляется дополнительное количество ионов H^+ , которые смещают равновесие реакции (5) влево. При этом степень диссоциации слабой кислоты НА должна уменьшиться.

Правда, такое влияние HCl будет наблюдаться только в тех случаях, когда концентрация этой добавляемой кислоты достаточно велика. Если концентрация ионов H^+ в растворе HCl меньше, чем в исходной кислоте НА, то может, наоборот, преобладать эффект разбавления этой кислоты. Тогда степень диссоциации НА в полученном смешанном растворе может увеличиться.

Общий характер зависимости α от концентрации слабой кислоты C_0 можно получить, выразив x в уравнении (7) через α и C_0 (уравнение 9). При $\alpha \ll 1$ получаем, что с уменьшением C_0 степень диссоциации слабой кислоты возрастает.

Если известна концентрация добавленной HCl (C_1), то можно вычислить pH полученного раствора и степень диссоциации НА. Для этого перепишем реакцию (5) с учетом имеющихся избыточных ионов H^+ (C_1):



$$\begin{array}{ccc} C_0 - x & x + C_1 & x \\ K = \frac{(x + C_1) \cdot x}{C_0 - x} \end{array} \quad (16)$$

Например, для варианта 1 ($K = 1 \cdot 10^{-4}$) получаем следующие результаты. При этом начальная концентрация НА и величина C_1 вычисляются по закону разбавления растворов (общий объем раствора после смешения равен 110 мл):

$$C_0 = 0,03 \cdot 60 / 110 = 0,01636 \text{ М}, \quad C_1 = 0,05 \cdot 50 / 110 = 0,02273 \text{ М},$$

$$1 \cdot 10^{-4} = \frac{(x + 2,273 \cdot 10^{-2}) \cdot x}{1,636 \cdot 10^{-2} - x},$$

$$x^2 + (K + C_1) \cdot x - K \cdot C_0 = 0,$$

$$x = -\frac{K + C_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{K + C_1}{2}\right)^2 + K C_0} =$$

$$= -1,1415 \cdot 10^{-2} + \sqrt{1,3030 \cdot 10^{-4} + 1,636 \cdot 10^{-6}} = 7,146 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, в этом случае имеем:

$$\text{pH} = -\lg(x + C_1) = -\lg(7,144 \cdot 10^{-5} + 2,273 \cdot 10^{-2}) = 1,642,$$

$$\alpha = x/C_0 = 7,144 \cdot 10^{-5} / 1,636 \cdot 10^{-2} = 0,437 \%$$

Сравнение полученной величины $\alpha = 0,437 \%$ с найденной ранее для чистого раствора НА величиной $5,61 \%$ показывает, что в данном варианте этой задачи (а также во всех других вариантах – табл. 8) добавляемая сильная кислота сильно уменьшает степень диссоциации слабой кислоты.

Задача 5

К V_1 мл C_1 молярного раствора одноосновной кислоты НА (константа диссоциации K) добавили V_2 мл C_2 нормального раствора щелочи NaOH. Рассчитайте pH и степень диссоциации кислоты в исходном (1) и в полученном (2) растворах. Объясните изменение степени диссоциации кислоты после добавления щелочи.

Таблица 9 – Условия задачи 5

№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , н	№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , н
1	37	0,044	$2,0 \cdot 10^{-5}$	36	0,040	31	97	0,134	$2,60 \cdot 10^{-4}$	96	0,100
2	39	0,047	$2,8 \cdot 10^{-5}$	38	0,042	32	99	0,137	$2,68 \cdot 10^{-4}$	98	0,102
3	41	0,050	$3,6 \cdot 10^{-5}$	40	0,044	33	101	0,140	$2,76 \cdot 10^{-4}$	100	0,104
4	43	0,053	$4,4 \cdot 10^{-5}$	42	0,046	34	103	0,143	$2,84 \cdot 10^{-4}$	102	0,106
5	45	0,056	$5,2 \cdot 10^{-5}$	44	0,048	35	105	0,146	$2,92 \cdot 10^{-4}$	104	0,108
6	47	0,059	$6,0 \cdot 10^{-5}$	46	0,050	36	107	0,149	$3,00 \cdot 10^{-4}$	106	0,110
7	49	0,062	$6,8 \cdot 10^{-5}$	48	0,052	37	109	0,152	$3,08 \cdot 10^{-4}$	108	0,112
8	51	0,065	$7,6 \cdot 10^{-5}$	50	0,054	38	111	0,155	$3,16 \cdot 10^{-4}$	110	0,114
9	53	0,068	$8,4 \cdot 10^{-5}$	52	0,056	39	113	0,158	$3,24 \cdot 10^{-4}$	112	0,116
10	55	0,071	$9,2 \cdot 10^{-5}$	54	0,058	40	115	0,161	$3,32 \cdot 10^{-4}$	114	0,118
11	57	0,074	$1,00 \cdot 10^{-4}$	56	0,060	41	117	0,164	$3,40 \cdot 10^{-4}$	116	0,120
12	59	0,077	$1,08 \cdot 10^{-4}$	58	0,062	42	119	0,167	$3,48 \cdot 10^{-4}$	118	0,122
13	61	0,080	$1,16 \cdot 10^{-4}$	60	0,064	43	121	0,170	$3,56 \cdot 10^{-4}$	120	0,124
14	63	0,083	$1,24 \cdot 10^{-4}$	62	0,066	44	123	0,173	$3,64 \cdot 10^{-4}$	122	0,126
15	65	0,086	$1,32 \cdot 10^{-4}$	64	0,068	45	125	0,176	$3,72 \cdot 10^{-4}$	124	0,128
16	67	0,089	$1,40 \cdot 10^{-4}$	66	0,070	46	127	0,179	$3,80 \cdot 10^{-4}$	126	0,130
17	69	0,092	$1,48 \cdot 10^{-4}$	68	0,072	47	129	0,182	$3,88 \cdot 10^{-4}$	128	0,132
18	71	0,095	$1,56 \cdot 10^{-4}$	70	0,074	48	131	0,185	$3,96 \cdot 10^{-4}$	130	0,134
19	73	0,098	$1,64 \cdot 10^{-4}$	72	0,076	49	133	0,188	$4,04 \cdot 10^{-4}$	132	0,136
20	75	0,101	$1,72 \cdot 10^{-4}$	74	0,078	50	135	0,191	$4,12 \cdot 10^{-4}$	134	0,138
21	77	0,104	$1,80 \cdot 10^{-4}$	76	0,080	51	137	0,194	$4,20 \cdot 10^{-4}$	136	0,140
22	79	0,107	$1,88 \cdot 10^{-4}$	78	0,082	52	139	0,197	$4,28 \cdot 10^{-4}$	138	0,142
23	81	0,110	$1,96 \cdot 10^{-4}$	80	0,084	53	141	0,200	$4,36 \cdot 10^{-4}$	140	0,144

Продолжение таблицы 9

№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , н	№	V_1 , мл	C_1 , М	K	V_2 , мл	C_2 , н
24	83	0,113	$2,04 \cdot 10^{-4}$	82	0,086	54	143	0,203	$4,44 \cdot 10^{-4}$	142	0,146
25	85	0,116	$2,12 \cdot 10^{-4}$	84	0,088	55	145	0,206	$4,52 \cdot 10^{-4}$	144	0,148
26	87	0,119	$2,20 \cdot 10^{-4}$	86	0,090	56	147	0,209	$4,60 \cdot 10^{-4}$	146	0,150
27	89	0,122	$2,28 \cdot 10^{-4}$	88	0,092	57	149	0,212	$4,68 \cdot 10^{-4}$	148	0,152
28	91	0,125	$2,36 \cdot 10^{-4}$	90	0,094	58	151	0,215	$4,76 \cdot 10^{-4}$	150	0,154
29	93	0,128	$2,44 \cdot 10^{-4}$	92	0,096	59	153	0,218	$4,84 \cdot 10^{-4}$	152	0,156
30	95	0,131	$2,52 \cdot 10^{-4}$	94	0,098	60	155	0,221	$4,92 \cdot 10^{-4}$	154	0,158

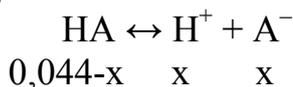
Таблица 10 – Ответы к задаче 5

№	C_1 (H ⁺)	pH ₁	α_1 , %	C_{O_2}	$C(A^-)$	C_2 (H ⁺)	pH ₂	α_2 , %
1	$9,281 \cdot 10^{-4}$	3,032	2,11	$2,575 \cdot 10^{-3}$	$1,973 \cdot 10^{-2}$	$2,607 \cdot 10^{-6}$	5,584	0,101
2	$1,133 \cdot 10^{-3}$	2,946	2,41	$3,078 \cdot 10^{-3}$	$2,073 \cdot 10^{-2}$	$4,151 \cdot 10^{-6}$	5,382	0,134
3	$1,324 \cdot 10^{-3}$	2,878	2,65	0,003580	$2,173 \cdot 10^{-2}$	$5,920 \cdot 10^{-6}$	5,228	0,165
4	$1,505 \cdot 10^{-3}$	2,822	2,84	0,004082	$2,273 \cdot 10^{-2}$	$7,885 \cdot 10^{-6}$	5,103	0,193
5	$1,681 \cdot 10^{-3}$	2,775	3,00	0,004584	$2,373 \cdot 10^{-2}$	$1,002 \cdot 10^{-5}$	4,999	0,218
6	$1,852 \cdot 10^{-3}$	2,732	3,14	0,005086	$2,473 \cdot 10^{-2}$	$1,230 \cdot 10^{-5}$	4,910	0,241
7	$2,020 \cdot 10^{-3}$	2,695	3,26	0,005588	$2,573 \cdot 10^{-2}$	$1,472 \cdot 10^{-5}$	4,832	0,263
8	$2,185 \cdot 10^{-3}$	2,661	3,36	0,006089	$2,673 \cdot 10^{-2}$	$1,725 \cdot 10^{-5}$	4,763	0,283
9	$2,348 \cdot 10^{-3}$	2,629	3,45	0,006590	$2,773 \cdot 10^{-2}$	$1,989 \cdot 10^{-5}$	4,701	0,301
10	$2,510 \cdot 10^{-3}$	2,600	3,54	0,007092	$2,873 \cdot 10^{-2}$	$2,262 \cdot 10^{-5}$	4,646	0,318
11	$2,671 \cdot 10^{-3}$	2,573	3,61	0,007593	$2,973 \cdot 10^{-2}$	$2,543 \cdot 10^{-5}$	4,595	0,334
12	$2,830 \cdot 10^{-3}$	2,548	3,68	0,008094	$3,074 \cdot 10^{-2}$	$2,832 \cdot 10^{-5}$	4,548	0,349
13	$2,989 \cdot 10^{-3}$	2,524	3,74	0,008595	$3,174 \cdot 10^{-2}$	$3,127 \cdot 10^{-5}$	4,505	0,363
14	$3,147 \cdot 10^{-3}$	2,502	3,79	0,009096	$3,274 \cdot 10^{-2}$	$3,429 \cdot 10^{-5}$	4,465	0,376
15	$3,304 \cdot 10^{-3}$	2,481	3,84	0,009597	$3,374 \cdot 10^{-2}$	$3,736 \cdot 10^{-5}$	4,428	0,389
16	$3,461 \cdot 10^{-3}$	2,461	3,89	$1,010 \cdot 10^{-2}$	$3,474 \cdot 10^{-2}$	$4,049 \cdot 10^{-5}$	4,393	0,400
17	$3,617 \cdot 10^{-3}$	2,442	3,93	$1,060 \cdot 10^{-2}$	$3,574 \cdot 10^{-2}$	$4,366 \cdot 10^{-5}$	4,360	0,411
18	$3,772 \cdot 10^{-3}$	2,423	3,97	$1,110 \cdot 10^{-2}$	$3,674 \cdot 10^{-2}$	$4,687 \cdot 10^{-5}$	4,329	0,422
19	$3,928 \cdot 10^{-3}$	2,406	4,01	$1,160 \cdot 10^{-2}$	$3,774 \cdot 10^{-2}$	$5,013 \cdot 10^{-5}$	4,300	0,432
20	$4,083 \cdot 10^{-3}$	2,389	4,04	$1,210 \cdot 10^{-2}$	$3,874 \cdot 10^{-2}$	$5,342 \cdot 10^{-5}$	4,272	0,441
21	$4,238 \cdot 10^{-3}$	2,373	4,07	$1,260 \cdot 10^{-2}$	$3,974 \cdot 10^{-2}$	$5,674 \cdot 10^{-5}$	4,246	0,450
22	$4,392 \cdot 10^{-3}$	2,357	4,10	$1,310 \cdot 10^{-2}$	$4,074 \cdot 10^{-2}$	$6,010 \cdot 10^{-5}$	4,221	0,458
23	$4,546 \cdot 10^{-3}$	2,342	4,13	$1,360 \cdot 10^{-2}$	$4,174 \cdot 10^{-2}$	$6,348 \cdot 10^{-5}$	4,197	0,466
24	$4,700 \cdot 10^{-3}$	2,328	4,16	$1,410 \cdot 10^{-2}$	$4,274 \cdot 10^{-2}$	$6,689 \cdot 10^{-5}$	4,175	0,474
25	$4,854 \cdot 10^{-3}$	2,314	4,18	$1,460 \cdot 10^{-2}$	$4,374 \cdot 10^{-2}$	$7,033 \cdot 10^{-5}$	4,153	0,481

Решение этой задачи, несмотря на кажущуюся несхожесть, вполне аналогично рассмотренному выше решению задачи 4 при условии добавления HCl. Рассмотрим его на примере варианта 1.

К 37 мл 0,044 М раствора слабой кислоты HA ($K = 2 \cdot 10^{-5}$) добавили 36 мл 0,04 н раствора NaOH. Необходимо рассчитать pH и степень диссоциации кислоты в исходном и в полученном растворе и объяснить изменение степени диссоциации кислоты после добавления щелочи.

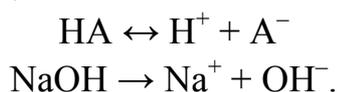
Определение pH и степени диссоциации HA в исходном растворе выполняется так же, как в задаче 4:



$$x = -\frac{2 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{10^{-10} + 2 \cdot 10^{-5} \cdot 4,4 \cdot 10^{-2}} = 9,2814 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)},$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg x = 3,032, \quad \alpha = C_{\text{диссоц}}/C_0 = x/C_0 = 2,11\%.$$

Для решения второй части задачи запишем, прежде всего, уравнения происходящих химических реакций:



Концентрация ионов OH^- (0,04 моль/л) равна концентрации раствора щелочи. Реакция нейтрализации слабой кислоты щелочью должна быть записана в краткой ионно-молекулярной форме с учетом того, что преобладающей формой такой кислоты в растворе являются молекулы HA:



$$n(\text{HA}) = 37 \text{ мл} \cdot 0,044 \text{ ммоль/мл} = 1,628 \text{ ммоль},$$

$$n(\text{OH}^-) = 36 \text{ мл} \cdot 0,04 \text{ ммоль/мл} = 1,44 \text{ ммоль}.$$

Таким образом, вся добавленная щелочь должна прореагировать с кислотой HA, при этом образуются анионы A^- :

$$n(\text{A}^-) = n(\text{OH}^-) = 1,44 \text{ ммоль}.$$

В растворе остается избыток кислоты HA:

$$n(\text{HA}) = 1,628 \text{ ммоль} - 1,44 \text{ ммоль} = 0,188 \text{ ммоль}.$$

Находим начальную (аналитическую) концентрацию HA и концентрацию избыточных ионов A^- :

$$C_{02} = 0,188 \text{ ммоль}/(37 \text{ мл} + 36 \text{ мл}) = 2,575 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

$$C(\text{A}^-) = 1,44 \text{ ммоль}/73 \text{ мл} = 1,973 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Запишем реакцию диссоциации HA вместе с концентрациями всех ее участников:



$$2,575 \cdot 10^{-3} - x \quad x \quad x + 1,973 \cdot 10^{-2}$$

$$K = \frac{x \cdot (x + 1,973 \cdot 10^{-2})}{2,575 \cdot 10^{-3} - x} = 2 \cdot 10^{-5}. \quad (19)$$

Проверим, можно ли пренебречь величиной x в числителе и знаменателе уравнения (19) и не решать квадратное уравнение. При малых x получаем:

$$x = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2,575 \cdot 10^{-3}}{1,973 \cdot 10^{-2}} = 2,610 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)},$$

что составляет около 0,1 % от величины $2,575 \cdot 10^{-3}$ в знаменателе уравнения (19) и еще меньшую долю – от величины $1,973 \cdot 10^{-2}$ в числителе. Поэтому в данном варианте найденная величина x может быть принята как окончательная. Тогда получаем:

$$\text{pH} = 5,583 \text{ и } \alpha = 2,610 \cdot 10^{-6} / 2,575 \cdot 10^{-3} = 0,101\%.$$

В тех вариантах этой задачи, где величиной x нельзя пренебречь в числителе или знаменателе уравнения (19), поправка больше 1 %, истинная величина x находится либо решением квадратного уравнения, либо методом последовательных приближений (МПП). В последнем случае обычно достаточно сделать лишь один дополнительный уточняющий расчет. На примере данного варианта имеем:

$$x = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2,575 \cdot 10^{-3} - x}{1,973 \cdot 10^{-2} + x}. \quad (20)$$

Подставляя в правую часть этого уравнения величину $x_1 = 2,610 \cdot 10^{-6}$, найденную в нулевом приближении, получаем:

$$x_2 = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2,575 \cdot 10^{-3} - 2,610 \cdot 10^{-6}}{1,973 \cdot 10^{-2} + 2,610 \cdot 10^{-6}} = 2,607 \cdot 10^{-6}.$$

Аналогично можно получить x_3 , x_4 и так далее – в зависимости от требуемой точности результатов. Если мы желаем получить результат с точностью до $0,001 \cdot 10^{-6}$, то продолжаем вести расчеты дальше:

$$x_3 = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2,575 \cdot 10^{-3} - 2,607 \cdot 10^{-6}}{1,973 \cdot 10^{-2} + 2,607 \cdot 10^{-6}} = 2,607 \cdot 10^{-6}.$$

Найденное значение x_3 совпадает, в пределах заданной точности, с величиной x_2 – этот результат теперь можно принять за окончательный. Таким образом, получаем следующие точные ответы:

$$\text{pH} = 5,584 \text{ и } \alpha = 2,607 \cdot 10^{-6} / 2,575 \cdot 10^{-3} = 0,101\%.$$

По сравнению с исходным раствором НА степень диссоциации резко уменьшилась (с 2,11% до 0,101%) – и это несмотря на то, что концентрация НА ($2,5753 \cdot 10^{-3}$ М) значительно уменьшилась по сравнению с исходной ($4,4 \cdot 10^{-2}$ М). Такое уменьшение концентрации кислоты должно было бы привести к возрастанию степени диссоциации НА. Однако после добавления щелочи в растворе образовался большой избыток ионов A^- , которые смещают равновесие диссоциации НА (реакция 18) влево и уменьшают степень ее диссоциации.

2 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Задача 6

Вычислите давление насыщенного пара (атм, мм рт. ст., Па) заданного вещества при указанной в таблице 11 температуре по стандартным термодинамическим данным (таблица 12). Расчеты необходимо выполнять в приближении $\Delta C_p^\circ = \Delta C_{p, 298}^\circ$.

Нарисуйте общий вид зависимости давления насыщенного пара вашего вещества от температуры в координатах $P - T$ и $\ln P - 1/T$. От чего зависит наклон этой линии? Как изменится вид этих графиков, если в рассматриваемый интервал температур попадет температура плавления этого вещества?

Таблица 11 – Условия задачи 6

№	Вещество	t °С	№	Вещество	t °С
1	Бром (жидк.)	- 4,4	31	TiCl ₄	25,2
2	TiCl ₄	- 9,6	32	Бензол	32,6
3	Бензол	9,4	33	Метанол	6,7
4	Метанол	- 19,4	34	CH ₃ COOH	58,4
5	CH ₃ COOH	26,5	35	PCl ₃	- 1,5
6	PCl ₃	- 39,2	36	Хлороформ	- 12,8
7	Хлороформ	- 47,6	37	Ацетон	- 18,6
8	Ацетон	- 53,4	38	Ртуть	244,0
9	Ртуть	200,5	39	SiCl ₄	- 9,2
10	SiCl ₄	- 44,0	40	CS ₂	- 20,0
11	CS ₂	- 54,8	41	Гексан	- 1,0
12	Гексан	- 36,6	42	P ₄ O ₁₀	169,6
13	P ₄ O ₁₀	117,4	43	Толуол	45,2
14	Толуол	4,6	44	CCl ₄	31,0
15	CCl ₄	2,0	45	SbCl ₃	62,0
16	SbCl ₃	44,6	46	Бутанол	58,2
17	Бутанол	23,4	47	SnCl ₄	72,1
18	SnCl ₄	34,4	48	Октан	56,6
19	Октан	21,8	49	Этанол	33,9
20	Этанол	2,0	50	TiCl	322,0
21	TiCl	258,2	51	Диэтиловый эфир	- 5,9
22	Диэтиловый эфир	- 37,8	52	CH ₂ Cl ₂	- 8,0
23	CH ₂ Cl ₂	- 40,7	53	UF ₆	23,4
24	UF ₆	0,2	54	Пиридин	60,6

Продолжение таблицы 11

№	Вещество	t °С	№	Вещество	t °С
25	Пиридин	20,0	55	ZrCl ₄	215,0
26	ZrCl ₄	157,0	56	Хлорбензол	67,4
27	Хлорбензол	26,8	57	Иод (кр.)	73,3
28	Иод (кр.)	47,2	58	Анилин	119,0
29	Анилин	75,5	59	Бром (жидк.)	30,4
30	Бром (жидк.)	13,0	60	TiCl ₄	60,0

Таблица 12 – Стандартные термодинамические данные

№	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль.К	$C_{p, 298}^\circ$, Дж/моль.К
1	Бром (жидк.)	0	152,21	75,69
	Бром (газ)	30,91	245,37	36,07
2	TiCl ₄ (жидк.)	- 804,16	252,40	145,20
	TiCl ₄ (газ)	- 763,16	354,80	95,45
3	Бензол (жидк.)	49,03	173,26	135,14
	Бензол (газ)	82,93	269,20	81,67
4	Метанол (жидк.)	- 238,57	126,78	81,60
	Метанол (газ)	- 201,00	239,76	44,13
5	CH ₃ COOH (жидк.)	- 484,09	159,83	123,43
	CH ₃ COOH (газ)	- 434,84	282,50	66,50
6	PCl ₃ (жидк.)	- 320,91	218,49	131,38
	PCl ₃ (газ)	- 287,02	311,71	71,84
7	Хлороформ (жидк.)	- 132,21	202,92	116,30
	Хлороформ (газ)	- 101,25	295,64	65,73
8	Ацетон (жидк.)	- 248,11	200,41	125,00
	Ацетон (газ)	- 217,57	294,93	74,90
9	Ртуть (жидк.)	0	75,90	27,99
	Ртуть (газ)	61,30	174,85	20,79
10	SiCl ₄ (жидк.)	- 687,85	239,74	145,27
	SiCl ₄ (газ)	- 657,52	330,95	90,37
11	CS ₂ (жидк.)	88,70	151,04	75,65
	CS ₂ (газ)	116,70	237,77	45,48
12	Гексан (жидк.)	- 198,82	296,02	194,93
	Гексан (газ)	- 167,19	388,40	143,09
13	P ₄ O ₁₀ (кр.)	- 2984,03	228,86	211,71
	P ₄ O ₁₀ (газ)	- 2894,49	394,55	190,79

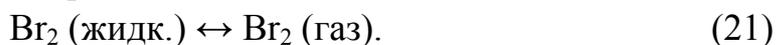
Продолжение таблицы 12

№	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль.К	C_p° 298, Дж/моль.К
14	Толуол (жидк.)	12,01	220,96	156,06
	Толуол (газ)	50,00	320,66	103,64
15	CCl ₄ (жидк.)	- 132,84	216,19	131,70
	CCl ₄ (газ)	- 100,42	310,12	83,76
16	SbCl ₃ (кр.)	- 381,16	183,26	110,46
	SbCl ₃ (газ)	- 311,96	338,49	77,40
17	Бутанол (жидк.)	- 325,56	225,73	183,26
	Бутанол (газ)	- 274,43	363,17	110,00
18	SnCl ₄ (жидк.)	- 528,86	258,99	165,27
	SnCl ₄ (газ)	- 489,11	364,84	98,32
19	Октан (жидк.)	- 249,95	360,79	254,14
	Октан (газ)	- 208,45	466,73	188,87
20	Этанол (жидк.)	- 276,98	160,67	111,96
	Этанол (газ)	- 234,80	281,38	65,75
21	TiCl (кр.)	- 204,18	111,29	52,70
	TiCl (газ)	- 68,41	256,06	36,23
22	Диэтиловый эфир (жидк.)	- 279,49	253,13	173,30
	Диэтиловый эфир (газ)	- 252,21	342,67	112,51
23	CH ₂ Cl ₂ (жидк.)	- 124,26	178,66	100,00
	CH ₂ Cl ₂ (газ)	- 95,39	270,24	51,13
24	UF ₆ (кр.)	- 2188,23	227,61	167,49
	UF ₆ (газ)	- 2138,61	377,98	129,74
25	Пиридин (жидк.)	99,96	177,90	132,72
	Пиридин (газ)	140,16	282,80	78,12
26	ZrCl ₄ (кр.)	- 979,77	181,42	119,77
	ZrCl ₄ (газ)	- 869,31	368,19	98,32
27	Хлорбензол (жидк.)	10,79	209,20	145,60
	Хлорбензол (газ)	51,84	313,46	98,03
28	Иод (кр.)	0	116,14	54,44
	Иод (газ)	62,43	260,60	36,90
29	Анилин (жидк.)	31,09	191,29	190,79
	Анилин (газ)	86,86	319,20	108,40

Таблица 13 – Ответы к задаче 6

№	ΔH_{298}° , Дж	$\Delta C_{P, 298}^{\circ}$, Дж/К	ΔH_T° , Дж	ΔS_{298}° , Дж/К	ΔS_T° , Дж/К	P/P°
1	30910	-39,62	32075	93,16	97,27	$7,03 \cdot 10^{-2}$
2	41000	-49,75	42721	102,40	108,54	$1,59 \cdot 10^{-3}$
3	33900	-53,47	34734	95,94	98,81	$5,50 \cdot 10^{-2}$
4	37570	-37,47	39234	112,98	119,02	$1,38 \cdot 10^{-2}$
5	49250	-56,93	49165	122,67	122,38	$6,64 \cdot 10^{-3}$
6	33890	-59,54	37712	93,22	107,66	$1,60 \cdot 10^{-3}$
7	30960	-50,57	34631	92,72	106,83	$3,63 \cdot 10^{-3}$
8	30540	-50,10	34468	94,52	109,81	$3,49 \cdot 10^{-3}$
9	61300	-7,20	60036	98,95	95,62	$2,36 \cdot 10^{-2}$
10	30330	-54,90	34118	91,21	105,66	$5,52 \cdot 10^{-3}$
11	28000	-30,17	30408	86,73	96,13	$5,58 \cdot 10^{-3}$
12	31630	-51,84	34823	92,38	104,38	$5,79 \cdot 10^{-3}$
13	89540	-20,92	87607	165,69	160,04	$4,39 \cdot 10^{-4}$
14	37990	-52,42	39059	99,70	103,42	$1,14 \cdot 10^{-2}$
15	32420	-47,94	33523	93,93	97,78	$5,54 \cdot 10^{-2}$
16	69200	-33,06	68552	155,23	153,13	$5,36 \cdot 10^{-4}$
17	51130	-73,26	51247	137,44	137,83	$1,49 \cdot 10^{-2}$
18	39750	-66,95	39121	105,85	103,77	$5,97 \cdot 10^{-2}$
19	41500	-65,27	41709	105,94	106,64	$1,53 \cdot 10^{-2}$
20	42180	-46,21	43243	120,71	124,42	$1,95 \cdot 10^{-2}$
21	135770	-16,47	131929	144,77	135,25	$1,25 \cdot 10^{-6}$
22	27280	-60,79	31098	89,54	103,92	$3,36 \cdot 10^{-2}$
23	28870	-48,87	32081	91,58	103,74	$1,62 \cdot 10^{-2}$
24	49620	-37,75	50556	150,37	153,65	$2,32 \cdot 10^{-2}$
25	40200	-54,60	40473	104,90	105,82	$2,07 \cdot 10^{-2}$

Для решения этой задачи необходимо, прежде всего, написать уравнение реакции процесса парообразования рассматриваемого вещества (сублимация – переход из твердой фазы в газ, испарение – из жидкой фазы в газ, парообразование – более общий термин, включает в себя и сублимацию, и испарение). Например, для варианта 1 имеем:



Константа равновесия этой реакции записывается в виде:

$$K_p = P(\text{Br}_2). \quad (22)$$

Необходимо помнить, что в этом уравнении величина P – безразмерная, численно равная давлению насыщенного пара, выраженному в атмосферах. Для того, чтобы подчеркнуть это, в уравнении (22) вместо P часто пишут P/P° , где P° – стандартное давление (1 атм, или 760 мм рт. ст., или 1013,25 гПа). При такой записи очевидно, что отношение P/P° действительно является безразмерным, численно равным давлению в атмосферах при любом выборе единиц его измерения.

Термодинамический расчет констант химического равновесия производится с использованием уравнений:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad (23)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ. \quad (24)$$

Из этих уравнений получаем температурную зависимость константы химического равновесия:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}. \quad (25)$$

Входящие в это уравнение величины энтропии ΔS_T° и энтальпии ΔH_T° реакции вычисляются по уравнениям, в которых для упрощения математических вычислений принято, что изменение теплоемкости в реакции ΔC_p° не зависит от температуры и равно $\Delta C_{p,298}^\circ$:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298,15}, \quad (26)$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ (T - 298,15), \quad (27)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum \nu_i S_{298,i}^\circ, \quad (28)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ. \quad (29)$$

$$\Delta C_{p,298}^\circ = \sum \nu_i C_{p,298,i}^\circ, \quad (30)$$

Уравнение (25) позволяет рассчитать по термодинамическим таблицам температурную зависимость давления насыщенного пара, поскольку для процессов парообразования $K_p = P$ (уравнение 22):

$$\ln P/P^\circ = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}. \quad (31)$$

Общая схема термодинамического расчета давления насыщенного пара представлена ниже. Численные расчеты приведены для рассматриваемого примера – варианта 1.

1. Выписываем из таблицы 12 стандартные термодинамические характеристики всех веществ по приведенной ниже схеме.

	Br_2 (жидк.) \leftrightarrow Br_2 (газ).	
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль:	0	30,91
S_{298}° , Дж/моль·К:	152,21	245,37
C_p° , Дж/моль·К:	75,69	36,07.

2. Вычисляем по уравнениям (28–30) стандартные термодинамические характеристики процесса парообразования ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔC_p° .

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ (21) &= 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ газ}) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta_f H_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ жидк.}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 30,91 \text{ кДж/моль} - 1 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж/моль} = 30,91 \text{ кДж} = 30910 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Найденная теплота испарения относится к 1 молю Br_2 . Для того, чтобы подчеркнуть это, полученную величину обычно пишут так:

$$\Delta H_{298}^\circ \text{ испарения } \text{Br}_2(\text{жидк.}) = 30,91 \text{ кДж/моль}.$$

Во избежание ошибок в вычислениях по уравнениям (27) и (31) необходимо сразу же перевести энтальпию реакции ΔH_{298}° из килоджоулей в джоули, поскольку величина теплоемкости и газовой постоянной R выражается в единицах Дж/моль·К.

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ (21) &= 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ газ}) - 1 \text{ моль} \cdot S_{298}^\circ (\text{Br}_2 \text{ жидк.}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 245,37 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - 1 \text{ моль} \cdot 152,21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 93,16 \text{ Дж/К} \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p^\circ (21) &= 1 \text{ моль} \cdot C_p^\circ (\text{Br}_2 \text{ газ}) - 1 \text{ моль} \cdot C_p^\circ (\text{Br}_2 \text{ жидк.}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 36,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - 1 \text{ моль} \cdot 75,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = -39,62 \text{ Дж/К} \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

3. Вычисляем по уравнениям (26) и (27) энтальпию ΔH_T° и энтропию ΔS_T° процесса при заданной температуре T (T , К = t , °С + 273,15). В варианте 1 $t = -4,4^\circ\text{C}$ (268,75 К), поэтому получаем:

$$\Delta H_{269}^\circ = 30910 \text{ Дж} + (-39,62 \text{ Дж/К}) \cdot (268,75 \text{ К} - 298,15 \text{ К}) = 32075 \text{ Дж},$$

$$\Delta S_{269}^\circ = 93,16 \text{ Дж/К} + (-39,62 \text{ Дж/К}) \ln \frac{268,75}{298,15} = 97,27 \text{ Дж/К}.$$

При расчетах все окончательные величины округляем по правилу: ΔH_T° – с точностью до ± 1 Дж, ΔS_T° – до $\pm 0,01$ Дж/К, поскольку точность используемых стандартных термодинамических данных не превышает такой погрешности.

4. Вычисляем по уравнению (31) величину давления насыщенного пара P/P° :

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{97,27 \text{ Дж/К}}{8,31441 \text{ Дж/К}} - \frac{32075 \text{ Дж}}{8,31441 \text{ Дж/К} \cdot 268,75 \text{ К}} = 11,6990 - 14,3545 = -2,6555.$$

При этих вычислениях мы использовали величину газовой постоянной R , равную 8,31441 Дж/моль·К, а ее размерность – Дж/К. Последнее следует из смысла вывода уравнения изотермы химической реакции, при котором используются величины $v_i R$, имеющие размерность Дж/К.

Найденное значение $\ln P/P^{\circ} = -2,6555$ соответствует величине $P/P^{\circ} = 7,030 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, получаем ответы: $P = 7,03 \cdot 10^{-2}$ атм = 7120 Па = 53,4 мм рт. ст.

Как следует из уравнения (31), в координатах $\ln P - 1/T$ наблюдается прямолинейная зависимость, поскольку в нешироком интервале температур ΔH_T° и ΔS_T° можно считать постоянными (рис. 1,а). Тангенс угла наклона этой прямой будет определяться величиной $\Delta H_T^{\circ}/R$. В тройной точке (или, что почти то же самое, в точке плавления вещества) величина ΔH_T° резко изменяется, поскольку для последовательности процессов



можем написать:

$$\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{исп.}} + \Delta H_{\text{плавл.}} \quad (32)$$

Поэтому для любого вещества $\Delta H_{\text{субл.}} > \Delta H_{\text{исп.}}$ и на графике в координатах $\ln P - 1/T$ в точке плавления наблюдается излом, как показано на рис. 1,б.

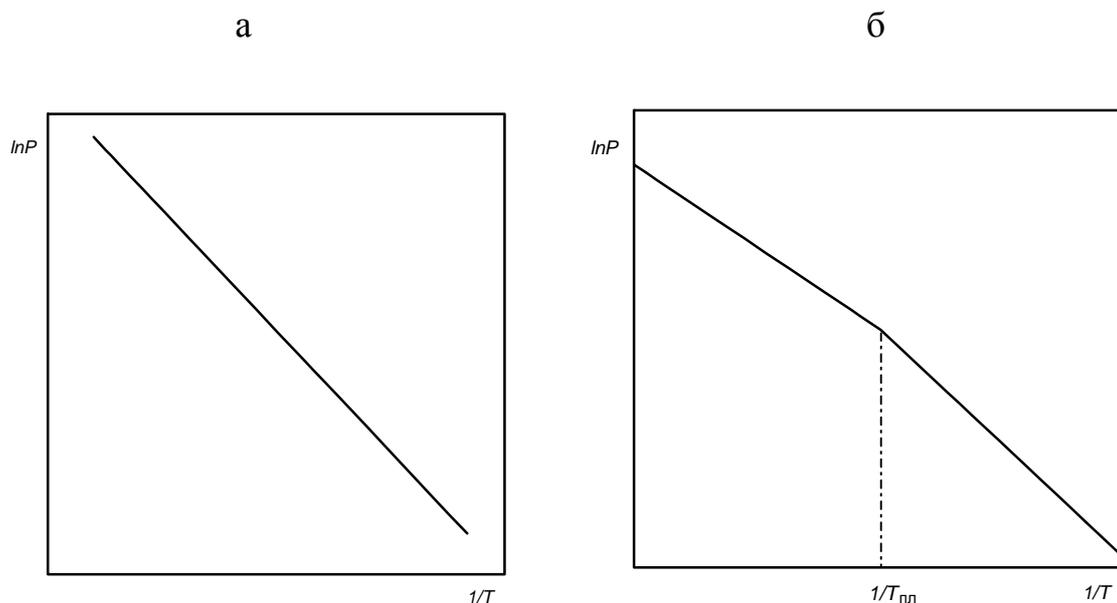


Рисунок 1 – Температурная зависимость давления насыщенного пара ($\ln P - 1/T$)

Как следует из уравнения (31), которое является частным случаем уравнения Клаузиуса–Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{P \Delta H}{RT^2}, \quad (33)$$

в координатах $P - T$ давление экспоненциально возрастает при увеличении температуры (рис. 2,а). Вблизи точки плавления давление насыщенного пара над жидкой и твердой фазами можно считать одинаковым, поэтому, в соответствии с уравнением (33), тангенс угла наклона dP/dT будет в этом

случае определяться величиной ΔH . Поэтому и в координатах $P - T$ (рис. 2,б) на кривых $P - T$ наблюдается излом – наклон dP/dT уменьшается при переходе от линии для сублимации к линии для испарения.

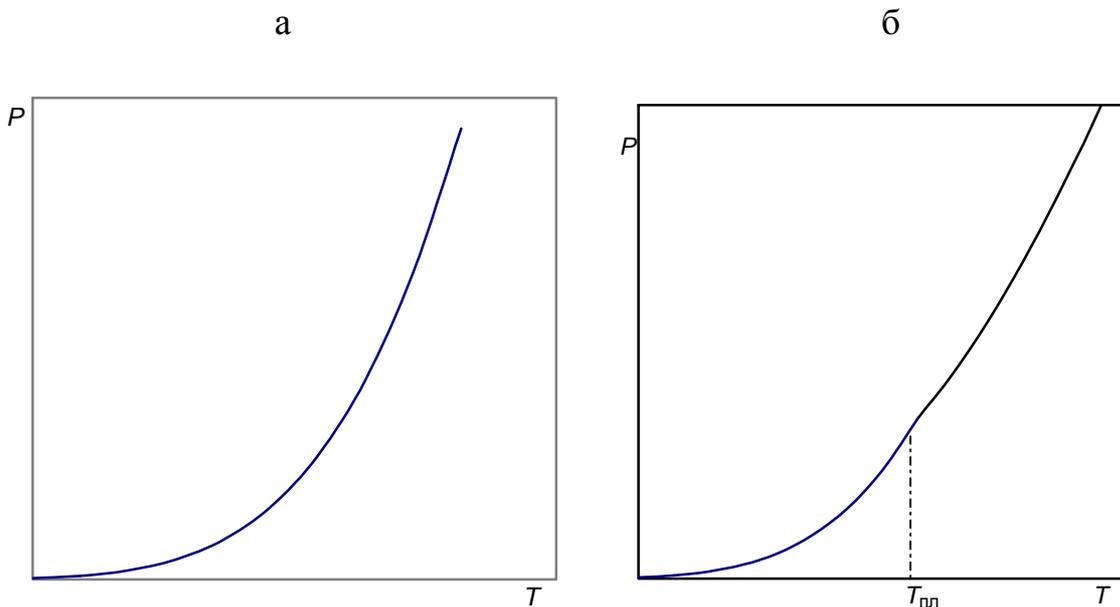


Рисунок 2 – Температурная зависимость давления насыщенного пара ($P - T$)

3 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Задача 7

В таблице 14 представлены для некоторой температуры величины давления насыщенного пара компонентов А и В. Принимая, что эти компоненты образуют идеальный раствор, постройте на миллиметровой бумаге формата А4 диаграмму состояния жидкость–пар ($P - N$, мол. %).

Каким компонентом обогащен пар по сравнению с раствором? Соблюдается ли I закон Коновалова в его простейшей формулировке? Чему равен состав пара для раствора, состав которого указан в таблице 14 (мол. % А)?

Таблица 14 – Условия задачи 7

№	Давление насыщенного пара чистых компонентов, мм рт. ст.		Состав раствора, мол. % А	№	Давление насыщенного пара чистых компонентов, мм рт. ст.		Состав раствора, мол. % А
	А	В			А	В	
1	114	190	30,5	31	144	250	39,5
2	115	192	30,8	32	145	252	39,8
3	116	194	31,1	33	146	254	40,1
4	117	196	31,4	34	147	256	40,4
5	118	198	31,7	35	148	258	40,7
6	119	200	32,0	36	149	260	41,0
7	120	202	32,3	37	150	262	41,3
8	121	204	32,6	38	151	264	41,6
9	122	206	32,9	39	152	266	41,9
10	123	208	33,2	40	153	268	42,2
11	124	210	33,5	41	154	270	42,5
12	125	212	33,8	42	155	272	42,8
13	126	214	34,1	43	156	274	43,1
14	127	216	34,4	44	157	276	43,4
15	128	218	34,7	45	158	278	43,7
16	129	220	35,0	46	159	280	44,0
17	130	222	35,3	47	160	282	44,3
18	131	224	35,6	48	161	284	44,6
19	132	226	35,9	49	162	286	44,9
20	133	228	36,2	50	163	288	45,2

Продолжение таблицы 14

№	Давление насыщенного пара чистых компонентов, мм рт. ст.		Состав раствора, мол. % А	№	Давление насыщенного пара чистых компонентов, мм рт. ст.		Состав раствора, мол. % А
	А	В			А	В	
21	134	230	36,5	51	164	290	45,5
22	135	232	36,8	52	165	292	45,8
23	136	234	37,1	53	166	294	46,1
24	137	236	37,4	54	167	296	46,4
25	138	238	37,7	55	168	298	46,7
26	139	240	38,0	56	169	300	47,0
27	140	242	38,3	57	170	302	47,3
28	141	244	38,6	58	171	304	47,6
29	142	246	38,9	59	172	306	47,9
30	143	248	39,2	60	173	308	48,2

Таблица 15 – Ответы к задаче 7

№	Мол. % А	№	Мол. % А	№	Мол. % А	№	Мол. % А	№	Мол. % А
1	20,84	6	21,87	11	22,93	16	24,00	21	25,09
2	21,05	7	22,08	12	23,14	17	24,21	22	25,31
3	21,25	8	22,29	13	23,35	18	24,43	23	25,53
4	21,46	9	22,50	14	23,57	19	24,65	24	25,75
5	21,67	10	22,71	15	23,78	20	24,87	25	25,97

Для идеальных систем давление насыщенного пара компонента над раствором определяется его летучестью (давлением насыщенного пара чистого компонента P_{0i}) и концентрацией в растворе (молярной долей N_i). Оно выражается законом Рауля:

$$P_i = P_{0i} \cdot N_i. \quad (34)$$

Тогда в случае двухкомпонентной системы, образованной двумя летучими компонентами А и В, будем иметь:

$$P_A = P_{0A} \cdot N_A \quad \text{и} \quad P_B = P_{0B} \cdot N_B. \quad (35)$$

Состав насыщенного пара N' определяется соотношениями:

$$N'_A = \frac{n'_A}{n'_A + n'_B} = \frac{P_A}{P_A + P_B} \quad \text{и} \quad N'_B = \frac{n'_B}{n'_A + n'_B} = \frac{P_B}{P_A + P_B}, \quad (36)$$

где n' – число молей данного компонента в паре, пропорциональное, в соответствии с уравнением Менделеева–Клапейрона, его парциальному давлению.

Подставляя выражения (35) в (36), получаем уравнение (37), позволяющее рассчитать состав насыщенного пара ($N'_B = 1 - N'_A$):

$$N'_A = \frac{P_{0A} \cdot N_A}{P_{0B} \cdot N_B + P_{0A} \cdot N_A} = \frac{N_A}{\frac{P_{0B}}{P_{0A}} N_B + N_A}. \quad (37)$$

Ответ для варианта 1: $N'_A = 0,305 / ((190/114) \cdot 0,695 + 0,305) = 0,2084$ (20,84%).

Таким образом, даже для идеальных растворов состав пара N'_A может быть равен составу раствора N_A только при условии, когда $P_{0A} = P_{0B}$ (в этом случае знаменатель уравнения (37) равен единице). Этот случай реализуется на практике для природной смеси изотопов элементов, входящих в состав рассматриваемых веществ. Для всех элементов, за исключением водорода, разделение изотопов при перегонке раствора не происходит, т.к. давление насыщенного пара веществ, имеющих молекулы с разными изотопами, практически одинаково. Лишь для соединений водорода, например, для воды, может наблюдаться очень небольшой эффект разделения, поскольку массы изотопов водорода сравнительно сильно различаются – $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$, $M(\text{HDO}) = 19$, $M(\text{HTO}) = 20$.

Если $P_{0A} > P_{0B}$, то знаменатель уравнения (37) будет меньше единицы ($N_A + N_B = 1$), поэтому $N'_A > N_A$, т.е. пар обогащен компонентом А. Аналогично, если $P_{0B} > P_{0A}$, то знаменатель уравнения (37) будет больше единицы, и пар будет обогащен компонентом В.

Итак, мы получили I закон Коновалова в его простейшей формулировке – пар обогащен более летучим компонентом. Точная формулировка этого закона, которая справедлива для любых систем, в том числе с азеотропом (задача 8), дается следующим образом: пар обогащен тем компонентом, добавление которого к раствору повышает общее давление насыщенного пара (или соответственно снижает температуру кипения раствора).

На рисунке 3 показана диаграмма $P - N$ ($T = \text{const}$) для идеальной двухкомпонентной системы с обоими летучими компонентами. Здесь линия 1 дает зависимость давления насыщенного пара от состава раствора, линия 2 – от состава пара. При давлениях, превышающих давление насыщенного пара раствора, в системе остается только одна фаза – жидкая (выше линии 1). При давлениях ниже линии 2 в системе имеется только одна фаза – ненасыщенный пар. Между этими линиями располагается гетерогенная область, в которой находятся в равновесии 2 фазы – жидкий раствор и насыщенный пар. Состав этих фаз находится путем проведения ноды – линии, которая соединяет точки

на диаграмме, показывающие составы сосуществующих фаз. Поскольку обе фазы находятся при одинаковом давлении, нода на рисунке 3 проводится параллельно оси составов.

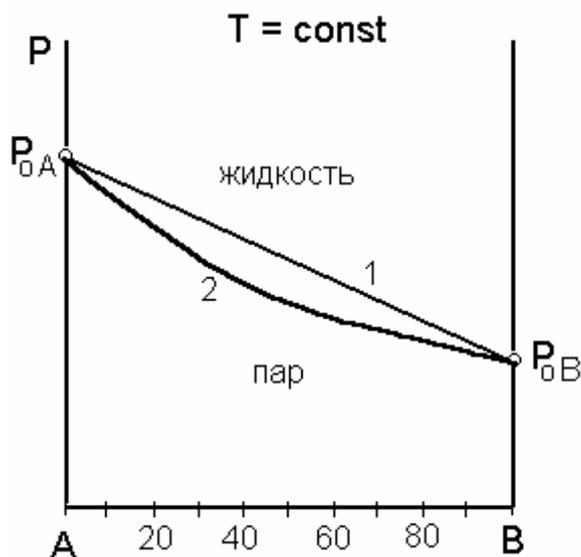


Рисунок 3 – Диаграмма состояния $P - N$ (идеальная система)

Для диаграммы на рис.3 правило фаз Гиббса ($f = K - \Phi + 2$) должно быть записано в виде $f = K - \Phi + 1$, т.к. $T = \text{const}$. Поэтому в однофазных областях число степеней свободы равно $f = 2 - 1 + 1 = 2$ (можно произвольно изменять и состав единственной фазы N , и давление P). В гетерогенной области система моновариантна ($f = 1$), можно произвольно изменять лишь один параметр – или давление, или состав жидкой фазы, или состав пара. Тогда два других параметра строго определены и находятся по рисунку 4.

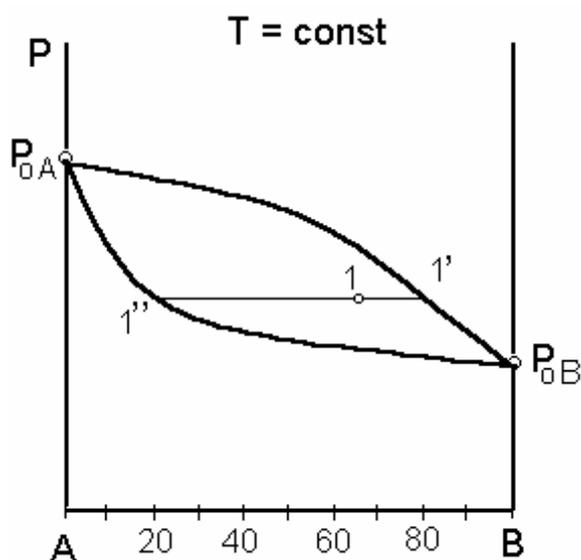


Рисунок 4 – Диаграмма состояния $P - N$ (реальная система)

Для реальных систем (рисунок 4) на диаграмме состояния обе линии оказываются криволинейными. На этой диаграмме показана нода, проведенная через точку 1, характеризующую состав системы (она называется фигуративной точкой). Состав равновесных фаз дается точками 1' (раствор) и 1'' (насыщенный пар). В соответствии с правилом рычага (38), в точке 1 количество вещества в фазе 1' больше, чем в фазе 1''.

На диаграмме состояния состав может выражаться как в молярных процентах (рисунок 4) или долях, так и в массовых (весовых) процентах или долях (ω). Диаграммы первого типа бывают более удобными для теоретического рассмотрения, а в случае диаграмм плавкости – для определения состава образующихся соединений. Диаграммы второго типа удобнее для практического использования. В последнем случае правило рычага записывается следующим образом (в предположении, что по оси составов – ω):

$$m(1') \cdot l(1' - 1) = m(1'') \cdot l(1 - 1''). \quad (38)$$

Длина плеча l может измеряться как в процентах по оси составов, так и в любых линейных единицах.

Если фигуративная точка перемещается по ноде (рисунок 4) влево или вправо, то число степеней свободы необходимо рассчитывать по формуле $f = 2 - 2 + 0 = 0$, т.к. при этом добавляется условие $P = \text{const}$. Поэтому в этих условиях система будет условно нонвариантной, и состав сосуществующих фаз будет оставаться постоянным, а будет изменяться только их масса. При движении влево будет возрастать масса пара и уменьшаться масса раствора, а при движении вправо – наоборот.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар могут быть также представлены в координатах $T - N$ ($T - \omega$) (рисунок 5). Они называются диаграммами кипения (задача 8). В случае диаграмм жидкость – твердые фазы это – диаграммы плавкости.

На рисунке 5 показано изменение состава жидкости и пара при нагревании системы, состав которой дается фигуративной точкой 1. Здесь T_{0A} и T_{0B} – температуры кипения чистых компонентов. На диаграмме не показано, но подразумевается, что $P = \text{const}$.

Мы видим, что пар обогащен более летучим компонентом А ($T_{0A} < T_{0B}$). При переходе фигуративной точки из положения 1 в положение 2 и 3 происходит последовательное увеличение массы пара и уменьшение массы

раствора, в точке 3 исчезает последняя (бесконечно малая) капля раствора состава 3', и система становится гомогенной (пар).

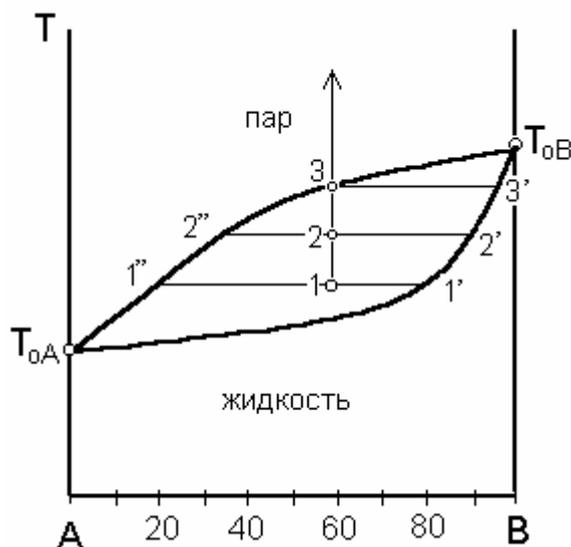


Рисунок 5 – Диаграмма кипения $T - \omega$ (масс. % B)

При снижении температуры мы пересечем линию жидкости, и в этой точке система переходит в жидкое состояние, остается последний, бесконечно малый пузырек пара (его состав находится на верхней линии пара). При нагревании жидкости такого состава в этой точке, наоборот, появляется первый пузырек пара, т.е. таким путем мы определяем начало кипения раствора при заданном давлении.

С практической точки зрения важно, что вещества, образующие такие диаграммы, могут быть, в принципе, полностью разделены на чистые компоненты путем многократной перегонки (ректификации). Иное дело – диаграммы кипения двухкомпонентных систем с азеотропом, которые рассматриваются в следующей задаче.

Задача 8

Постройте диаграмму состояния жидкость – пар по данным, представленным в таблице 16 (масс. % A).

- 1) Какова температура начала кипения раствора для заданной концентрации компонента B (масс.% B)? Каков состав первых порций пара? При какой температуре исчезает последняя капля раствора и каков ее состав?
- 2) Сколько (m , кг) и какого компонента может быть получено в результате полной разгонки заданной массы (m , кг) этого раствора?
- 3) Сколько (m , кг) и какого компонента должно быть добавлено к этому же раствору для получения азеотропной смеси?
- 4) Определите число степеней свободы системы для состава, соответствующего азеотропу, и поясните особенности этого расчета.

Таблица 16 – Условия задачи 8

№	Температура (t , °C) и состав жидкости и пара (масс. % А)									Масс. % В	m , кг
	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар		
1	310	100	100	370	44	62	375	25	12	10,4	2,2
	330	79	91	380	36	47	365	13	3		
	350	61	79	384	33	33	360	0	0		
2	467	100	100	420	65	50	435	19	38	22,5	2,3
	450	93	79	413	45	45	455	9	30		
	435	83	62	420	30	43	495	0	0		
3	350	100	100	380	55	70	370	47	22	34,6	2,4
	360	73	94	383	54	54	355	30	10		
	370	61	85	380	52	38	340	0	0		
4	400	100	100	375	72	72	435	17	40	46,7	2,5
	390	94	85	390	44	65	460	7	23		
	385	90	80	405	33	58	482	0	0		
5	450	100	100	460	68	50	400	32	6	58,8	2,6
	465	73	88	445	62	34	384	10	1		
	471	71	71	415	45	14	380	0	0		
6	360	100	100	384	67	67	350	39	21	70,9	2,7
	365	87	97	380	64	53	330	21	9		
	375	75	88	370	56	38	310	0	0		
7	495	100	100	420	70	57	435	17	38	83,0	2,8
	455	91	70	413	55	55	450	7	21		
	435	81	62	420	35	50	467	0	0		
8	340	100	100	380	48	62	370	39	15	10,4	2,9
	355	70	90	383	46	46	360	27	6		
	370	53	78	380	45	30	350	0	0		
9	482	100	100	405	67	42	385	10	20	22,5	3,0
	460	93	77	390	56	35	390	6	15		
	435	83	60	375	28	28	400	0	0		
10	380	100	100	415	55	86	471	29	29	34,6	3,1
	384	90	99	445	38	66	465	27	12		
	400	68	94	460	32	50	450	0	0		
11	310	100	100	365	48	67	380	30	20	46,7	3,2
	325	83	93	375	40	55	370	19	7		
	345	65	82	384	33	33	360	0	0		
12	467	100	100	430	77	58	460	7	28	58,8	3,3
	455	95	85	413	45	45	475	3	18		
	440	86	67	440	16	36	495	0	0		

Продолжение таблицы 16

№	Температура (t , °С) и состав жидкости и пара (масс. % А)									Масс. % В	m , кг
	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар		
13	350	100	100	383	54	54	350	23	6	70,9	3,4
	365	73	90	375	50	29	345	13	3		
	375	57	79	365	43	17	340	0	0		
14	400	100	100	375	72	72	425	22	46	83,0	3,5
	395	98	91	385	49	68	450	10	30		
	380	83	75	400	36	61	482	0	0		
15	450	100	100	471	71	71	410	41	11	10,4	3,6
	460	79	93	465	70	56	390	20	2		
	468	72	83	440	60	30	380	0	0		
16	360	100	100	384	67	67	345	35	18	22,5	3,7
	370	81	93	375	60	45	325	17	7		
	380	70	80	365	52	33	310	0	0		
17	495	100	100	440	84	64	440	14	33	34,6	3,8
	475	97	82	413	55	55	455	5	15		
	460	93	72	430	23	42	467	0	0		
18	340	100	100	365	57	83	375	43	21	46,7	3,9
	345	87	97	375	50	71	365	27	10		
	350	77	94	383	46	46	350	0	0		
19	482	100	100	400	64	39	380	17	25	58,8	4,0
	450	90	70	385	51	32	395	2	9		
	425	78	54	375	28	28	400	0	0		
20	380	100	100	440	40	70	468	28	17	66,9	4,1
	390	80	98	465	30	44	460	21	7		
	410	59	89	471	29	29	450	0	0		
21	316	100	100	376	44	62	381	25	12	83,0	4,2
	336	79	91	386	36	47	371	13	3		
	356	61	79	390	33	33	366	0	0		
22	473	100	100	426	65	50	441	19	38	10,4	4,3
	456	93	79	419	45	45	461	9	30		
	441	83	62	426	30	43	501	0	0		
23	356	100	100	386	55	70	376	47	22	22,5	4,4
	366	73	94	389	54	54	361	30	10		
	376	61	85	386	52	38	346	0	0		
24	406	100	100	381	72	72	441	17	40	34,6	4,5
	396	94	85	396	44	65	466	7	23		
	391	90	80	411	33	58	488	0	0		

Продолжение таблицы 16

№	Температура (t , °C) и состав жидкости и пара (масс. % А)									Масс. % В	m , кг
	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар		
25	456	100	100	466	68	50	406	32	6	46,7	4,6
	471	73	88	451	62	34	390	10	1		
	477	71	71	421	45	14	386	0	0		
26	366	100	100	390	67	67	356	39	21	58,8	4,7
	371	87	97	386	64	53	336	21	9		
	381	75	88	376	56	38	316	0	0		
27	501	100	100	426	70	57	441	17	38	70,9	4,8
	461	91	70	419	55	55	456	7	21		
	441	81	62	426	35	50	473	0	0		
28	346	100	100	386	48	62	376	39	15	83,0	4,9
	361	70	90	389	46	46	366	27	6		
	376	53	78	386	45	38	356	0	0		
29	488	100	100	411	67	42	391	10	20	10,4	5,0
	466	93	77	396	56	35	396	6	15		
	441	83	60	381	28	28	406	0	0		
30	386	100	100	421	55	86	477	29	29	22,5	5,1
	390	90	99	451	38	66	471	27	12		
	406	68	94	466	32	50	456	0	0		
31	316	100	100	371	48	67	386	30	20	34,6	5,2
	331	83	93	381	40	55	376	19	7		
	351	65	82	390	33	33	366	0	0		
32	473	100	100	436	77	58	466	7	28	46,7	5,3
	461	95	85	419	45	45	481	3	18		
	446	86	67	446	16	36	501	0	0		
33	356	100	100	389	54	54	356	23	6	58,8	5,4
	371	73	90	381	50	29	351	13	3		
	381	57	79	371	43	17	346	0	0		
34	406	100	100	381	72	72	431	22	46	70,9	5,5
	401	98	91	391	49	68	456	10	30		
	386	83	75	406	36	61	488	0	0		
35	456	100	100	477	71	71	416	41	11	83,0	5,6
	466	79	93	471	70	56	396	20	2		
	474	72	83	446	60	30	386	0	0		
36	366	100	100	390	67	67	351	35	18	10,4	5,7
	376	81	93	381	60	45	331	17	7		
	386	70	80	371	52	33	316	0	0		

Продолжение таблицы 16

№	Температура (t , °С) и состав жидкости и пара (масс. % А)									Масс. % В	m , кг
	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар		
37	501	100	100	446	84	64	446	14	33	22,5	5,8
	481	97	82	419	55	55	461	5	15		
	466	93	72	436	23	42	473	0	0		
38	346	100	100	371	57	83	381	43	21	34,6	5,9
	351	87	97	381	50	71	371	27	10		
	356	77	94	389	46	46	356	0	0		
39	488	100	100	406	64	39	386	17	25	46,7	6,0
	456	90	70	391	51	32	401	2	9		
	431	78	54	381	28	28	406	0	0		
40	386	100	100	446	40	70	474	28	17	58,8	6,1
	396	80	98	471	30	44	466	21	7		
	416	59	89	477	29	29	456	0	0		
41	322	100	100	382	44	62	387	25	12	70,9	6,2
	342	79	91	392	36	47	377	13	3		
	362	61	79	396	33	33	372	0	0		
42	479	100	100	432	65	50	447	19	38	83,0	6,3
	462	93	79	425	45	45	467	9	30		
	447	83	62	432	30	43	507	0	0		
43	362	100	100	392	55	70	382	47	22	10,4	6,4
	372	73	94	395	54	54	367	30	10		
	382	61	85	392	52	38	352	0	0		
44	412	100	100	387	72	72	447	17	40	22,5	6,5
	402	94	85	402	44	65	472	7	23		
	397	90	80	417	33	58	494	0	0		
45	462	100	100	472	68	50	412	32	6	34,6	6,6
	477	73	88	457	62	34	396	10	1		
	483	71	71	427	45	14	392	0	0		
46	372	100	100	396	67	67	362	39	21	46,7	6,7
	377	87	97	392	64	53	342	21	9		
	387	75	88	382	56	38	322	0	0		
47	507	100	100	432	70	57	447	17	38	58,8	6,8
	467	91	71	425	55	55	462	7	21		
	447	81	62	432	35	50	479	0	0		
48	352	100	100	392	48	62	382	39	15	70,9	6,9
	367	70	90	395	46	46	372	27	6		
	382	53	78	392	45	30	362	0	0		

Продолжение таблицы 16

№	Температура (t , °С) и состав жидкости и пара (масс. % А)									Масс. % В	m , кг
	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар	t	Жидк.	Пар		
49	494	100	100	417	67	42	397	10	20	83,0	7,0
	472	93	77	402	56	35	402	6	15		
	447	83	60	387	28	28	412	0	0		
50	392	100	100	427	55	86	483	29	29	10,4	7,1
	396	90	99	457	38	66	477	27	12		
	412	68	94	472	32	50	462	0	0		
51	322	100	100	377	48	67	392	30	20	22,5	7,2
	337	83	93	387	40	55	382	19	7		
	357	65	82	396	33	33	372	0	0		
52	479	100	100	442	77	58	472	7	28	34,6	7,3
	467	95	85	425	45	45	487	3	18		
	452	86	67	452	16	36	507	0	0		
53	362	100	100	395	54	54	362	23	6	46,7	7,4
	377	73	90	387	50	29	357	13	3		
	387	57	79	377	43	17	352	0	0		
54	412	100	100	387	72	72	437	22	46	58,8	7,5
	407	98	91	397	49	68	462	10	30		
	392	83	75	412	36	61	494	0	0		
55	462	100	100	483	71	71	422	41	11	70,9	7,6
	472	79	93	477	70	56	402	20	2		
	480	72	83	452	60	30	392	0	0		
56	372	100	100	396	67	67	357	35	18	83,0	7,7
	382	81	93	387	60	45	337	17	7		
	392	70	80	377	52	33	322	0	0		
57	507	100	100	452	84	64	452	14	33	10,4	7,8
	487	97	82	425	55	55	467	5	15		
	472	93	72	442	23	42	479	0	0		
58	352	100	100	377	57	83	387	43	21	22,5	7,9
	357	87	97	387	50	71	377	27	10		
	362	77	94	395	46	46	362	0	0		
59	494	100	100	412	64	39	392	17	25	34,6	8,0
	462	90	70	397	51	32	407	2	9		
	437	78	54	387	28	28	412	0	0		
60	392	100	100	452	40	70	480	28	17	46,7	8,1
	402	80	98	477	30	44	472	21	7		
	422	59	89	483	29	29	462	0	0		

Таблица 17 – Ответы к задаче 8

№	2) А (В) кг	3) А (В) кг	№	2) А (В) кг	3) А (В) кг	№	2) А (В) кг	3) А (В) кг
1	(А) 1,86	(В) 3,77	9	(А) 2,06	(В) 5,30	17	(А) 0,88	(В) 0,71
2	(А) 1,36	(В) 1,66	10	(А) 1,59	(В) 3,89	18	(А) 0,53	(В) 0,61
3	(А) 0,59	(В) 0,51	11	(А) 0,97	(В) 1,96	19	(А) 0,73	(В) 1,88
4	(В) 0,64	(А) 1,66	12	(В) 0,27	(А) 0,22	20	(А) 0,24	(В) 0,58
5	(В) 1,09	(А) 2,67	13	(В) 1,56	(А) 1,84	21	(В) 2,03	(А) 1,00
6	(В) 1,52	(А) 3,10	14	(В) 2,67	(А) 6,87	22	(А) 3,49	(В) 4,26
7	(В) 1,93	(А) 2,36	15	(А) 2,31	(В) 0,94	23	(А) 2,25	(В) 1,91
8	(А) 2,34	(В) 2,74	16	(А) 1,18	(В) 0,57	24	(В) 0,41	(А) 1,06

На рисунке 6 показан общий вид диаграммы кипения с азеотропом ($P = \text{const}$, поэтому правило фаз записывается в виде $f = K - \Phi + 1$). На таких диаграммах наблюдается максимум или минимум температуры кипения (T – состав) или давления насыщенного пара (P – состав).

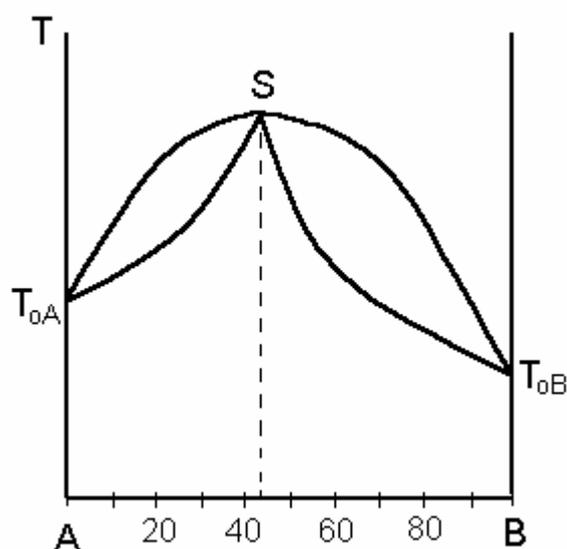


Рисунок 6 – Диаграмма кипения с азеотропом

В соответствии со II законом Коновалова, в точке экстремума общего давления насыщенного пара или температуры кипения раствора состав жидкости и пара одинаков; такой раствор называется азеотропом (нераздельно кипящей смесью). При определении числа степеней свободы в точке S ($f = K - \Phi + 1$) необходимо учесть появление в этой точке дополнительного уравнения связи – II закона Коновалова. Поэтому число компонентов, которое определяется как число веществ минус число уравнений связи, уменьшается на единицу ($K = 1$) и $f = 1 - 2 + 1 = 0$. Поэтому азеотроп кипит при строго постоянной температуре, и в этом отношении он ведет себя как чистый

компонент или химическое соединение. Однако, в отличие от химического соединения, состав азеотропа зависит от давления.

Как уже отмечалось при решении задачи 7, растворы веществ, образующих простейшие диаграммы кипения (рисунок 5), могут быть разделены путем многократной перегонки (ректификации) на чистые компоненты А и В. Для диаграмм с азеотропом положение иное. Азеотроп как бы делит диаграмму кипения на две простейшие. Растворы, находящиеся на диаграмме 6 в области составов А – S, могут быть разделены на чистый компонент А и азеотроп S. Растворы, имеющие состав в области S – В, могут быть разделены на чистый компонент В и азеотроп. Для таких систем выделение обоих чистых компонентов из раствора путем ректификации возможно лишь за счет использования более сложных схем разделения, основанных на изменении состава азеотропа при изменении давления.

К такого рода системам относится, например, система этанол – вода. В результате промышленной ректификации получают азеотроп, содержащий около 95 % этанола. Безводный этанол, используемый, например, в качестве добавки к топливу для двигателей внутреннего сгорания, получают в промышленных условиях путем добавления к системе этанол – вода третьего компонента (бензола или других углеводородов), тогда вода полностью удаляется при отгонке тройного азеотропа. В лаборатории безводный этанол обычно получают обезвоживанием ректификата химическими осушителями.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
(задачи 1 – 5)	4
3 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВ.	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ	
(задача 6)	23
2 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ	
(задачи 7, 8)	31

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания и контрольные задания
для студентов технологических специальностей заочной формы обучения
Часть 1

Авторы:

Поляченко Олег Георгиевич

Дудкина Елена Николаевна

Поляченко Лидия Дмитриевна

Редактор *А. А. Щербакова*
Технический редактор *М. О. Хлыстова*

Подписано в печать 18.11.2010. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Ризография. Усл. печ.л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,75.
Тираж 263 экз. Заказ 152.

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
ЛИ № 02330/013913 от 08.02.2007.
Пр-т Шмидта, 3. 212027. Могилев.

Отпечатано в УО «Могилевский государственный университет продовольствия».
Пр-т Шмидта, 3. 212027. Могилев.