



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»,
19.03.01 «Биотехнология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2025

УДК 544.35(075.8)

ББК 35.115я73

О-62

А в т о р ы:

Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова,
Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева

Под общей редакцией В. Ф. Маркова

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра химии и процессов горения
Уральского института Государственной противопожарной службы
МЧС России

(начальник кафедры кандидат химических наук, доцент
подполковник внутренней службы А. В. Кокшаров);

В. Б. Барановская, доктор химических наук, доцент
(Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН)

О-62 Определение коэффициентов активности : учеб. пособие /
Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева ; под общ. ред. В. Ф. Маркова ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2025. — 110 с. : ил. — Библиогр.: с. 103–104. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3955-6. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3955-6

В учебном пособии рассмотрены методы экспериментального определения коэффициентов активности в газовых и конденсированных средах, даны задания для самоконтроля и информация справочного характера.

Рекомендуется студентам, обучающимся по программе бакалавриата, для самостоятельной работы при изучении дисциплин «Физическая химия» и «Неравновесные явления в сложных химических процессах».

УДК 544.35(075.8)

ББК 35.115я73

ISBN 978-5-7996-3955-6

© Уральский федеральный университет, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. Определение фугитивности и коэффициентов фугитивности.....	6
1.1. Уравнение состояния идеального газа и его использование.....	7
1.2. Уравнение состояние реального газа.....	10
1.2.1. Силы межмолекулярного взаимодействия.....	10
1.2.2. Коэффициент сжимаемости.....	11
1.2.3. Вириальное уравнение состояния реального газа.....	12
1.2.4. Изотермы реальных газов.....	14
1.2.5. Интерполяционные уравнения состояния реального газа.....	16
1.2.6. Принцип соответственных состояний.....	19
1.3. Описание свойств реального газа с помощью уравнений идеального газа.....	21
1.3.1. Зависимость давления газа от объема при постоянной температуре.....	22
1.3.2. Расчет фугитивности по объемной поправке реального газа.....	24
Задания для самоконтроля.....	29
1.3.3. Расчет фугитивности через фактор сжимаемости.....	32
Задания для самоконтроля.....	34
1.3.4. Расчет фугитивности с применением уравнения состояния.....	35
Задания для самоконтроля.....	36
1.3.5. Расчет фугитивности по коэффициенту фугитивности.....	36
Задания для самоконтроля.....	39
1.4. Расчет равновесного состава газовой смеси с протекающей в ней химической реакцией при высоких давлениях.....	40
Задания для самоконтроля.....	45
2. Определение коэффициентов активности.....	47
2.1. Общие сведения.....	47

2.2. Определение коэффициентов активности в растворах неэлектролитов.....	49
2.2.1. Общие сведения.....	49
2.2.2. Вычисление активности по закону распределения Нернста.....	51
Задания для самоконтроля.....	56
2.2.3. Определение коэффициентов активности по парциальному давлению насыщенного пара.....	56
Задания для самоконтроля.....	60
2.2.4. Определение активности по уравнению Гиббса — Дюгема.....	63
Задания для самоконтроля.....	68
2.2.5. Определение коэффициентов активности по фазовым диаграммам.....	69
2.2.6. Расчет активности вещества в растворе по понижению температуры кристаллизации раствора.....	71
Задания для самоконтроля.....	77
2.3. Определение коэффициентов активности в растворах электролитов.....	78
2.3.1. Понятие о средних ионных коэффициентах активности.....	78
Задания для самоконтроля.....	92
2.3.2. Экспериментальное определение средних ионных коэффициентов активности.....	93
Задания для самоконтроля.....	97
Выводы	101
Библиографические ссылки	102
Информационные ресурсы, рекомендуемые к изучению	103
<i>Приложение 1.</i> Постоянные Ван-дер-Ваальса и критические постоянные газов.....	105
<i>Приложение 2.</i> Величины коэффициентов фугитивности в зависимости от приведенного давления π при значениях приведенной температуры $\tau = 1 \div 3,5$	106
<i>Приложение 3.</i> Величины коэффициентов фугитивности в зависимости от приведенного давления π при значениях приведенной температуры $\tau = 3,5 \div 35$	107
<i>Приложение 4.</i> Стандартные электродные потенциалы при температуре 298 К.....	108

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов, обучающихся по программе бакалавриата технологических специальностей.

В учебном пособии описываются методы определения активностей и коэффициентов активностей. Этот материал изучается в разное время: часть теоретического материала рассматривается в рамках дисциплины «Физическая химия», а другая часть — при изучении дисциплины «Неравновесные явления в сложных химических процессах». Поэтому актуальность и полезность данного учебного пособия очевидны.

Пособие состоит из двух глав. Первая глава посвящена анализу методов определения активности и коэффициентов активности в газовых средах, во второй главе рассмотрено определение коэффициентов активности в конденсированных средах. После объяснения теоретического материала даются задания для самоконтроля. Количество заданий варьируется от 2 до 12, что позволяет некоторые из них (по решению преподавателя) использовать на контрольных работах по определению коэффициентов активности или включить в домашние задания.

Самостоятельная работа с данным пособием предполагает последовательное ознакомление с теоретическим материалом и закрепление полученных знаний при практическом выполнении одного из заданий по определению коэффициентов активности.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУГИТИВНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ ФУГИТИВНОСТИ

Реальные системы любого агрегатного состояния обычно отличаются от идеальных систем такого же состава и агрегатного состояния. Общепринятое название функции, которой заменяют парциальное давление, или мольную долю, или мольно-объемную концентрацию и т. д. в термодинамических уравнениях и получают возможность математического описания реальных систем, — активность. Коэффициент, связывающий активность с заменяемой величиной, называется коэффициентом активности. Исторически сложилось, что для газов чаще употребляются понятия «фугитивность (летучесть)» и «коэффициенты фугитивности (летучести)». Эти характеристики входят в концепцию активности и коэффициентов активности, но их применяют исключительно для газообразных веществ.

Различия свойств идеальных и реальных газов связаны с наличием межмолекулярных взаимодействий в реальных газах. Законы идеальных газов подходят для описания поведения таких газов, как водород, азот, кислород, окись углерода, инертные газы. Повышение давления в этих газах до 10 атм приводит к небольшому отклонению от значений, вычисляемых по уравнению состояния идеального газа. Но для таких газов, как CO_2 , SO_2 , Cl_2 , CHCl_3 , отклонения от ожидаемых по закону идеальных газов величин уже составляют 2–3 % [1, с. 48].

1.1. Уравнение состояния идеального газа и его использование

Совокупность физических свойств вещества характеризует его состояние в данных условиях. Так, например, если для газа вида k известны такие параметры, как давление p , объем V , число молей n_k и температура T , то можно считать, что мы знаем состояние этого газа. Эмпирически доказано, что состояние будет четко определено, если известны даже не четыре вышеперечисленных параметра, а три из них, так как неизвестный четвертый параметр можно будет найти из уравнения состояния. Уравнение состояния — это уравнение, связывающее все четыре параметра. Если эту зависимость представить в виде общего уравнения, то получим для газа вида k следующее соотношение: $p = f(V, T, n_k)$.

Единственным на данный момент доказанным уравнением состояния какой-либо системы, или уравнением состояния идеального газа, является знаменитое уравнение Клапейрона — Менделеева, которое имеет вид:

$$pV = nRT, \quad (1.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Величина и размерность этой постоянной зависят от того, в каких единицах выражаются остальные физические свойства рассматриваемого газа. Так, если давление выражается в атмосферах, а объем — в литрах, то величина универсальной газовой постоянной равна: $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Если давление выражается в паскалях, а объем — в кубических метрах, то $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Использование уравнения (1.1) привело к возможности строгого математического выражения различных свойств идеального газа. Это не входит в сферу рассмотрения данного учебного пособия, но все-таки имеет смысл кратко привести самые важные соотношения, полученные в химической термодинамике при использовании уравнения состояния идеального газа, т. е. уравнения (1.1).

Зависимость химического потенциала чистого идеального газа вида k от температуры и давления можно представить уравнением

$$\mu_k^{\text{мл}}(p, T) = \mu_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}, \quad (1.2)$$

где $\mu_k^{\text{мл}}(p, T)$ — химический потенциал чистого идеального газа вида k , зависящий от давления и температуры; $\mu_k^{\text{x}}(T)$ — стандартный химический потенциал чистого идеального газа вида k , этот потенциал зависит только от температуры; $[p]$ — размерность давления.

Уравнение (1.2) можно записать следующим образом:

$$g_k^{\text{мл}}(p, T) = g_k^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}, \quad (1.3)$$

потому что химический потенциал вещества k и мольная величина энергии Гиббса вещества k будут совпадать.

Используя свойство характеристичности этих двух функций при переменных давлении и температуре, нетрудно получить и уравнения всех остальных свойств идеального чистого газа вида k .

$$s^{\text{мл}} = s^{\text{x}} - R \ln \frac{p}{[p]};$$

$$h^{\text{мл}} = \mu^{\text{x}} - T(-s^{\text{x}});$$

$$v = v^{\text{x}} + RT \frac{1}{p};$$

$$u = h^{\text{x}} - pv^{\text{x}} - RT = u^{\text{x}} - RT.$$

Уравнения свойств идеального газа были получены с использованием выражений (1.2) и (1.3). Эти важные, можно сказать, основополагающие выражения, в свою очередь, были получены из частной производной энергии Гиббса по давлению в условиях постоянства температуры и числа молей вещества в газовой фазе.

Известно, что эта производная равна:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_k} = V. \quad (1.4)$$

Разделив переменные в уравнении (1.4) и подставив вместо объема его выражение из уравнения состояния идеального газа, получим:

$$dG = \frac{n_k RT}{p} dp,$$

и затем после интегрирования уравнение будет иметь вид:

$$G(p_2) - G(p_1) = n_k RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (1.5)$$

Приняв давление p_1 за стандартное, далее имеем:

$$G(p_2) = G^{\text{ст}} + n_k RT \ln \frac{p_2}{p^{\text{ст}}}. \quad (1.6)$$

Логично выбрать в качестве стандартного давление, равное единице, тогда в общем виде в мольных величинах получим:

$$g^{\text{ид}}(p, T) = g^{\text{x}}(T) + RT \ln \frac{p}{[p]}, \quad (1.7)$$

где $g^{\text{ид}}(p, T)$ — мольная энергия Гиббса чистого идеального газа вида k , зависящая от давления и температуры; $g^{\text{x}}(T)$ — стандартная мольная энергия Гиббса чистого идеального газа вида k при выбранном давлении.

Получается, что если располагать уравнением состояния системы, то можно математически описать состояние этой системы. Но тут возникают определенные трудности, связанные с тем, что наука пока не располагает такими простыми и лаконичными уравнениями состояния для иных систем, кроме идеального газа.

1.2. Уравнение состояние реального газа

1.2.1. Силы межмолекулярного взаимодействия

Очевидно, что реальные газы по своим свойствам не всегда могут быть описаны уравнением состояния идеального газа (1.1).

При больших значениях давлений, а также при низких температурах пользоваться уравнением Клапейрона — Менделеева для описания состояния реального газа нельзя, так как будет наблюдаться слишком большое отклонение значений, вычисленных по уравнению (1.1), от реальных опытных величин. Причиной этого является то, что в указанных условиях в реальных газах нужно учитывать силы межмолекулярного взаимодействия. Так, если реальный газ находится под большим давлением, т. е. когда много частиц занимает малый объем, нельзя пренебрегать силами отталкивания, существующими между молекулами на малом расстоянии между ними. Кроме сил отталкивания, как известно, существуют силы притяжения. Эти силы нужно учитывать, когда молекулы находятся довольно близко друг к другу, но не в непосредственном контакте. Получается, что при изменении давления в системе мы имеем сложную картину взаимодействия молекул между собой. Но силы межмолекулярного взаимодействия необходимо учитывать и при обычном давлении (не очень высоком), но при низкой температуре. Это связано с тем, что при пониженной температуре будет замедляться скорость движения молекул, и тогда молекулы будут довольно долго находиться рядом друг с другом.

Принято считать, что если газ находится при низком давлении (т. е. имеет большой объем), то молекулы газа располагаются достаточно далеко друг от друга. В этом случае силами взаимодействия между молекулами можно пренебречь, и тогда реальный газ будет близок по свойствам к идеальному.

Характерной особенностью теоретического описания этого материала в различных учебных пособиях является то, что в примерах обычно используются внесистемные единицы: вместо кубических метров используются литры, а чаще даже миллилитры. Для измерения давления вместо паскалей применяются атмосферры. В этой главе

учебного пособия мы тоже используем подобные единицы, потому что вся справочная литература по этим вопросам опирается на них.

1.2.2. Коэффициент сжимаемости

Говоря о реальных газах, принято использовать такое понятие, как «коэффициент сжимаемости» (иногда — «фактор сжимаемости»). Этот показатель обозначается Z , и он равен частному от деления мольного объема реального газа (v) на мольный объем идеального газа ($v^{\text{ид}}$) при прочих равных условиях рассмотрения состояния газов:

$$Z = \frac{v}{v^{\text{ид}}}. \quad (1.8)$$

Учитывая силы межмолекулярного взаимодействия, можно предсказать величину этого коэффициента. Понятно, что для реального газа, в котором можно не учитывать силы межмолекулярного взаимодействия, мольный объем будет соответствовать мольному объему идеального газа, т. е. $Z = 1$. Если давление газа можно характеризовать как среднее (не очень высокое и не очень низкое), то среднее межмолекулярное расстояние будет порядка нескольких диаметров молекул. Можно ожидать, что в этом случае силы притяжения между молекулами будут больше, чем силы отталкивания. Следовательно, коэффициент сжимаемости будет меньше единицы, $Z < 1$, т. е. мольный объем реального газа при таких умеренных давлениях будет меньше мольного объема идеального газа. Силы взаимодействия тут помогают сближению молекул.

Если давление высокое, то молекулы находятся очень близко друг к другу и из двух рассмотренных сил наибольшее значение имеют силы отталкивания, которые не дают молекулам сближаться. Реальный газ окажется менее сжимаемым, чем идеальный, и коэффициент сжимаемости будет больше единицы, $Z > 1$. Примерные зависимости фактора сжимаемости от давления для разных газов приведены на рис. 1.1.

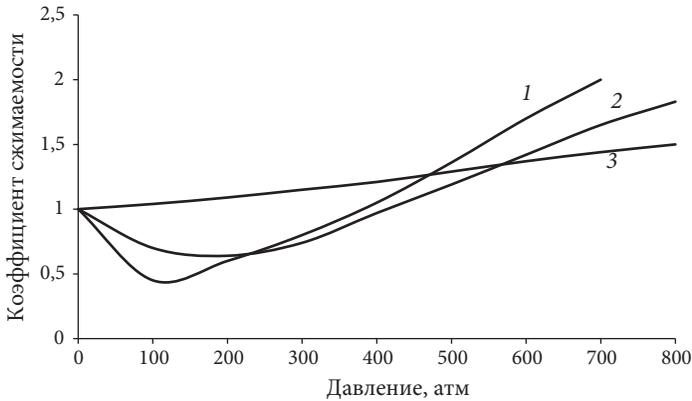


Рис. 1.1. Зависимость коэффициента сжимаемости от давления:
1 — водород; 2 — метан; 3 — этилен

Расположение линий на рис. 1.1 позволяет сделать выводы:

- реальный газ существенным образом отличается от идеального газа;
- в газах разной природы наблюдается различный баланс сил притяжения и отталкивания при увеличении давления.

1.2.3. Вириальное уравнение состояния реального газа

Экспериментально доказано, что при высоких температурах полученная зависимость давления от мольного объема углекислого газа совпадает с той, что вычислена по уравнению состояния идеального газа (рис. 1.2, линия 1).

Полученное совпадение экспериментальной изотермы реального газа с изотермой, вычисленной по уравнению состояния идеального газа, приводит к мысли, что само выражение уравнения состояния идеального газа (1.1) является лишь первым членом степенного разложения переменной p , т. е. справедливо соотношение

$$pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right). \quad (1.9)$$

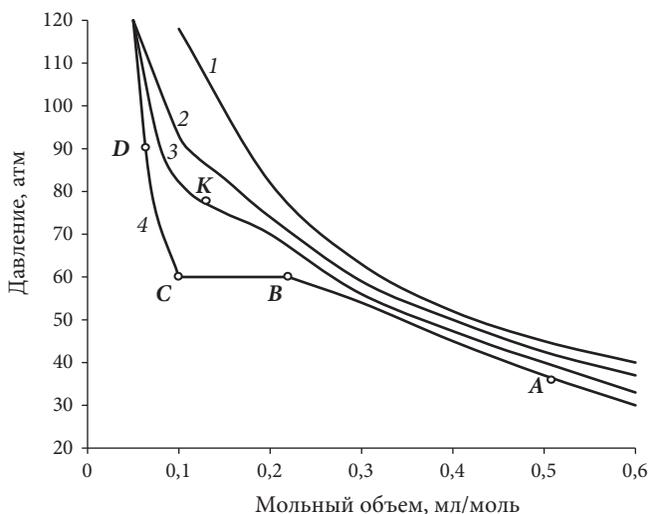


Рис. 1.2. Экспериментальные изотермы углекислого газа. Температура опытов: 1 — 323 К; 2 — 313 К; 3 — 304 К; 4 — 292 К; A, B, C, D, K — некоторые характерные точки

Это соотношение называется *вириальным* уравнением состояния, а коэффициенты B и C называются соответственно вторым и третьим (и т. д.) вириальными коэффициентами. Эти коэффициенты зависят от температуры, причем принято, что первый вириальный коэффициент равен 1.

Авторы учебного пособия [2] утверждают, что это уравнение «...представляет собой разложение давления в ряд по степеням $1/V$, точнее по малому безразмерному параметру $N_A v_0/V$ — отношению объема одной молекулы v_0 к объему газа V/N_A , приходящемуся на одну молекулу. Первый член разложения соответствует идеальному газу. В статистической термодинамике второй, третий и последующие слагаемые отражают учет парных, тройных и т. д. молекулярных столкновений, вероятность которых быстро падает с ростом порядка столкновений, соответственно чему быстро убывают и члены ряда. Часто достаточно только второго вириального коэффициента» [Там же, с. 531].

Иногда вириальное уравнение можно записать как ряд по степеням давления:

$$pv = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots). \quad (1.10)$$

Тут коэффициенты B' , C' , ... тоже будут зависеть только от температуры.

Понятно, что то, что расположено в скобках уравнения (1.9), — это, по сути, коэффициент сжимаемости. Также очевидно, что третий вириальный коэффициент будет менее значим, чем второй. В целом можно отметить, что вириальное уравнение состояния показывает возможность учета отклонений реального газа от идеального с довольно большой точностью. Но недостатком является то, что в уравнение входит много параметров, которые нужно находить специально.

1.2.4. Изотермы реальных газов

Изображенные на рис. 1.2 зависимости показывают, что изотермы реального газа (в данном случае диоксида углерода) далеко не всегда имеют вид изотерм идеального газа: кривые 2, 3 и 4. При температуре 313 К (кривая 2) плавный ход изотермы искажается, а при температуре 304 К (кривая 3) на экспериментальной зависимости давления диоксида углерода от величины мольного объема явно видна точка перегиба. Она обозначена на рис. 1.2 буквой K и называется *критической точкой*.

Забегая вперед, следует отметить, что все параметры системы в подобных точках называются «критическими» и обозначаются следующим образом: критическое давление $p_{кр}$; критический мольный объем $v_{кр}$; критическая температура $T_{кр}$; коэффициент сжимаемости в критической точке — критический коэффициент сжимаемости $Z_{кр}$. Понятно, что такие отклонения в изотермах реальных газов можно наблюдать для газов разной природы, не только для углекислого газа. Кривая 4 на рис. 1.2 имеет особенный вид, который явно свидетельствует об определенных изменениях в состоянии

системы, представляющей собой реальный газ при температурах, равных или ниже критической температуры.

Рассмотрим подробнее, что происходит с диоксидом углерода, если его подвергнуть изотермическому сжатию: от состояния, характеризуемого точкой A с мольным объемом $v_{(A)}$, до состояния с мольным объемом системы $v_{(D)}$, т. е. двигаясь по изотерме от точки A до точки D . Такое сжатие можно осуществить, например, в цилиндре с газом, находящимся под поршнем. Начальный участок пути характеризуется тем, что при движении поршня происходит уменьшение мольного объема, а давление увеличивается. Так происходит до точки B . Но начиная от точки B при дальнейшем движении поршня цилиндра давление газа не изменяется (рис. 1.2, кривая 4), и на изотерме наблюдается горизонтальный участок BC . Реальный контроль содержимого цилиндра показывает, что уже в точке B в газовой системе начинается процесс конденсации газа и образования первых капель жидкости. При дальнейшем движении поршня жидкости образуется все больше, количество газа уменьшается, мольный объем уменьшается, но давление остается постоянным. На всем участке BC мы имеем двухфазную систему с четко выраженной границей раздела между жидкой и газообразной фазами. В точке C исчезают последние количества газа, при этом в цилиндре под поршнем остается только жидкая фаза. Естественно, для ее сжатия нужно прилагать гораздо большие усилия, чем для сжатия газа, поэтому точка D соответствует резкому увеличению давления при не слишком большом изменении мольного объема.

Если проводить эксперименты при температурах выше, чем рассмотренная для данной системы, но ниже, чем критическая, то продолжительность горизонтального участка на изотермах будет уменьшаться, и при критической температуре можно считать, что границы этого участка соединяются в одной точке. Изотерма с критической температурой может являться границей: ниже этой температуры в системе может наблюдаться равновесие между жидкостью и равновесным с ней газом, который принято называть паром, а выше критической температуры никаким повышением давления такого состояния равновесия между жидкостью и паром

достигнуть невозможно, т. е. при температуре выше критической пара в системе быть не может.

Критические параметры характерны для каждого вещества, обычно они даются в справочной литературе. В нашем пособии в прил. 1 мы приводим их для различных газов, но отдельно укажем их значения для диоксида углерода: критическое давление $p_{\text{кр}} = 72,9$ атм; критический мольный объем $v_{\text{кр}} = 94$ см³/моль; критическая температура $T_{\text{кр}} = 304$ К.

1.2.5. Интерполяционные уравнения состояния реального газа

Интерполяционные уравнения — это такие уравнения, которые правильно описывают поведение газов в области низких и области высоких давлений, т. е. в первой области (низкие давления) они должны переходить в уравнение состояния идеального газа, а во второй области они должны учитывать, что плотность газа постепенно сравнивается с плотностью жидкости и поэтому возникает ограниченная сжимаемость вещества.

В 1873 г. было предложено в качестве уравнения состояния такое уравнение:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.11)$$

которое было выведено Я. Д. Ван-дер-Ваальсом и содержит две константы — a и b (коэффициенты Ван-дер-Ваальса). Эти коэффициенты индивидуальны для каждого вещества, но они не зависят от температуры. Значения коэффициентов уравнения для некоторых газов приведены в прил. 1.

Это уравнение получено Ван-дер-Ваальсом из строгих термодинамических соотношений, но можно и без каких-либо формул объяснить его вид. Когда учитывается объем молекул, то очевидно, что движение молекул будет происходить не в объеме V , а в некоем объеме $V - nb$, где nb — тот объем, который занимают все молекулы. Переходя к мольным величинам, получим $v - b$, и в уравнении Клапейрона — Менделеева это можно учесть следующим образом:

$p = \frac{RT}{v-b}$. Чтобы учесть силы притяжения, нужно оценить концен-

трацию молекул, т. е. величину n/V . Силы притяжения будут уменьшать и силу ударов молекул о стенки сосуда, и частоту ударов о стенки. Получается, что давление будет уменьшаться за счет сил притяжения, и это уменьшение будет определяться квадратом концентрации. Учитывая все это, можно получить уравнение (1.11), в котором a — некая положительная величина, характерная для каждого газа.

Сравним величины мольных объемов углекислого газа, находящегося при температуре 500 К и давлении 100 атм, вычислив эти значения по уравнению Клапейрона — Менделеева и по уравнению Ван-дер-Ваальса.

$$v^{\text{ид}} = \frac{RT}{p} = \frac{0,082 \cdot 500}{100} = 0,410 \text{ л/моль.}$$

Чтобы найти мольный объем диоксида углерода по уравнению Ван-дер-Ваальса, выразим из (1.11) явную зависимость мольного объема от остальных параметров:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) v^2 + \left(\frac{a}{p} \right) v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (1.12)$$

Чтобы решить это кубическое уравнение относительно мольного объема, определим по справочным таблицам коэффициенты Ван-дер-Ваальса:

$$a = 3,61 \text{ атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}; \quad b = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Решение уравнения (1.12) дает значение $v = 0,366$ л/моль.

По мнению В. В. Еремина, А. Я. Борщевского, «коэффициенты a и b нужно рассматривать как подгоночные параметры, которые следует выбирать так, чтобы получить наилучшее согласие с опытом» [2, с. 533].

Следует отметить некоторые важные особенности уравнения Ван-дер-Ваальса:

1. При больших значениях молярных объемов и высоких температурах изотермы реального газа, вычисленные по уравнению Ван-дер-Ваальса, будут совпадать с изотермами идеального газа. Действительно, если температура велика, то в уравнении (1.11) можно учитывать только первое слагаемое справа, а если и молярный объем достаточно большой, то в знаменателе первого слагаемого справа можно пренебречь малой величиной b , и тогда уравнение Ван-дер-Ваальса превращается в уравнение состояния идеального газа.

2. Реально наблюдаемая критическая изотерма имеет точку перегиба как раз в критической точке. В этой точке, в соответствии с характеристиками точки перегиба любой кривой, первая и вторая производные равны нулю:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0; \quad (1.13)$$

$$\frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0. \quad (1.14)$$

Как было упомянуто ранее, все характеристики реального газа в критической точке называются критическими параметрами. Следовательно, решив уравнения (1.12) и (1.13), можно получить соотношения, связывающие критические параметры с коэффициентами уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$v_{\text{кр}} = 3b; \quad p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}.$$

Легко проверить полученные значения, вычислив критические параметры диоксида углерода:

$$v_{\text{кр}} = 3b = 3 \cdot 4,29 \cdot 10^{-2} = 0,1287 \text{ л/моль};$$

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2} = \frac{3,610}{27 \cdot (4,29 \cdot 10^{-2})^2} = 72,65 \text{ атм};$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 3,610}{27 \cdot 8,314 \cdot 4,29 \cdot 10^{-2}} = 304,06 \text{ К}.$$

Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса есть еще несколько уравнений состояния реального газа. Наиболее известные из них уравнение Бертло:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2}, \quad (1.15)$$

и уравнение Дитеричи:

$$p = \frac{RT \exp(-a/RTv)}{v-b}. \quad (1.16)$$

Как видно из этих уравнений, в них используются те же самые коэффициенты, что и в уравнении Ван-дер-Ваальса.

1.2.6. Принцип соответственных состояний

Рассмотрим, как можно получить некую относительную шкалу для характеристики многих объектов. Такую шкалу можно получить, используя критические параметры в качестве критериев сравнения. С одной стороны, они являются общим свойством многих веществ, а с другой стороны, применяя их, можно получить удобную относительную шкалу для характеристики многих объектов.

Для достижения этих целей было решено использовать так называемые приведенные переменные — отношения конкретных переменных к соответствующим критическим величинам.

Приведенное давление, таким образом, будет равно: $\pi = p/p_{кр}$, приведенная температура $\tau = T/T_{кр}$, а приведенный мольный объем $\upsilon = v/v_{кр}$. Следует отметить, что первым из ученых предложил и использовал приведенные параметры Ван-дер-Ваальс. Им было высказано предположение о том, что если рассмотреть совершенно разные реальные газы и вычислить для них при одинаковых значениях приведенной температуры значения приведенных объемов, то они будут оказывать одно и то же приведенное давление. Такую зависимость назвали *принципом соответственных состояний*. Лучше всего проиллюстрировать это, построив зависимость коэффициента сжимаемости различных газов от приведенного давления при разных значениях приведенной температуры (рис. 1.3).

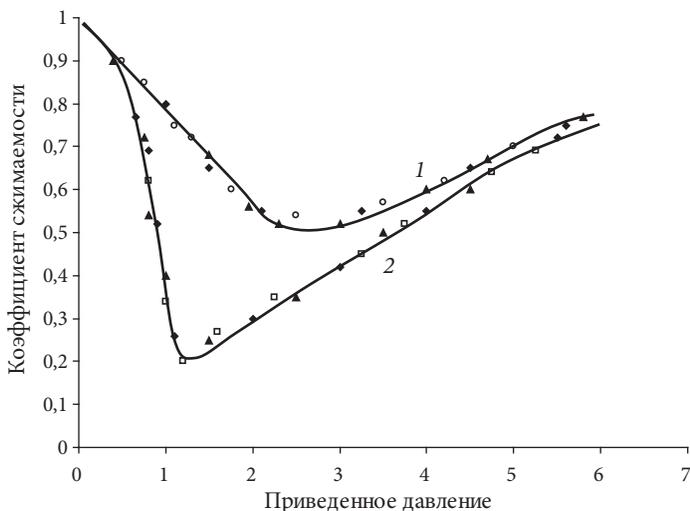


Рис. 1.3. Зависимость коэффициента сжимаемости от приведенного давления для этана (▲), азота (◆), пропана (□), метана (○).

Приведенная температура:
для кривой 1 — 1; для кривой 2 — 1,2

Следует отметить, что принцип приведенных состояний является довольно приближенным и его можно применять только для газов со сферическими молекулами. Если форма молекул не соответствует сфере или если молекулы имеют дипольные моменты, т. е. являются полярными, то наблюдаются отклонения от этого принципа, иногда довольно большие.

Принцип соответственных состояний можно объяснить в том числе и с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Для этого нужно записать уравнение Ван-дер-Ваальса, используя приведенные переменные. Так, например, давление в системе будет равно: $p = \pi p_{кр}$, температура $T = \tau T_{кр}$, а мольный объем $v = \nu v_{кр}$.

Само уравнение Ван-дер-Ваальса станет таким:

$$\pi p_{кр} = \frac{R\tau T_{кр}}{\nu v_{кр} - b} - \frac{a}{\nu^2 v_{кр}^2}. \quad (1.17)$$

Если теперь подставить в уравнение (1.17) выражения критических параметров через коэффициенты Ван-дер-Ваальса, то получим:

$$\frac{\pi a}{27b^2} = \frac{8a\tau}{27b(3b_0 - b)} - \frac{a}{9b^2\nu^2}. \quad (1.18)$$

Далее преобразуем уравнение 1.18:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\nu - 1} - \frac{3}{\nu^2}. \quad (1.19)$$

В результате получается уравнение, очень похожее на уравнение (1.11), но в нем уже нет коэффициентов a и b , т. е. индивидуальных характеристик вещества. Таким образом, при построении графических зависимостей свойств в приведенных координатах будут получаться одни и те же кривые вне зависимости от природы газа.

1.3. Описание свойств реального газа с помощью уравнений идеального газа

Термодинамика идеальных газов описывается с помощью уравнения (1.3):

$$g_k^{\text{ид}}(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]},$$

где $g_k^{\text{ид}}(p, T)$ — мольная энергия Гиббса чистого идеального газа вида k ; $g_k^x(T)$ — стандартная мольная энергия Гиббса чистого идеального газа вида k .

Мы можем вывести это уравнение, потому что для идеального газа известна зависимость мольного объема от давления благодаря уравнению состояния идеального газа. Но для реальных газов нет такой единой зависимости для разных газов и разных диапазонов давления, поэтому для сохранения формы выражений, полученных для идеальных систем, можно воспользоваться уравнением такого же вида:

$$g_k^{\text{реал}}(p, T) = g_k^x(T) + RT \ln \frac{f}{[f]}, \quad (1.20)$$

заменяя, по предложению Дж. Льюиса, под логарифмом давление газа p на особую функцию — фугитивность f .

Фугитивность — это не давление, а функция, зависящая от давления и температуры. Принято считать, что стандартное состояние чистого реального газа вида k при любой T — это состояние гипотетического идеального газа при давлении (фугитивности) 1 бар (1 атм). Фугитивность связана с давлением формулой

$$f_k = \gamma p, \quad (1.21)$$

где f_k — фугитивность (летучесть); γ — коэффициент фугитивности.

Размерность у фугитивности такая же, как у давления. Величина коэффициента фугитивности будет различной при разной температуре и разном давлении, т. е. этот коэффициент зависит от температуры и давления. При высоких давлениях и низких температурах фугитивность и давление могут сильно различаться (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость коэффициентов фугитивности от давления и температуры

Коэффициенты	Давление, бар			
	25	100	200	300
Коэффициент фугитивности CO_2 (температура 333 К)	0,928	0,704	0,455	0,373
Коэффициент фугитивности H_2 (температура 198 К)	1,016	1,073	1,163	1,267

При невысоких давлениях фугитивность и давление становятся ближе друг к другу, и при очень малом давлении можно считать, что $f = f_0 = p_0$.

1.3.1. Зависимость давления газа от объема при постоянной температуре

Рассмотрим переход газа из состояния, характеризуемого точкой 1, в которой он ведет себя как идеальный газ, в такое состояние, в котором газ становится реальным, пусть это будет точка 3

(рис. 1.4). Переход будем осуществлять при постоянной температуре и постоянном давлении.

По изотерме 1-2 расширим идеальный газ до очень малого давления p_0 , а затем сожмем его до давления p , но по изотерме реального газа 2-3 (рис. 1.4). Этим мысленным процессом мы словно добавляем к находящемуся в равновесии идеальному газу (точка 1) межмолекулярные взаимодействия, которые характерны для реального газа в точке 3.

В точке 2 (при малом давлении) идеальный газ совпадает по свойствам с реальным. Мольная энергия Гиббса будет равна интегралам:

$$g^p = \int_{p_0}^p v^p dp; \quad g^{мл} = \int_{p_0}^p v^{мл} dp.$$

Разность мольных энергий Гиббса реального и идеального газов будет равна:

$$\Delta g = g^p - g^{мл} = \int_{p_0}^p v^p dp - \int_{p_0}^p v^{мл} dp = - \int_{p_0}^p \left[(RT/p) - v^p \right] dp. \quad (1.22)$$

При выведении уравнения (1.22) мы воспользовались общим свойством частной производной энергии Гиббса по давлению. Но разность мольных энергий Гиббса также можно получить, используя выражения для мольной энергии Гиббса газов вида k — идеального и реального:

$$g^p - g^{мл} = g^x(T) + RT \ln \frac{\gamma p}{[p]} - g^x(T) - RT \ln \frac{p}{[p]} = RT \ln \gamma. \quad (1.23)$$

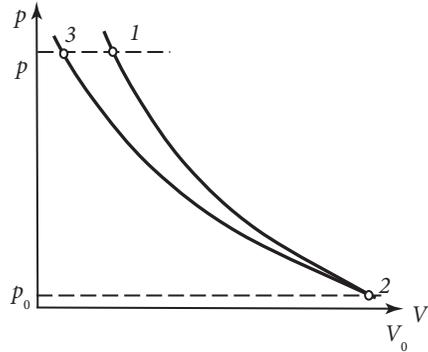


Рис. 1.4. Зависимость давления газа от объема при постоянной температуре:
1-2 — изотерма идеального газа;
2-3 — изотерма реального газа

Именно на уравнениях (1.22) и (1.23) основан метод расчета коэффициента фугитивности по объемной поправке реального газа.

1.3.2. Расчет фугитивности по объемной поправке реального газа

Рассмотрим, как рассчитать величину коэффициента фугитивности по экспериментальным данным. Продифференцируем уравнение (1.20), которое выражает зависимость мольной энергии Гиббса от давления для реального газа, по давлению при постоянной температуре. Для простоты опустим индекс вещества вида k и получим:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T. \quad (1.24)$$

Но частная изотермическая производная мольной энергии Гиббса по давлению — это мольный объем, в данном случае — это мольный объем реального газа $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v^p$. Значит, уравнение (1.24) можно привести к виду

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = v^p. \quad (1.25)$$

Разделим переменные в уравнении (1.25):

$$d \ln f = \frac{v^p}{RT} dp. \quad (1.26)$$

Из уравнения (1.26) видно, что фугитивность газа при данном давлении можно найти, определив интеграл в правой части уравнения. Понятно, что этот интеграл может быть найден разными способами, например, графически по так называемой объемной поправке реального газа $v^{ид} - v^p$. Объемная поправка реального газа

равна разности между мольным объемом идеального газа и мольным объемом реального газа, она обозначается как α :

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v^p. \quad (1.27)$$

Мольный объем идеального газа вычисляют по уравнению Клапейрона — Менделеева, а мольный объем реального газа измеряют экспериментально. Выразив мольный объем реального газа как

$v^p = \frac{RT}{p} - \alpha$ и подставив это выражение в уравнение (1.26), получим:

$$d \ln f = \left(\frac{RT}{p} - \alpha \right) \frac{1}{RT} dp = d \ln p - \frac{\alpha}{RT} dp.$$

Если проинтегрировать это уравнение в пределах между состоянием, когда свойства реального газа совпадают со свойствами идеального газа (при давлении p_0), и состоянием, характеризуемым давлением p , то после интегрирования будем иметь:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p \alpha dp. \quad (1.28)$$

Этот метод определения фугитивности относят к самым надежным, потому что величину интеграла находят графически по площади кривой, которая построена на основании экспериментальных данных. Можно найти и коэффициент фугитивности, представив уравнение (1.28) в таком виде:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma = - \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p \alpha dp. \quad (1.29)$$

Этот метод описан в учебной литературе, но для полноты картины его все-таки нужно подробно рассмотреть на примерах.

Найдем фугитивность изобутана при температуре 373 К и давлениях 10 атм и 25 атм. Экспериментально была получена зависимость

мольных объемов изобутана при давлениях, изменяющихся от 10 до 90 атм. Понятно, что в этом диапазоне давлений изобутан явно будет не идеальным, а реальным газом: $v^p = f(p)$. Для дальнейших действий были вычислены значения мольных объемов, которые должны были бы быть при этих же значениях давлений, если бы газ вел себя как идеальный. Приведем пример расчета.

При давлении 50 атм измеренный экспериментально мольный объем равен 127 мл/моль, т. е. $v^p = 127$ мл/моль. По уравнению Клапейрона — Менделеева мольный объем идеального газа при таком давлении был бы равен:

$$v^{\text{ид}} = \frac{RT}{p} = 0,082 \cdot 373/50 = 0,612 \text{ л/моль} = 612 \text{ мл/моль.}$$

Объемная поправка будет равна:

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v^p = 612 - 127 = 486 \text{ мл/моль.}$$

Зависимость вычисленных таким образом объемных поправок неидеального газа α от различных давлений приведена на рис. 1.5.

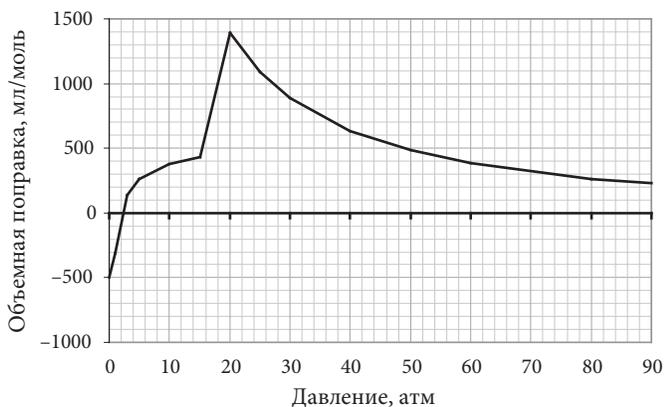


Рис. 1.5. Зависимость объемной поправки изобутана от давления при температуре 373 К

По рис. 1.5 довольно просто, хотя и несколько трудоемко, вычислить площадь под кривой. Эта площадь с учетом того участка, который расположен в отрицательной области поправки, при давлении 20 атм равна интегралу

$$\int_{p_0}^{20} \alpha dp.$$

Определив размеры этой

области, мы графически находим интеграл, а значит, можем вычислить по формуле (1.28) фугитивность изобутана и по формуле (1.21) коэффициент фугитивности. После вычисления графическим способом по рис. 1.5 интегралов при различных значениях давлений, можно рассчитать фугитивности и коэффициенты фугитивности. При давлении 10 атм фугитивность будет равна 9,49 атм, при 20 атм она увеличивается до 15,5 атм, а при 80 атм — составляет 20,1 атм.

Следует остановиться на вопросе размерности фугитивности. Некоторые авторы используют единицы измерения давления: атм, Па и т. д. Другие авторы считают фугитивность «величиной безразмерной; однако абсолютное значение ее, конечно, зависит от размерности давления» [3, с. 180]. Вообще говоря, коэффициент фугитивности является безразмерной величиной, и тогда, согласно формуле (1.21), логично выражать летучесть (фугитивность) в единицах давления, понимая, что это не давление, а некая функция, зависящая от температуры и давления.

На рис. 1.6 приведена зависимость коэффициентов фугитивности изобутана, вычисленных при температуре 373 К, от давления.

Существует еще *приближенный метод расчета фугитивности*. Он основан на предположении, что объемная поправка α не зависит от давления. Тогда уравнение (1.28) можно проинтегрировать и получить:

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT}.$$

После преобразования уравнения путем потенцирования имеем

$$\frac{f}{p} = \exp\left(-\frac{\alpha p}{RT}\right). \quad (1.30)$$

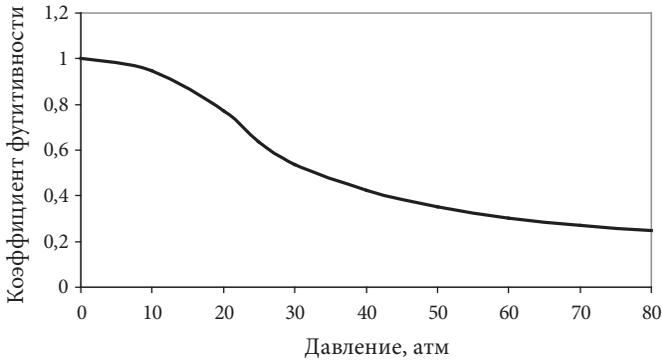


Рис. 1.6. Зависимость коэффициента фугитивности изобутана от давления при температуре 373 К

Логично разложить полученное выражение в ряд:

$$\exp\left(-\frac{\alpha p}{RT}\right) = 1 - \frac{\alpha p}{RT} + \dots$$

Учтем только два первых члена этого ряда и преобразуем полученное выражение:

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = \frac{p}{RT} \left(\frac{RT}{p} - \alpha \right) = \frac{pv}{RT}. \quad (1.31)$$

Справа в выражении (1.31) стоит произведение давления $\frac{v}{RT}$ — множитель, равный обратному давлению газа, который, занимая данный объем, был бы идеальным, т. е. $\frac{v}{RT} = \frac{1}{p^{\text{ид}}}$. Следовательно, уравнение (1.31) теперь можно привести к виду $\frac{f}{p} = \frac{p}{p^{\text{ид}}}$, откуда фугитивность этим приближенным методом можно вычислить по формуле (1.32):

$$f = \frac{p^2}{p^{\text{ид}}}. \quad (1.32)$$

Общепризнанным точным методом вычисления фугитивности является графический метод объемной поправки. Сравним результаты, полученные для изобутана при не слишком высоких давлениях: 10 атм и 20 атм. Эмпирически определенный мольный объем изобутана при этих давлениях составляет соответственно 2 680 мл/моль и 134 мл/моль. Если бы изобутан вел себя как идеальный газ, то его давление должно было быть таким:

$$p^{\text{ид}} = \frac{RT}{v_1} = \frac{0,082 \cdot 373}{2,68} = 11,4 \text{ атм};$$

$$p^{\text{ид}} = \frac{RT}{v_2} = \frac{0,082 \cdot 373}{0,134} = 228,3 \text{ атм.}$$

Вычисления фугитивности по приближенному методу дают следующие результаты:

$$f_1 = \frac{p^2}{p^{\text{ид}}} = \frac{10^2}{11,4} = 8,77 \text{ атм};$$

$$f_2 = \frac{p^2}{p^{\text{ид}}} = \frac{20^2}{228,3} = 1,75 \text{ атм.}$$

Сравнение с приведенными ранее результатами графического определения фугитивности показывает, что если при небольших давлениях полученный результат близок к результату, определенному графически, то при повышении давления расхождения очень велики.

Задания для самоконтроля

1. Вычислите фугитивность хлора при температуре 433 К и давлении 50 атм и 95 атм, используя графический метод определения фугитивности по объемной поправке. Графическая зависимость объемной поправки от давления приведена на рис. 1.7.

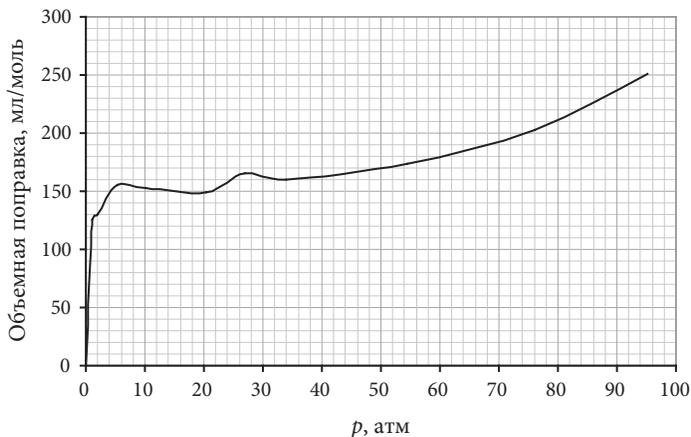


Рис. 1.7. Зависимость объемной поправки хлора от давления при температуре 433 К

2. Вычислите фугитивность окиси углерода при температуре 273 К и давлении 100 атм и 500 атм методом объемной поправки, зависимость которой от давления приведена на рис. 1.8.

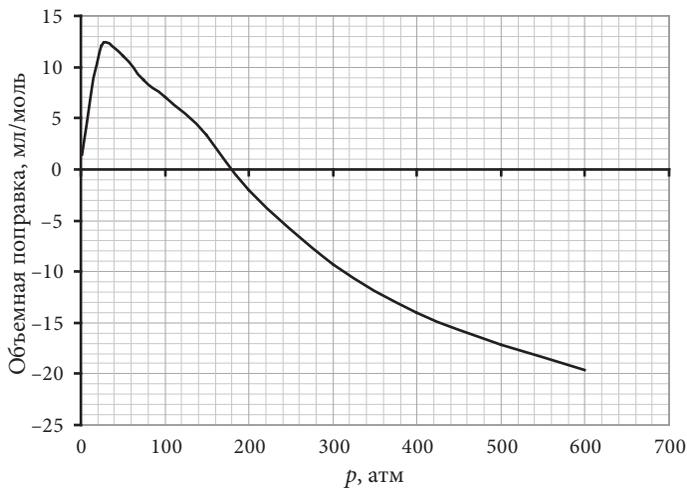


Рис. 1.8. Зависимость объемной поправки оксида углерода от давления при температуре 273 К

3. Вычислите фугитивность этилена при давлении 250 атм и 1000 атм методом объемной поправки, зависимость которой от давления приведена на рис. 1.9.

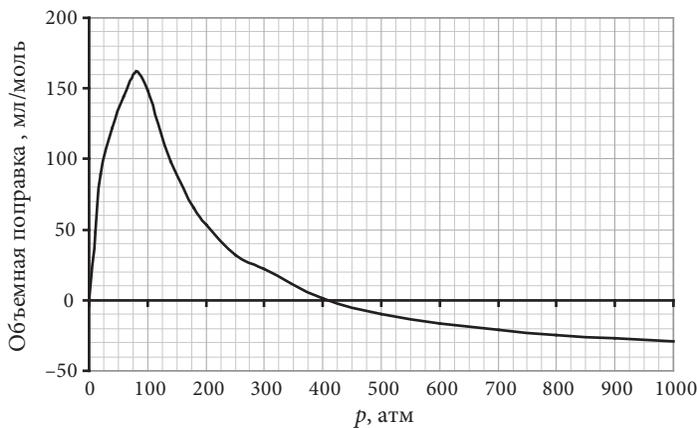


Рис. 1.9. Зависимость объемной поправки этилена от давления при температуре 313 К

4. Вычислите фугитивность водорода при температуре 198 К и давлении 100 атм и 1000 атм методом объемной поправки, зависимость которой от давления приведена на рис. 1.10.

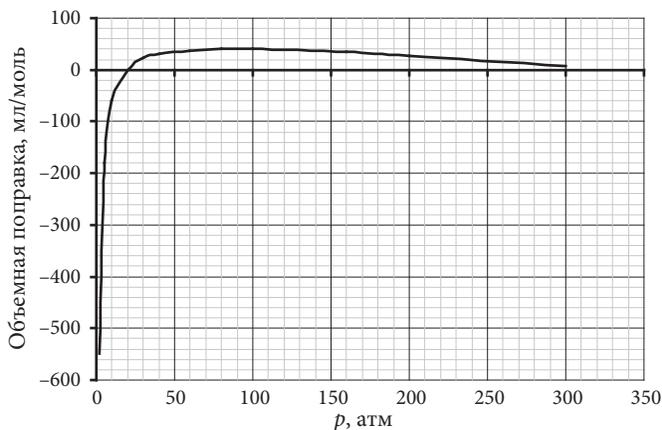


Рис. 1.10. Зависимость объемной поправки водорода от давления при температуре 198 К

1.3.3. Расчет фугитивности через фактор сжимаемости

Можно также вычислить фугитивность через фактор сжимаемости Z , который был введен ранее формулой (1.8). Фактор сжима-

емости равен: $Z = \frac{v}{v^{\text{ид}}}$, или с использованием уравнения состояния

идеального газа можно записать: $Z = \frac{pv}{RT}$. Этот коэффициент

учитывает взаимодействие между частицами газа и собственный размер этих частиц. Зависимость коэффициента сжимаемости от давления была приведена на рис. 1.1.

При давлении, близком к нулю, коэффициент сжатия равен единице, т.е. разреженные газы ведут себя как идеальные. Уменьшение фактора сжатия с ростом давления, скорее всего, связано с преобладанием сил притяжения, способствующих сжатию. Далее с увеличением давления фактор сжатия возрастает.

Можно выразить объемную поправку реального газа с учетом фактора сжатия. Тогда получим:

$$\alpha = v^{\text{ид}} - v^p = \frac{RT}{p} - \frac{ZRT}{p} = RT \left(\frac{1-Z}{p} \right).$$

Подстановка этого соотношения в уравнение (1.28) приводит к следующему соотношению:

$$\ln f = \ln p - \int_{p_0}^p (1-Z) d \ln p. \quad (1.33)$$

Интеграл в правой части полученного уравнения определяется графически по площади под кривой: $(1-Z) = f(\ln p)$. Так как коэффициент сжимаемости является четкой функцией приведенных параметров, то в интеграл уравнения (1.33) вместо обычного давления вводят приведенное давление, и тогда уравнение (1.33) при постоянной температуре будет иметь вид:

$$\ln f = \ln p - \int_0^{\pi} (1-Z) d \ln \pi. \quad (1.34)$$

Приведенное давление π , приведенный объем v и приведенную температуру τ соответственно находят по формулам: $\pi = p/p_{кр}$; $v = v/v_{кр}$; $\tau = T/T_{кр}$.

Рассмотрим, как можно вычислить фугитивность изобутана при температуре 373 К и давлении 10 атм и 25 атм. Мы располагаем вычисленной по экспериментальным данным зависимостью $Z = f(p)$. Затем мы вычисляем вместо давления величины приведенного давления и строим графическую зависимость $(1-Z) = f(\ln \pi)$ (рис. 1.11).

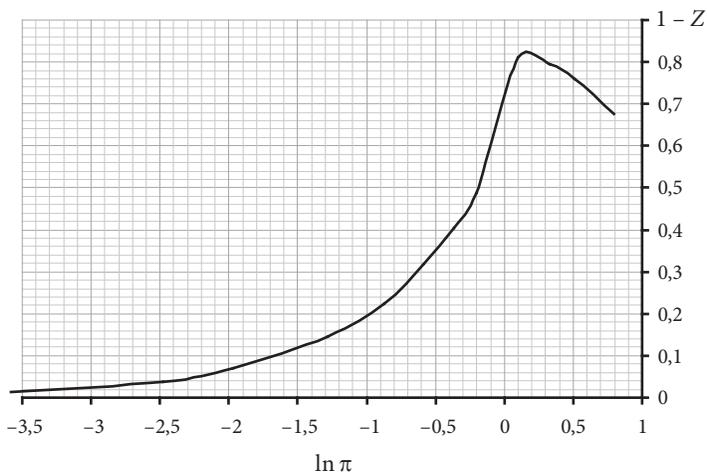


Рис. 1.11. Зависимость $(1 - Z) = f(\ln \pi)$ для изобутана при температуре 273 К

Из справочника находим значения критических параметров для изобутана: критическая температура составляет 408 К, критическое давление равно 36 атм. Переводим давления, при которых нужно найти фугитивность, в приведенные давления:

$$\pi = p/p^{кр}; (10/36) = 0,278; (25/36) = 0,695.$$

Приведенное давление, соответствующее давлению 10 атм, равно 0,278. Натуральный логарифм этого значения равен $-1,279$. Значит, площадь под кривой на рис. 1.11, ограниченная справа вертикалью, проведенной при $\ln \pi = -1,279$, будет равна интегралу

$\int_0^{0,278} (1-Z)d \ln \pi$. То, что логарифм приведенного давления отрица-

тельный, здесь не учитывается, и при подсчете получается, что площадь равна 0,1366 в безразмерных единицах. Решим уравнение (1.34) для этого случая:

$$\ln f_{10} = \ln p - \int_0^{0,278} (1-Z)d \ln \pi = \ln 10 - 0,1366 = 2,1634; \quad f_{10} = 8,7 \text{ атм.}$$

Рассуждая аналогично, находим интеграл $\int_0^{0,695} (1-Z)d \ln \pi$.

Площадь под кривой, находящаяся слева от вертикали, при $\ln \pi = -0,363$. Это значение соответствует давлению 25 атм. Снова решаем уравнение (1.34) и получаем:

$$\ln f_{25} = \ln p - \int_0^{0,695} (1-Z)d \ln \pi = \ln 25 - 0,3744 = 2,8407;$$

$$f_{25} = 17,12 \text{ атм.}$$

Задания для самоконтроля

1. При температуре 600 К экспериментально получена зависимость коэффициента сжимаемости толуола от давления:

Z	0,99	0,962	0,914	0,804	0,701	0,424	0,242	0,291	0,345	0,39
p, атм	1	4	10	20	30	41	50	75	95	100

Вычислите фугитивность толуола при давлении 100 атм.

2. По значениям коэффициента сжимаемости водяного пара при температуре 700 К и давлении 200 атм определите фугитивность.

Z	0,988	0,974	0,953	0,907	0,877	0,807	0,794	0,745	0,707
p, атм	10	20	50	75	100	130	150	180	200

1.3.4. Расчет фугитивности с применением уравнения состояния

Если известно уравнение состояния реального газа, то из него можно вывести зависимость мольного объема от давления, а потом определить фугитивность. Например, воспользуемся уравнением Ван-дер-Ваальса для расчета фугитивности. Это уравнение имеет вид:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Дифференциал давления, равный $dp = \left(-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{v^3} \right) dv$, подставляют в уравнение (1.26) и после преобразования и интегрирования получают следующее выражение, по которому можно вычислить фугитивность:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv}.$$

Вычислим фугитивность изобутана при температуре 373 К и давлении 10 атм и 25 атм.

Известны мольные объемы изобутана: $v_{10} = 2,68$ л/моль и $v_{25} = 0,132$ л/моль. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса имеют следующие значения:

$$a = 12,876 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}^2; b = 0,114 \text{ л/моль}.$$

После вычисления получим следующий результат:

$$f_{10} = 9,06 \text{ атм}; f_{25} = 1618 \text{ атм}.$$

Из сопоставления этих данных с фугитивностями, найденными графическими методами, следует, что при давлении 10 атм имеем несколько заниженный результат, а при 25 атм данный метод использовать нельзя.

Задания для самоконтроля

1. Найдите фугитивность этана при температуре 473 К и давлении 300 атм, применяя уравнение Ван-дер-Ваальса. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса имеют следующие значения: $a = 2,66 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}^2$; $b = 0,043 \text{ л/моль}$, а величина мольного объема при указанных условиях равна 121,4 мл/моль.

2. Мольный объем метана при температуре 203 К и давлении 60 атм равен 125,4 мл/моль. Вычислите фугитивность метана, применяя уравнение Ван-дер-Ваальса и приближенный метод. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса имеют следующие значения: $a = 2,26 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}^2$; $b = 0,043 \text{ л/моль}$.

3. Найдите фугитивность этилена при температуре 283 К и давлении 250 атм, зная, что мольный объем этилена равен 71,0 мл/моль, а константы уравнения Ван-дер-Ваальса имеют следующие значения: $a = 4,47 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}^2$; $b = 0,057 \text{ л/моль}$.

4. Мольный объем окиси углерода при температуре 273 К и давлении 500 атм составляет 62 мл/моль. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса имеют следующие значения: $a = 1,48 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}^2$; $b = 0,0399 \text{ л/моль}$. Определите фугитивность, используя уравнение Ван-дер-Ваальса.

1.3.5. Расчет фугитивности по коэффициенту фугитивности

Приближенное значение коэффициента фугитивности можно найти, воспользовавшись методом расчета, основанным на принципе соответственных состояний, согласно которому «коэффициент летучести газа есть универсальная функция приведенного давления $\pi = p/p_{\text{кр}}$ и приведенной температуры $\tau = T/T_{\text{кр}}$ » [1, с. 55].

Графические зависимости коэффициента фугитивности от приведенного давления при определенной приведенной температуре можно найти в справочниках, у нас они представлены на рис. 1.12 и рис. 1.13 и в прил. 2, 3. Можно определить коэффициенты фугитивности и по таблицам, которые также имеются в справочной литературе [4, с. 267]. После вычисления параметров приведенного давления π и приведенной температуры τ по формулам $\pi = p/p_{\text{кр}}$,

$\tau = T/T_{кр}$ по существующим справочным таблицам находят значения коэффициентов фугитивности. Затем по формуле $f = p\gamma$ определяют фугитивность. Удобнее работать с графическими зависимостями коэффициентов фугитивности от приведенного давления, полученными для различных изотерм. Поэтому все необходимые для самостоятельного выполнения заданий значения коэффициентов фугитивности при различных приведенных давлениях и приведенных температурах мы представили в виде графических зависимостей (рис. 1.12, 1.13).

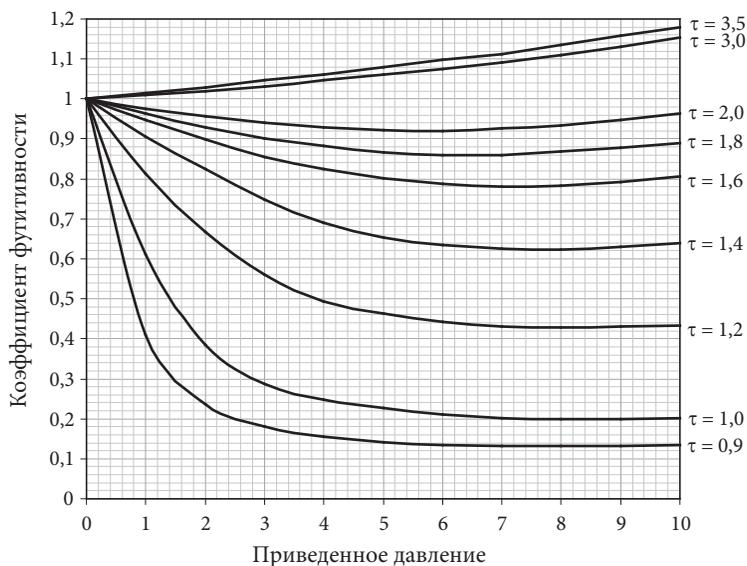


Рис. 1.12. Зависимость коэффициентов фугитивности от приведенного давления при значениях приведенной температуры от 0,9 до 3,5

Следует помнить о некоторых особенностях. Так, в частности, приведенные давления и температуры для водорода, гелия и неона вычисляют по особым формулам:

$$\pi = \frac{p}{p_{кр} + 8}; \quad \tau = \frac{T}{T_{кр} + 8}. \quad (1.35)$$

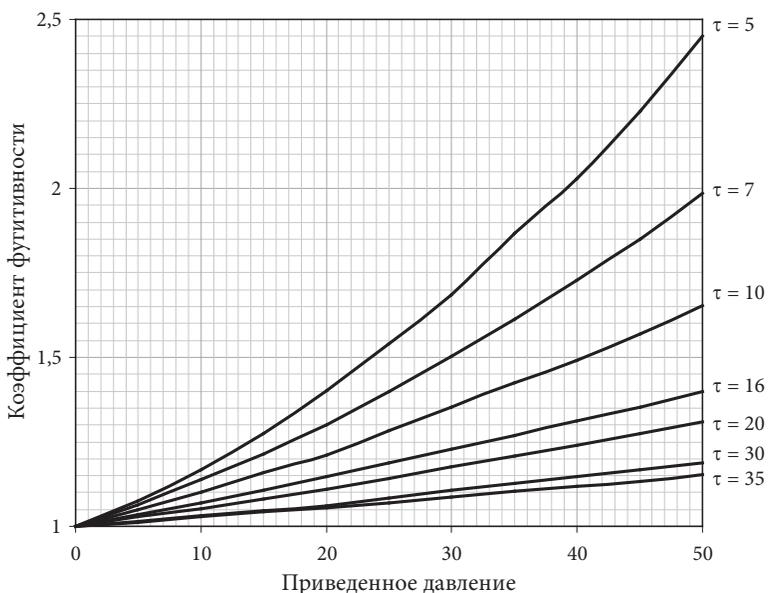


Рис. 1.13. Зависимость коэффициентов фугитивности от приведенного давления при значениях приведенной температуры от 5 до 35

Эти формулы были выведены из экспериментальных результатов, полученных для легко сжижаемых легких углеводородов, а еще было доказано, что этим методом «...нельзя определять коэффициент летучести таких систем, в которых возможно образование насыщенного пара» [4, с. 187].

Например, найдем фугитивность изобутана, который находится при температуре 373 К и давлениях 10 атм и 25 атм. Ранее нами уже были вычислены приведенные давления изобутана при таких давлениях:

$$\pi = p/p_{кр}; \quad \pi_{10} = 0,278; \quad \pi_{25} = 0,695.$$

При использовании этого метода нам также нужно знать приведенную температуру, которая равна $\tau = T/T_{кр}$, тогда, при учете того, что критическая температура для изобутана равна 408 К, получим: $\tau = 373/408 = 0,915$.

Именно такой конкретной приведенной температуры нет в таблицах и на графиках, поэтому необходимо найти приведенные давление и температуру, наиболее близкие по значениям, и затем провести линейную интерполяцию сначала по приведенной температуре, затем по приведенному давлению.

В результате такой интерполяции находим, что коэффициенты фугитивности изобутана при давлении 10 атм и 25 атм равны соответственно 0,88 и 0,66. Следовательно, фугитивность будет равна: $f_{10} = 8,8$ атм; $f_{25} = 16,5$ атм. Завершая рассмотрение методов определения фугитивности, следует отметить, что при малых давлениях отклонения параметров реальных газов от идеальных невелики. Большое значение имеют при этом графические методы определения фугитивности.

Для реальных газов химический потенциал зависит от летучести (фугитивности), которую можно рассчитать по экспериментальным данным. Через выражение для химического потенциала реального газа можно определить все термодинамические характеристики системы, если располагать зависимостями коэффициентов фугитивности от различных параметров.

Задания для самоконтроля

1. Для ацетилена, находящегося при температуре 320 К и давлении 100 атм, вычислите фугитивность по коэффициентам фугитивности. Значения критических параметров следующие: $T_{кр} = 308,7$ К; $p_{кр} = 61,6$ атм.

2. Вычислите фугитивность водорода приближенным методом и по коэффициентам фугитивности, если $T_{кр} = 33,2$ К; $p_{кр} = 12,8$ атм.

3. Методом определения фугитивности по коэффициентам фугитивности найдите фугитивность ацетона при температуре 420 К и давлении 80 атм. Известно, что $T_{кр} = 508,7$ К; $p_{кр} = 46,6$ атм.

4. Приближенным методом и методом вычисления фугитивности по коэффициентам фугитивности найдите фугитивность окиси углерода при температуре 273,2 К и давлении 100 атм и 500 атм. $T_{кр} = 134,4$ К; $p_{кр} = 34,6$ атм.

5. Располагая данными о критических параметрах хлора ($T_{\text{кр}} = 417,2 \text{ К}$; $p_{\text{кр}} = 76,1 \text{ атм}$), вычислите по коэффициентам летучести фугитивность хлора при температуре $433,2 \text{ К}$ и давлении 50 атм и 95 атм .

1.4. Расчет равновесного состава газовой смеси с протекающей в ней химической реакцией при высоких давлениях

Расчет состава равновесной газовой смеси с протекающей в ней реакцией r основан на законе химического равновесия и предполагает, что константа равновесия в условиях протекания реакции известна. Константу равновесия можно определить экспериментально или вычислить по справочным данным, используя формулу

$$K_r^p = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ}{RT}\right), \quad (1.36)$$

где K_r^p — константа равновесия реакции r в p -шкале; $\Delta_r g^\circ$ — стандартное мольное изменение энергии Гиббса реакции r .

При невысоких давлениях константа равновесия в основном зависит от температуры и почти не зависит от давления. Для реакции, которая записана в общем виде как $A + 2B = C$, уравнение закона химического равновесия будет иметь следующий вид:

$$K_r^p = \prod_k \left(\frac{p_k}{[p]}\right)^{\nu_k} = \left(\frac{p_A}{[p]}\right)^{-1} \left(\frac{p_B}{[p]}\right)^{-2} \left(\frac{p_C}{[p]}\right)^1 = \frac{p_C [p]^2}{p_A p_B^2}. \quad (1.37)$$

Имеем три неизвестные величины в одном уравнении — парциальные давления участников реакции. По закону Дальтона заменяем $p_k = pN_k$, а мольную долю выражаем как

$$N_k = \frac{n_k}{n},$$

где n_k — число молей участника реакции; n — общее число молей.

Затем используем балансовые соотношения, которые позволят нам все переменные величины (числа молей участников) выразить через одну переменную — глубины химической реакции:

$$n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi.$$

Далее запишем конечное выражение закона химического равновесия для рассматриваемой реакции, полагая, что в начальный момент состав был стехиометрический и продуктов реакции не было:

$$K_r^p = \frac{[p]^2 \xi(3-2\xi)^2}{p^2 4(1-\xi)^3}. \quad (1.38)$$

Решив уравнение (1.38), можно вычислить глубину протекания реакции и мольные доли всех участников, т. е. состав равновесной смеси:

$$N_A = \frac{1-\xi}{3-2\xi}; \quad N_B = \frac{2-2\xi}{3-2\xi}; \quad N_C = \frac{\xi}{3-2\xi}. \quad (1.39)$$

А. С. Казанская, В. А. Скобло отмечают: «В случае расчета состава равновесной смеси для реакций при высоких давлениях в уравнении закона действия масс вместо парциальных давлений следует пользоваться парциальными летучестями» [4, с. 193].

Термин «летучесть» долгое время использовался в русскоязычной учебной литературе вместо употребляемого в настоящее время термина «фугитивность». Если учесть, что фугитивность связана с давлением формулой $f = \gamma p$, то понятно, что парциальная фугитивность газа вида k может быть вычислена как

$$f_k = \gamma_k p_k = \gamma_k N_k p. \quad (1.40)$$

В этом случае, используя уравнение (1.37), закон химического равновесия для рассматриваемой нами реакции можно записать так:

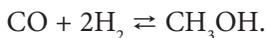
$$K_r^f = \prod_k \left(\frac{f_k}{[f]} \right)^{\nu_k} = \frac{\gamma_C N_C p [p]^2}{\gamma_A N_A p \gamma_B^2 N_B^2 p^2} = \frac{[p]^2}{p^2} \frac{N_C}{N_A N_B^2} \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B^2}. \quad (1.41)$$

Также уравнение (1.41) можно представить в виде

$$K_r^f = K_r^p \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B^2} = K_r^p K_r^\gamma. \quad (1.42)$$

Второй сомножитель в правой части соотношения (1.42) как раз и учитывает влияние высоких давлений на величину константы равновесия химической реакции. Это влияние довольно существенно. Так, по утверждению авторов учебного пособия [3, с. 378], константа равновесия реакции синтеза аммиака из азота и водорода при температуре 748 К и давлении 10 атм равна 0,0052, при той же температуре, но давлении 300 атм ее величина возрастает до 0,0067, а при давлении 1 000 атм увеличивается до 0,0149. Из этих данных видно, что реальные газы все меньше соответствуют идеальным при высоких давлениях, и нужно обязательно учитывать такие отклонения, используя коэффициенты фугитивности.

Рассчитаем равновесный состав газовой смеси при температуре 600 К и давлении 350 атм, если в ней протекает реакция синтеза метанола



Первый расчет сделаем без учета отклонений свойств реального газа от идеального газа. Для этого можно воспользоваться уравнением закона химического равновесия, выведенным ранее (1.38), так как в качестве примера мы взяли такую же реакцию: $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$. Под символом А мы подразумеваем окись углерода, символ В обозначает водород, а символ С — метанол.

Константу равновесия этой конкретной реакции определим по формуле (1.36), а величину стандартной мольной энергии Гиббса реакции — по формуле

$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \Delta g_{k, \text{обр}, 600}^\circ. \quad (1.43)$$

Значения стандартных мольных энергий Гиббса образования окиси углерода и метанола при температуре 600 К равны:

$$\Delta g_{\text{A, обр}, 600}^\circ = -164,68 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta g_{\text{C, обр}, 600}^\circ = -119,33 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная мольная энергия Гиббса образования водорода при любой температуре равна нулю, так как это простое вещество.

$$\Delta_r g^\circ = (-1)(-164,68) + (-119,33) = 45,35 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_r^p = \exp\left(-\frac{45\,350}{8,314 \cdot 600}\right) = 0,000113.$$

Для того чтобы найти глубину реакции синтеза метанола, нужно решить уравнение, которое получается после подстановки в выражение (1.38) значения константы равновесия и давления:

$$0,000113 = \frac{[1]^2 \cdot \xi(3-2\xi)^2}{350^2 \cdot 4(1-\xi)^3}.$$

Сгруппируем все числовые значения в одной стороне уравнения и обозначим это как некую функцию $f(\xi)$:

$$f(\xi) = 55,21 = \frac{\xi(3-2\xi)^2}{(1-\xi)^3}.$$

Задав несколько значений глубины реакции, вычислим, чему равна при этом $f(\xi)$, а затем графически найдем глубину реакции (рис. 1.14).

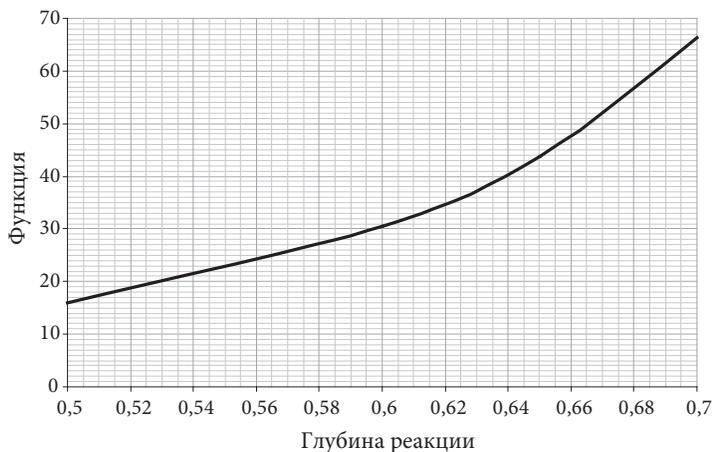


Рис. 1.14. Зависимость функции $f(\xi)$ от глубины реакции синтеза метанола

Глубина реакции оказалась равной 0,676, следовательно, по формулам (1.39) определяем равновесный состав:

$$N_A = \frac{1 - 0,676}{3 - 2 \cdot 0,676} = 0,196; \quad N_B = \frac{2 - 2 \cdot 0,676}{3 - 2 \cdot 0,676} = 0,394;$$

$$N_C = \frac{0,676}{3 - 2 \cdot 0,676} = 0,410.$$

Второй расчет проведем с учетом влияния давления на константу равновесия. Для этого нужно определить коэффициенты фугитивности одним из рассмотренных ранее методов. Используем метод определения коэффициентов фугитивности по таблицам, вычислив предварительно приведенные параметры всех участников реакции.

Для определения приведенных параметров нужно учитывать критические параметры участников реакции синтеза метанола:

окись углерода: $T_{кр} = 134,1 \text{ К}; p_{кр} = 35 \text{ атм};$

водород: $T_{кр} = 32,2 \text{ К}; p_{кр} = 12,8 \text{ атм};$

метанол: $T_{кр} = 513 \text{ К}; p_{кр} = 78,7 \text{ атм}.$

Приведенные параметры участников, вычисленные по ранее указанным формулам, равны:

$$\text{окись углерода: } \tau = \frac{600}{134,1} = 4,47; \quad \pi = \frac{350}{35} = 10;$$

$$\text{водород: } \tau = \frac{600}{32,2 + 8} = 14,92; \quad \pi = \frac{350}{12,8 + 85} = 16,8;$$

$$\text{метанол: } \tau = \frac{600}{513} = 1,17; \quad \pi = \frac{350}{78,7} = 4,45.$$

Коэффициенты фугитивности были определены по таблицам (см.: [4, с. 267]). Для таких значений приведенных давлений и температур они равны:

$$\gamma_A = 1,171; \quad \gamma_B = 1,126; \quad \gamma_C = 0,4435.$$

$$K_r^\gamma = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B^2} = \frac{0,4435}{1,171 \cdot (1,126)^2} = 0,298.$$

Из формулы (1.42) выразим ту константу, по которой обычно рассчитывают состав:

$$K_r^p = \frac{K_r^f}{K_r^\gamma} = \frac{0,000113}{0,298} = 0,000379.$$

Сам подход к расчету равновесного состава будет совершенно аналогичным рассмотренному ранее, когда мы не учитывали отклонения свойств реальных газов от свойств идеальных газов. Найденная величина глубины реакции будет равна 0,793. И тогда состав будет таким:

$$N_A = \frac{1-0,793}{3-2 \cdot 0,793} = 0,146; \quad N_B = \frac{2-2 \cdot 0,793}{3-2 \cdot 0,793} = 0,292;$$

$$N_C = \frac{0,793}{3-2 \cdot 0,793} = 0,562.$$

Сравнение полученных данных с вычисленными ранее показывает, что состав смеси, в которой протекает газовая реакция при высоких давлениях, нужно рассчитывать с учетом отклонений газов от идеальности.

В прил. 2 и 3 приведены значения коэффициентов фугитивности в зависимости от приведенных давлений при различных приведенных температурах. Эти данные помогут при выполнении заданий для самоконтроля.

Задания для самоконтроля

1. При температуре 600 К и давлении 100 атм проводят реакцию $C_2H_4 + C_4H_{10} \rightleftharpoons C_6H_{14}$. Исходная смесь имеет стехиометрический состав: содержит по одному молю бутана и этилена. Рассчитайте состав равновесной смеси, воспользовавшись следующими данными:

Параметр	C_2H_4	C_4H_{10}	C_6H_{14}
$\Delta g_{обр,600}^\circ$, кДж/моль	87,529	102,424	183,175
$p_{кр}$, атм	50,8	36	30,7
$T_{кр}$, К	283	408	500
$z_{кр}$	0,27	0,27	0,27

2. При температуре 800 К и давлении 50 атм протекает реакция деароматизации толуола: $C_6H_5CH_3 + 4H_2 \rightleftharpoons C_7H_{16}$. В исходной смеси мольное отношение толуола и водорода составляет 1 : 4. Определите выход гептана, воспользовавшись следующими данными:

Параметр	$C_6H_5CH_3$	H_2	C_7H_{16}
$\lg K_{\text{обр},800}$	-17,0	—	-21,802
$p_{\text{кр}}, \text{ атм}$	41,6	12,8	27,0
$T_{\text{кр}}, \text{ К}$	593	33	540
$z_{\text{кр}}$	0,27	0,29	0,27

3. При температуре 500 К и давлении 100 атм проводят реакцию гидратации этилена: $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$. Исходная смесь имеет стехиометрический состав: содержит по одному молю воды и этилена. Рассчитайте состав равновесной смеси, воспользовавшись следующими данными:

Параметр	C_2H_4	H_2O	C_2H_5OH
$\Delta g_{\text{обр},500}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$	80,521	-219,07	-119,118
$p_{\text{кр}}, \text{ атм}$	50,9	217,7	63,1
$T_{\text{кр}}, \text{ К}$	283	647	516
$z_{\text{кр}}$	0,27	0,23	0,25

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

2.1. Общие сведения

В главе 1 данного учебного пособия, описывая зависимости давления реальных газов от молярных объемов при разных температурах (см. рис. 1.2), было указано, что при температуре ниже критической некоторые участки изотерм относятся не только к газовому, но и к жидкому состоянию вещества. Однако простое применение уравнения Ван-дер-Ваальса для определения объема и давления жидкости, как утверждают авторы пособия [3, с. 28], приводит к большим ошибкам. Для жидкого состояния больше подходит уравнение Клаузиуса:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2},$$

где к уже известным константам уравнения Ван-дер-Ваальса добавляется еще одна — «с». Из этого уравнения тоже можно получить приведенные параметры. Причем приведенное давление и приведенная температура определяются так же, как и в главе 1, а вот вместо приведенного объема выступает следующая функция:

$$\Psi = \frac{v+c}{v_{\text{кр}}+c}.$$

Найдем связь между критическими параметрами и коэффициентами Ван-дер-Ваальса.

$$v_{\text{кр}} = 3b + 2c;$$

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27(b+c)^2 T_{\text{кр}}};$$

$$J = \frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}};$$

$$a = \frac{27}{64} J^2 T_{\text{кр}} v_{\text{кр}}^2; \quad b = v_{\text{кр}} \left(1 - \frac{J}{4}\right); \quad c = v_{\text{кр}} \left(\frac{3J}{8} - 1\right).$$

Подставив полученные соотношения в уравнение Клаузиуса, получим еще одно уравнение состояния, в котором нет индивидуальных характеристик вещества и которое относится к равновесию «жидкость — пар»:

$$\pi + \frac{3}{\tau\psi} (3\psi - 1) = 8\tau.$$

Следует отметить, что вычисленные по этому уравнению приведенные давления и найденные экспериментально для многих веществ практически совпадают. Но это уравнение относится только к небольшой области существования жидкой фазы, а общего уравнения состояния жидкой фазы до сих пор нет. Поэтому здесь можно применить предложенный в 1903 г. Дж. Льюисом подход к рассмотрению реальных систем, предполагающий введение понятия активности. Активность — это некая функция концентрации данного компонента в гомогенной системе. Иногда активность называют эффективной концентрацией.

В химической термодинамике установлено, что активность компонента k раствора зависит от давления и температуры. Эта зависимость имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial p}\right)_{T, N_k} = -\frac{v_k^\circ - v_k}{RT};$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T}\right)_{p, N_k} = \frac{h_k^\circ - h_k}{RT^2},$$

где v_k° — мольный объем чистого вещества k ; v_k — парциальный мольный объем компонента k в растворе; h_k° — мольная энтальпия

чистого вещества k ; h_k — парциальная мольная энтальпия компонента k в растворе.

Методов определения активностей веществ довольно много, и все они, по утверждению Н. В. Карякина, «основаны на том, что уравнения, справедливые для всех растворов, экстраполируются на бесконечное разбавление, тогда активности в этих уравнениях могут быть заменены величинами, которые поддаются непосредственному измерению» [3, с. 279]. После этого находятся нужные коэффициенты, с их помощью при обратном переходе к каким-либо конкретным конечным концентрациям рассчитываются активности и коэффициенты активности по опытным данным. Это практический метод определения коэффициентов активности. Для растворов сильных электролитов существует также чисто теоретический метод, когда изменение энергии Гиббса связывают с работой переноса из идеального раствора в неидеальный раствор одного моля растворенного вещества. Концентрация вещества при этом постоянна. Рассматривая некоторые силы, ведущие к отклонениям в поведении растворов электролитов от идеального поведения, удалось вывести расчетные уравнения и рассчитать коэффициенты активности. Мы имеем в виду теорию Дебая — Хюккеля, которая в принципе справедлива только для сильно разбавленных растворов. При совершенствовании этой теории (учете большего количества факторов, влияющих на коэффициент активности) расчетные уравнения усложняются, так как вводятся дополнительные коэффициенты, которые находятся эмпирическим путем.

2.2. Определение коэффициентов активности в растворах неэлектролитов

2.2.1. Общие сведения

Всю совокупность взаимодействий между молекулами в реальных растворах можно описать формально, используя вместо концентраций активности ионов. Мы считаем, что все (не разбирая их природы) виды взаимодействий сводятся к *отклонению активно-*

стей от соответствующих концентраций, при этом используется метод активностей Дж. Льюиса.

Запишем выражение для химического потенциала компонента k раствора:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ct}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]},$$

где $\mu_k^{\text{ct}}(p, T)$ — стандартное значение химического потенциала; a_k — активность компонента k раствора; $[a]$ — размерность активности.

При вычислении используется несимметричная система стандартных состояний: для растворителя стандартное состояние — это состояние его в виде чистого вещества.

Активность компонента (a_k) связана с концентрацией его в растворе (c) следующей формулой:

$$a = \gamma c,$$

где γ — коэффициент активности.

Отдельно стоит остановиться на таком моменте. Понятно, что для одного и того же раствора можно использовать различные концентрации, и коэффициенты активности, соответствующие разным концентрациям, будут различаться. Поэтому принято у коэффициента активности в верхнем правом индексе указывать ту шкалу, в которой была выражена концентрация. Так, известны γ^c ; γ^N ; γ^m . Эти коэффициенты активности находятся из следующих соотношений:

$$\gamma^c = \frac{a^c}{c}; \quad \gamma^N = \frac{a^N}{N}; \quad \gamma^m = \frac{a^m}{m}.$$

Кроме того, в растворах электролитов используется еще средний ионный коэффициент активности. О нем подробнее будет рассказано далее, а пока просто отметим, что он обозначается γ_{\pm} .

Активности одного и того же раствора, выраженные в разных шкалах, не совпадают: $a^c \neq a^N \neq a^m$, и, как утверждает Н. В. Карякин, «еще в большей степени различаются коэффициенты активности» [3, с. 276].

Но между этими коэффициентами существует связь, потому что химический потенциал компонента не зависит от способа вы-

ражения концентрации. При очень маленькой концентрации растворов, когда растворы стремятся к бесконечному разбавлению, коэффициенты активности для разных выражений концентрации будут близкими и можно утверждать, что

$$\gamma_{\pm} = \gamma^c = \gamma^N = \gamma^m \rightarrow 1.$$

В иных случаях существуют такие соотношения:

$$\gamma_{\pm} = \gamma^m \left(\rho_1^{\circ} \frac{m_2}{c_2} \right);$$

$$\gamma^N = \gamma^m (1 + 0,001 \nu_2 M_1 m_2),$$

где ρ_1° — плотность чистого растворителя; M_1 — молярная масса растворителя; m_2 — масса растворенного вещества; c_2 — молярная концентрация растворенного вещества; ν_2 — число ионов, на которое распадается растворенное вещество (если оно не диссоциирует, то $\nu_2 = 1$).

2.2.2. Вычисление активности по закону распределения Нернста

Закон распределения Нернста характеризует равновесное распределение какого-либо компонента между двумя не смешивающимися между собой жидкостями. Этот закон выводится из равенства химических потенциалов того компонента, который распределяется в каждой из несмешивающихся фаз, образуя растворы с молярными долями в первой фазе $N_k^{(1)}$, во второй фазе $N_k^{(2)}$.

Закон распределения Нернста вытекает из равенства химических потенциалов компонента в двух несмешивающихся фазах. Он записывается для идеальных растворов следующим образом:

$$K_{\text{расп}} = \frac{N_k^{(1)}}{N_k^{(2)}},$$

где $K_{\text{расп}}$ — константа распределения.

А если распределяемый компонент в одной из фаз образует не идеальный, а реальный раствор? Тогда, зная константу распре-

деления, можно будет найти коэффициент активности компонента в том растворе, где он не образует идеальный раствор. Перейдя к выражению химических потенциалов компонента через его активности в указанных фазах $a_k^{(1)}$ и $a_k^{(2)}$, получим:

$$K_{\text{расп}} = \frac{a_k^{(1)}}{a_k^{(2)}}. \quad (2.1)$$

Активность связана с концентрацией через коэффициент активности. Например, пусть концентрация выражается в c -шкале, тогда $a_k = c_k \gamma_k$, а константа распределения будет выражена следующим образом:

$$K_{\text{расп}} = \frac{a_k^{(1)}}{a_k^{(2)}} = \frac{c_k^{(1)} \gamma_k^{(1)}}{c_k^{(2)} \gamma_k^{(2)}}, \quad (2.2)$$

где $a_k^{(1)}, \gamma_k^{(1)}$ — активность и коэффициент активности вещества в растворе, образованном жидкостью 1; $a_k^{(2)}, \gamma_k^{(2)}$ — активность и коэффициент активности вещества в растворе, образованном жидкостью 2.

Этот метод используют, если распределяемое между двумя несмешивающимися жидкостями вещество в одной жидкой фазе образует идеальный раствор, а во второй — реальный.

В некоторых жидких системах распределяющееся вещество имеет разную среднюю величину частиц в разных растворителях. Это связано с тем, что молекулы распределяющегося вещества в каких-то растворителях могут диссоциировать или, наоборот, ассоциировать. В этих случаях соотношение (2.1) принимает вид:

$$K_{\text{расп}} = \frac{(a_k^{(1)})^n}{a_k^{(2)}}, \quad (2.3)$$

где коэффициент n характеризует отношение средних молярных масс распределяющегося вещества в первой фазе M' и во второй фазе M'' :

$$n = \frac{M''}{M'}. \quad (2.4)$$

Совместное рассмотрение формул (2.3) и (2.4) позволяет оценить наличие явлений диссоциации и ассоциации в растворах и среднюю молярную массу распределяющегося вещества.

В случае, когда одна из фаз является идеальным разбавленным раствором, а другая нет, уравнение (2.3) позволит рассчитать коэффициент активности в неидеальной фазе.

Для этого нужно экспериментально измерить концентрации вещества в первой $c_k^{(1)}$ и второй $c_k^{(2)}$ фазах. Затем построить график

зависимости отношения $\frac{c_k^{(1)}}{c_k^{(2)}}$ от $c_k^{(1)}$. Эту зависимость нужно экстраполировать на нулевое значение $c_k^{(1)}$. Константа распределения

будет равна $\frac{c_k^{(1)}}{c_k^{(2)}}$. Затем, располагая величиной константы распределения и зная активность вещества в одной фазе, можно найти активность ее в другой фазе.

Например, известны значения молярно-объемных концентраций хлорида ртути (II) в водном слое $c^{(H_2O)}$ и в бензольном слое $c^{(C_6H_6)}$, характеризующие распределение $HgCl_2$ между водой и бензолом:

$c^{(C_6H_6)}$, моль/л	0,000155	0,000310	0,000619	0,00524	0,01222	0,0210
$c^{(H_2O)}$, моль/л	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,1578	0,2866

Константа распределения может быть вычислена по формуле

$$K(p, T) = \frac{a^{(H_2O)}}{a^{(C_6H_6)}} = \frac{c^{(H_2O)}\gamma^{(H_2O)}}{c^{(C_6H_6)}\gamma^{(C_6H_6)}}.$$

Анализ табличных данных показывает, что в неводном слое концентрация довольно мала, поэтому вполне можно принять, что коэффициент активности соли в этом растворителе (бензоле) равен единице.

$$K_{расп}^a = \frac{a^{(H_2O)}}{c^{(C_6H_6)}} = \frac{c^{(H_2O)}\gamma^{(H_2O)}}{c^{(C_6H_6)}}.$$

На основании данных таблицы можно вычислить концентрационную константу распределения, а затем активность хлорида ртути в водном слое и коэффициент активности по следующим формулам:

$$K_{\text{расп}}^c = \frac{c^{(\text{H}_2\text{O})}}{c^{(\text{C}_6\text{H}_6)}};$$

$$a^{(\text{H}_2\text{O})} = K_{\text{расп}}^c \cdot c^{(\text{C}_6\text{H}_6)};$$

$$\gamma^c = a^{(\text{H}_2\text{O})} / c^{(\text{H}_2\text{O})}.$$

Данные вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения характеристик при различных концентрациях

Параметр	Концентрация, $c^{(\text{H}_2\text{O})}$, моль/л					
	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,1578	0,2866
$K_{\text{расп}}^c$	11,9	11,9	11,92	12,366	12,91	13,65
$a^{(\text{H}_2\text{O})}$, моль/л	0,001845	0,00369	0,007354	0,06236	0,1454	0,2499
γ^c	1	1	0,9965	0,962	0,9215	0,8719

Анализ данных табл. 2 показывает, что при уменьшении концентрации раствора коэффициент активности стремится к единице, а в очень разбавленных растворах он вообще не зависит от концентрации.

Более сложным образом будет происходить вычисление активности в случае распределения салициловой кислоты между бензолом и водой. При температуре 298 К были получены следующие экспериментальные данные о концентрации кислоты в водном слое $c^{(\text{H}_2\text{O})}$ и концентрации ее в бензоле $c^{(\text{C}_6\text{H}_6)}$:

$c^{(\text{H}_2\text{O})}$, моль/л	0,0363	0,0668	0,0940	0,126	0,210	0,283	0,558	0,756	0,912
$c^{(\text{C}_6\text{H}_6)}$, моль/л	0,0184	0,0504	0,0977	0,146	0,329	0,533	1,650	2,810	4,310

Если попытаться вычислить константу обмена по формуле (2.1), то мы получаем ряд значений, свидетельствующих, что отношение

концентраций кислоты в двух фазах непостоянно. Это говорит о том, что происходит изменение мольной массы кислоты, и для нахождения константы обмена нужно использовать формулу (2.3), а значения коэффициентов n и константы обмена определять графически. Прологарифмировав (2.3), получим:

$$\ln c^{(C_6H_6)} = n \ln c^{(H_2O)} - \ln K_{\text{расп}}. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) является уравнением прямой. Прямая, построенная в координатах $\ln c^{(C_6H_6)} \div \ln c^{(H_2O)}$, позволит через угловой коэффициент найти величину n , а через отрезок, отсекаемый на оси ординат, — логарифм константы распределения. Зависимость в указанных координатах для системы «салициловая кислота + вода + бензол» приведена на рис. 2.1.

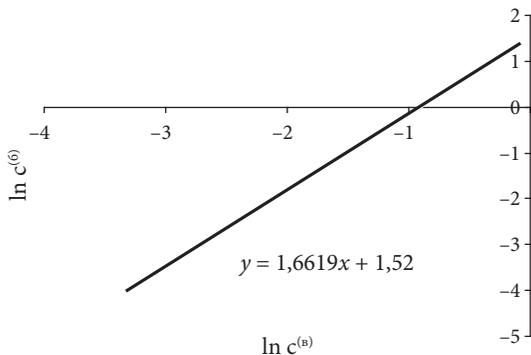


Рис. 2.1 Зависимость логарифма концентрации бензольного раствора салициловой кислоты $\ln c^{(G)}$ от логарифма концентрации салициловой кислоты в воде $\ln c^{(B)}$

По уравнению линии тренда зависимости, приведенному на координатной плоскости рис. 2.1, видно, что угловым коэффициентом $n = 1,66$, а натуральный логарифм константы распределения равен 1,52, т. е. $K_{\text{расп}} = 0,2187$.

Задания для самоконтроля

1. Имеется система, состоящая из двух фаз: водного раствора уксусной кислоты и раствора кислоты в тетрахлорметане. В водном растворе уксусная кислота имеет нормальную мольную массу. Найдите мольную массу кислоты в тетрахлорметане и константу распределения уксусной кислоты в этих растворителях, если известны концентрации кислоты в них:

$c^{(\text{CCl}_4)}$, кг/м ³	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
$c^{(\text{H}_2\text{O})}$, кг/м ³	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0

2. При распределении фенола между водой и бензолом были получены следующие значения концентраций фенола:

$c^{(\text{H}_2\text{O})}$, моль/л	0,0316	0,123	0,327	0,750
$c^{(\text{C}_6\text{H}_6)}$, моль/л	0,077	0,159	0,258	0,390

Вычислите коэффициент распределения фенола в этих растворителях и коэффициент n .

2.2.3. Определение коэффициентов активности по парциальному давлению насыщенного пара

Закон Рауля для реальных растворов имеет вид:

$$p_k = p_k^0 a_k^{\text{ж}} = p_k^0 N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}}. \quad (2.6)$$

Если записать это уравнение иначе, а именно как $p_k^{\text{реал}} = p_k^{\text{ид}} \gamma_k^{\text{ж}}$, то можно получить способ определения коэффициента активности по давлению пара компонента k над раствором:

$$\gamma_k^{\text{ж}} = \frac{p_k^{\text{реал}}}{p_k^{\text{ид}}}. \quad (2.7)$$

Очевидно, что составы растворов, у которых сравниваются парциальные давления компонентов, должны быть одинаковыми. На рис. 2.2 приведены зависимости парциальных давлений

этанола и воды при температуре 293 К от мольной доли этанола в растворе.

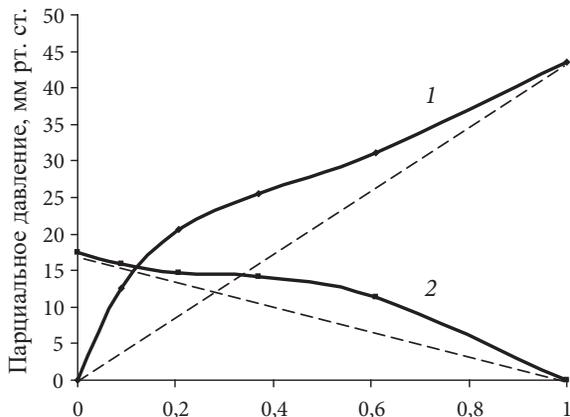


Рис. 2.2. Зависимости парциальных давлений этанола (1) и воды (2) от мольной доли этанола в водно-этаноловом растворе

Для удобства на рис. 2.2 проведены также штриховые линии, показывающие, как должны были располагаться подобные зависимости, если бы раствор вел себя как идеальный.

Существует вариант метода определения коэффициента активности, который как бы объединяет первый и второй методы (см.: [3, с. 280]). Рассматриваем равновесие между жидкостью и паром в бинарной системе, т. е. имеем не две жидкие фазы, а одну — жидкую, вторую — паровую. Коэффициент распределения в таком случае для растворенного вещества можно записать следующим образом:

$$K_{\text{расп}} = \frac{a_k^{(ж)}}{a_k^{(п)}}. \quad (2.8)$$

В случае разбавленного раствора активность растворенного вещества равна концентрации. Будем считать, что концентрация распределяющегося в этих двух фазах вещества k выражена в мольных долях: $a_k^{\text{ж}} = N_k^{\text{ж}}$.

Активность вещества k в паровой фазе можно выразить в шкале парциальных давлений, т. е. $a_k^{(ii)} = p_k$. С учетом этого из выражения для константы распределения следует, что

$$a_k^* = K'_{\text{расп}} p_k, \quad (2.9)$$

где $K'_{\text{расп}}$ — величина константы распределения, полученная при экстраполяции эмпирической зависимости на бесконечное разбавление раствора.

В работе [3, с. 281] приведены сведения об изучении равновесия в растворе «этилацетат (первый компонент, растворитель) — йодистый этил (второй компонент)» при температуре 323 К. Графически эта зависимость представлена на рис. 2.3.

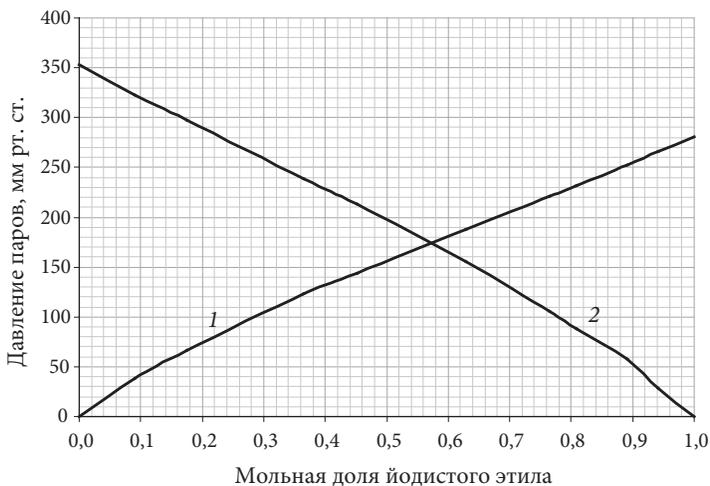


Рис. 2.3. Зависимость парциальных давлений йодистого этила (линия 1) и этилацетата (линия 2) от мольной доли йодистого этила

Если предположить, что пары йодистого этила являются идеальным газом, то по зависимости отношения N_2^*/p_2 от мольной доли йодистого этила N_2^* [3, с. 281] можно путем экстраполяции определить величину константы распределения при бесконечном разведении. Для этого строим графическую зависимость (рис. 2.4).

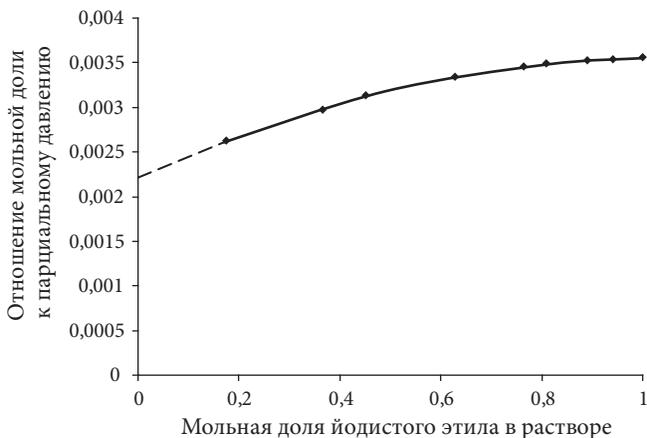


Рис. 2.4. Зависимость отношения мольной доли растворенного вещества к парциальному давлению этого вещества от состава раствора

Экстраполируя эту зависимость на нулевую концентрацию йодистого этила, находим, что константа распределения при бесконечном разбавлении равна 0,00228. Далее, используя найденную константу распределения, можно по формуле $a_2^* = K'_{\text{расп}} p_2$ вычислить активности йодистого этила при всех концентрациях, которые использовались при построении зависимости на рис. 2.4.

Найдем активности обоих компонентов рассматриваемого раствора при мольных долях йодистого этила, равных 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8.

Определим по рис. 2.3 значения парциальных давлений йодистого этила и этилацетата при указанных мольных долях йодистого этила:

N_2^*	0,2	0,4	0,6	0,8
p_2 , мм рт. ст.	75	130	180	230
p_1 , мм рт. ст.	290	230	165	90

Активность йодистого этила находим по формуле $a_2^* = K'_{\text{расп}} p_2$,

а активность этилацетата — как отношение $a_1^* = \frac{p_1}{p_1^o}$, где p_1^o — дав-

ление пара чистого этилацетата, равное 353,4 мм рт. ст. В результате вычислений получаем:

$N_2^{\text{ж}}$	0,2	0,4	0,6	0,8
$a_2^{\text{ж}}$	0,171	0,296	0,410	0,524
$a_1^{\text{ж}}$	0,820	0,651	0,467	0,255

Задания для самоконтроля

Ниже приведены задания для определения коэффициентов активности методом парциальных давлений.

В каждом варианте задания нужно:

- построить графики зависимости парциальных давлений компонентов от мольной доли второго компонента в жидкой фазе;
- вычислить и построить зависимость общего давления пара обоих компонентов от состава жидкой фазы;
- определить, имеются ли отклонения от закона Рауля; указать, каков их знак;
- вычислить коэффициенты активности каждого компонента раствора в системе при разных мольных долях второго компонента в жидкой фазе.

1. При исследовании бинарной системы «вода (компонент 1) — метанол (компонент 2)» была получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли метанола в жидкой фазе:

$N_2^{(\text{ж})}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	0,316	0,273	0,207	0,147	0,087	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	0,453	0,813	1,120	1,400	1,687

2. При исследовании равновесия системы «вода (компонент 1) — ацетон (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от состава жидкой фазы, выраженного через мольную долю ацетона:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	0,316	0,267	0,253	0,220	0,149	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	1,879	2,253	2,479	2,706	3,056

3. Для системы «вода (компонент 1) — 1,4-диоксан (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли 1,4-диоксана в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	0,316	0,287	0,260	0,231	0,189	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	0,287	0,369	0,407	0,441	0,492

4. Для системы «этанол (компонент 1) — бензол (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли бензола в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	0,596	0,500	0,447	0,407	0,343	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	0,600	0,806	0,897	0,949	0,990

5. Для системы «ацетон (компонент 1) — диэтиловый эфир (компонент 2)» есть зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли эфира в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	3,769	3,132	2,533	1,933	1,200	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	2,666	4,399	5,838	7,131	8,611

6. Для системы «хлороформ (компонент 1) — диэтиловый эфир (компонент 2)» есть зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли эфира в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	1,933	1,48	0,92	0,46	0,165	0
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0	0,46	1,287	2,666	4,093	5,333

7. Для системы «ацетон (компонент 1) — сероуглерод (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли сероуглерода в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	4,586	3,866	3,4	3,066	2,533	0
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0	3,733	5,04	5,666	6,133	6,826

8. Для системы «ацетон (компонент 1) — хлороформ (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли хлороформа в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	4,586	3,6	2,44	1,36	0,56	0
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0	0,453	1,093	1,973	3	3,906

9. Для системы «диэтиловый эфир (компонент 1) — ацетон (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли ацетона в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	8,611	7,131	5,838	4,399	2,666	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	1,200	1,933	2,533	3,132	3,769

10. Для системы «бензол (компонент 1) — этанол (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли этанола в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	0,990	0,949	0,897	0,806	0,600	0,000
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	0,343	0,407	0,447	0,500	0,596

11. Для системы «хлороформ (компонент 1) — диэтиловый эфир (компонент 2)» получена зависимость парциальных давлений компонентов от мольной доли эфира в жидкой фазе:

$N_2^{(ж)}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1 \cdot 10^{-4}$, Па	1,933	1,48	0,92	0,46	0,165	0
$p_2 \cdot 10^{-4}$, Па	0	0,46	1,287	2,666	4,093	5,333

2.2.4. Определение активности по уравнению Гиббса — Дюгема

С помощью уравнения Гиббса — Дюгема, зная активность одного компонента бинарного раствора, можно найти активность другого компонента. Кроме того, зная активность компонента при какой-либо одной температуре, можно найти активность при любой другой температуре. Рассмотрим последовательно решение этих двух задач.

Одна из форм уравнения Гиббса — Дюгема имеет вид:

$$N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (2.10)$$

Продифференцировав соотношение (2.10) по мольной доле второго компонента, получим:

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^0}{\partial N_2} \right)_{p,T} + N_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^0}{\partial N_2} \right)_{p,T} = 0.$$

Но $N_1 = 1 - N_2$, следовательно, $dN_1 = -dN_2$.

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^0}{\partial N_1} \right)_{p,T} = N_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^0}{\partial N_2} \right)_{p,T}. \quad (2.11)$$

Это уравнение позволит по концентрационной зависимости коэффициента активности одного компонента раствора найти коэффициенты активности второго компонента.

Например, известна зависимость коэффициента активности свинца от его мольной доли в жидком расплаве свинец — висмут. Эта зависимость имеет вид: $\lg \gamma_{pb} = -0,32(1 - N_{pb})^2$. Рассмотрим, как, используя этот метод, найти, чему будет равен коэффициент активности висмута, например, при его мольной доле 0,4. Записываем уравнение Гиббса — Дюгема:

$$N_{\text{Bi}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Bi}}}{\partial N_{\text{Bi}}} \right)_{p,T} = N_{\text{Pb}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Pb}}}{\partial N_{\text{Pb}}} \right)_{p,T}.$$

В правой части имеем $\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Pb}}}{\partial N_{\text{Pb}}} \right)_{p,T} = \ln 10 \cdot 2 \cdot 0,32(1 - N_{\text{Pb}})$.

$$\int_0^{\ln \gamma_{\text{Bi}}} d \ln \gamma_{\text{Bi}} = \ln 10 \cdot 0,64 \int_0^{N_{\text{Pb}}} N_{\text{Pb}} dN_{\text{Bi}} = -\ln 10 \cdot 0,64 \int_0^{N_{\text{Pb}}} N_{\text{Pb}} dN_{\text{Pb}}.$$

$$\ln \gamma_{\text{Bi}} = -\ln 10 \cdot 0,32 N_{\text{Pb}}^2;$$

$$\lg \gamma_{\text{Bi}} = -0,32(1 - N_{\text{Bi}})^2 = -0,32 \cdot (1 - 0,4)^2.$$

Значит, $\gamma_{\text{Bi}} = 0,77$.

Также используют метод, который основан на применении уравнения Гиббса — Дюгема, его можно еще назвать методом определения активности растворенного вещества по давлению пара растворителя. Уравнение Гиббса — Дюгема можно записать и в таком виде:

$$d \ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1. \quad (2.12)$$

Интегрирование уравнения (2.12) приводит к следующему соотношению:

$$\ln a_2 - \ln a_2' = \int_{a_1'}^{a_1} -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1, \quad (2.13)$$

где a_1' и a_2' — известные активности растворителя и растворенного вещества.

Это уравнение решается графически. Эмпирически получают табличные данные зависимости активности одного компонента a_1 от его мольной доли, т. е. зависимости $a_1 = f(N_1)$. Затем вычисляют последовательно всю правую часть уравнения (2.12) и строят график зависимости N_1/N_2 от $\ln a_1$.

Чтобы этот метод был понятнее, рассмотрим пример. Имеется гомогенная система «хлороформ (компонент 1) — ацетон (компонент 2)». Парциальные давления хлороформа в этом растворе в зависимости от мольной доли хлороформа имеют следующие значения:

N_1	0,4	0,5	0,6	0,7	1,0
p_1 , гПа	140	196	259	309	496

Известно, что коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,34, составляет 0,491. Рассмотрим, как можно найти по этим данным коэффициент активности ацетона, например, при его мольной доле 0,4.

Для решения нам подойдет уравнение (2.13):

$$\ln a_2 - \ln a'_2 = \int_{a'_1}^{a_1} -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1.$$

Но для графического вычисления интеграла в правой части нужно произвести некоторые дополнительные вычисления:

— найти мольную долю второго компонента (ацетона);

— найти отношение мольных долей $\frac{N_1}{N_2}$;

— определить активность хлороформа, полагая, что она равна отношению парциального давления к давлению пара над чистым

хлороформом, т. е. $a_1 = \frac{p_1}{p_1^o}$.

Затем нужно перевести эту активность в логарифмическую форму. Это все довольно несложные процедуры, поэтому мы их опустим и сразу приведем полученную графическую зависимость

$$\frac{N_1}{N_2} = f(-\ln a_1) \text{ (рис. 2.5).}$$

Обычно такой график строят на миллиметровой бумаге. Возникает вопрос: как определяют вертикальные ограничения на данном

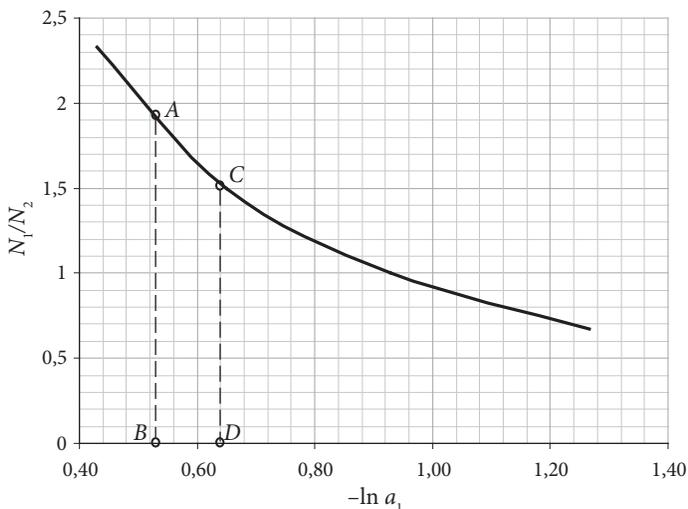


Рис. 2.5. Зависимость отношения мольных долей от логарифма активности

графике? Рассуждаем так: при мольной доле ацетона, которая нам известна и равна 0,34, отношение мольных долей будет составлять 1,94. Находим точку A на зависимости, ее ордината равна 1,94. Линия AB — левая ограничительная линия площади, которую нужно вычислить. Нужно найти коэффициент активности при мольной доле ацетона, равной 0,4. Значит, отношение мольных долей в этом случае будет равно 1,5. Ордината точки C на зависимости соответствует 1,5. Следовательно, нужно вычислить площадь под кривой, ограниченную линиями $ACDB$. Так мы найдем интеграл. Далее воспользуемся уравнением (2.13) и получим, что активность ацетона равна 0,214, следовательно, коэффициент активности будет равен 0,54.

А если нужно найти коэффициенты активности компонента при другой температуре, чем та, при которой они известны, то следует воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца. Запишем это уравнение в формате мольных величин, заменим мольную энергию Гиббса, входящую в это уравнение, на химический потенциал:

$$\left\{ \frac{\partial \left(\frac{\Delta g}{T} \right)}{\partial T} \right\}_p = -\frac{\Delta h}{T^2} = \left\{ \frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} \right\}_p.$$

Понятно, что при растворении вещества в растворителе установится равновесие и активность компонента k в растворе будет равна a_k . Если в качестве стандартного принять состояние в виде чистого вещества, то химический потенциал вещества k , когда это вещество растворилось и стало компонентом k раствора, можно выразить таким образом:

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln \frac{a_k}{[a]},$$

где μ_k° — стандартный химический потенциал компонента k .

Подставим выражение химического потенциала в уравнение Гиббса — Гельмгольца, опустим символ размерности активности для удобства и получим:

$$-\frac{\Delta h_k}{T^2} = \left\{ \frac{\partial \left(\frac{\mu_k}{T} \right)}{\partial T} \right\}_p = \left\{ \frac{\partial \left(\frac{\mu_k^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right\}_p + R \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta h_k^\circ}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right)_p,$$

где Δh_k° и Δh_k — мольные энтальпии чистого вещества k и парциальная мольная энтальпия компонента k в растворе.

Полученное соотношение удобно преобразовать к виду:

$$\left\{ \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial T} \right\}_p = -\frac{\Delta h_k - \Delta h_k^\circ}{RT^2}.$$

Проинтегрировав полученное дифференциальное уравнение, можно вычислить коэффициент активности, определив экспериментально изменение энтальпии при образовании раствора.

Недостатком рассмотренных методов определения активности, по утверждению А. Стромберга, «является то, что они зависят

не только от химического потенциала, но и от других парциальных молярных величин (парциальной молярной энтальпии, парциального молярного объема компонента и др.), которые нужно находить из опыта» [6, с. 209].

Задания для самоконтроля

1. Имеется гомогенная система «хлороформ (компонент 1) — ацетон (компонент 2)». Парциальные давления хлороформа в этом растворе в зависимости от мольной доли хлороформа имеют следующие значения:

N_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
p_1 , гПа	24	55	92	140	196	259	323	385	444	496

Известно, что коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,34, составляет 0,491. Найдите коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,2.

2. Имеется гомогенная система «хлороформ (компонент 1) — ацетон (компонент 2)». Парциальные давления хлороформа в этом растворе в зависимости от мольной доли хлороформа имеют следующие значения:

N_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
p_1 , гПа	24	55	92	140	196	259	323	385	444	496

Известно, что коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,34, составляет 0,491. Найдите коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,5.

3. Имеется гомогенная система «хлороформ (компонент 1) — ацетон (компонент 2)». Парциальные давления хлороформа в этом растворе в зависимости от мольной доли хлороформа имеют следующие значения:

N_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
p_1 , гПа	24	55	92	140	196	259	323	385	444	496

Известно, что коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,34, составляет 0,491. Найдите коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,6.

4. Имеется гомогенная система «хлороформ (компонент 1) — ацетон (компонент 2)». Парциальные давления хлороформа в этом растворе в зависимости от мольной доли хлороформа имеют следующие значения:

N_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
p_1 , гПа	24	55	92	140	196	259	323	385	444	496

Известно, что коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,34, составляет 0,491. Найдите коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,7.

5. Имеется гомогенная система «хлороформ (компонент 1) — ацетон (компонент 2)». Парциальные давления хлороформа в этом растворе в зависимости от мольной доли хлороформа имеют следующие значения:

N_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
p_1 , гПа	24	55	92	140	196	259	323	385	444	496

Известно, что коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,34, составляет 0,491. Найдите коэффициент активности ацетона при его мольной доле, равной 0,8.

2.2.5. Определение коэффициентов активности по фазовым диаграммам

При рассмотрении фазовой диаграммы бинарной системы с простой эвтектикой для обоснования положения линий ликвидуса обычно используют уравнение Шредера. Для левой части диаграммы веществ А и В это уравнение применяют в виде

$\ln N_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_A^{\text{о,пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right)$, а для правой части диаграммы — в виде

$$\ln N_B^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_B^{\text{о,пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_B^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Очевидно, что используется уравнение Шредера для идеальных растворов. В уравнении Шредера для реальных растворов обязательно фигурировал бы коэффициент активности. Реальные растворы редко подчиняются законам совершенных идеальных растворов, поэтому по реальной фазовой диаграмме вдоль линии ликвидуса вполне можно определить коэффициенты активности компонентов.

Если за стандартное состояние для компонента А (слева на диаграмме) принято чистое вещество А, то активность компонента А в жидком расплаве равна:

$$\ln a_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_A^{\text{о,пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right),$$

а для компонента В справа от эвтектической точки активность ве-

щества В можно вычислить по уравнению $\ln a_B^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_B^{\text{о,пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_B^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right)$.

В каждой из областей (слева или справа от точки эвтектики) активность компонентов А и В находится различными методами. В той части диаграммы, где уравнение линии ликвидуса строили из расчета, что А — растворитель, по уравнению Шредера находим активность А (и, соответственно, коэффициент активности А). Активность коэффициента В находим по ранее рассмотренному методу с помощью уравнения Гиббса — Дюгема. И наоборот, справа от точки эвтектики по методу Гиббса — Дюгема определяем активность компонента А, располагая значением найденной по уравнению Шредера активности вещества В. Этот метод описан в работе [7, с. 84].

2.2.6. Расчет активности вещества в растворе по понижению температуры кристаллизации раствора

Рассмотрим водный раствор некоего нелетучего вещества. Уравнение Гиббса — Дюгема можно записать как

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0. \quad (2.14)$$

Или следующим образом:

$$d \ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1. \quad (2.15)$$

Преобразование выражения (2.15) с учетом связи между концентрационными шкалами приводит к соотношению

$$d \ln a_2 = -\frac{55,51}{m_2} d \ln a_1, \quad (2.16)$$

где m_2 — концентрация растворенного вещества, выраженная в шкале моляльностей.

Взяв далее производную выражения (2.16) по температуре, получим:

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{55,51}{m_2} \frac{d \ln a_1}{dT}. \quad (2.17)$$

Из термодинамического описания растворов известно, что зависимость активности любого компонента раствора (в том числе и растворителя) от температуры определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_p = \frac{h_1^o - h_1}{RT^2} = \frac{\Delta h_1^{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (2.18)$$

где h_1^o — молярная энтальпия растворителя в чистом растворителе; h_1 — парциальная молярная энтальпия растворителя в растворе, из которого происходит кристаллизация; $\Delta h_1^{\text{пл}}$ — молярная энтальпия плавления растворителя.

В случае разбавленного водного раствора имеет смысл упростить выражение (2.17) после подстановки в него уравнения (2.18),

подставив туда также численные значения величин универсальной газовой постоянной, температуры кристаллизации чистого растворителя, мольной энтальпии смешения растворителя, т. е. в случае водного раствора получим:

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{55,51}{m_2} \frac{d \ln a_1}{dT} = -\frac{55,51}{m_2} \frac{\Delta h_1^m}{RT^2} = -\frac{55,51 \cdot 6016}{8,314 \cdot 273^2 \cdot m_2} = -\frac{0,538}{m_2}.$$

Далее проводим интегрирование:

$$d \ln a_2 = -\frac{0,538}{m_2} dT;$$

$$d \ln a_2 = \frac{0,538}{m_2} d(T_1^0 - T) = \frac{0,538}{m_2} d\Delta T^{\text{кр}}. \quad (2.19)$$

Обычно для решения уравнения (2.19) вводят дополнительное обозначение:

$$j = 1 - \left(\frac{0,538 \Delta T^{\text{кр}}}{m_2} \right). \quad (2.20)$$

Тогда имеем $-j = \left(\frac{0,538 \Delta T^{\text{кр}}}{m_2} \right) - 1$, а дифференциал j равен:

$$-dj = \left(\frac{0,538 \Delta T^{\text{кр}}}{m_2} \right) - \left(\frac{0,538 \Delta T^{\text{кр}} dm}{(m_2)^2} \right).$$

Математические преобразования приводят к следующему выражению:

$$-\ln \frac{a_2}{m_2} = -\ln \gamma_2^m = \int_0^{m_2} j d \ln m_2 + j. \quad (2.21)$$

Считается, что до моляльности в пределах пяти это уравнение является точным, если интегрирование вести по зависимости $j/m_2 = f(m_2)$.

Для сильно разбавленных растворов неэлектролитов уравнение (2.21) трансформируется в более простое:

$$\ln \frac{a_2}{m_2} = \ln \gamma_2^m = -2j. \quad (2.22)$$

Следует отметить, что мы упростили уравнение (2.17), подставив численные значения, характерные для воды как растворителя. В общем случае можно было бы оставить вместо тех значений, что были заменены, равнозначное их произведению соотношение, обозначаемое как криоскопическая постоянная K_1 . И тогда уравнение (2.20) будет иметь вид:

$$j = 1 - \frac{\Delta T^{\text{кр}}}{K_1 m_2}. \quad (2.23)$$

Коэффициент активности можно найти по уравнениям (2.21) и (2.22), располагая данными о значении криоскопической постоянной растворителя, концентрации раствора и понижении температуры кристаллизации.

Например, чтобы найти коэффициент активности водного раствора глицерина концентрации 0,1 моль/л, мы определили, что такой раствор замерзает при $-0,2$ °С. Температура замерзания чистой воды известна, значит, понижение температуры замерзания раствора равно: $\Delta T^{\text{кр}} = 0 - (-0,2) = 0,2$ К. Криоскопическая постоянная для воды равна 1,86.

$$j = 1 - \frac{\Delta T^{\text{кр}}}{K_1 m_2} = 1 - \frac{0,2}{1,86 \cdot 0,1} = -0,075.$$

По уравнению (2.22) $\ln \frac{a_2}{m_2} = \ln \gamma_2^m = -2j$, следовательно:

$$\ln \gamma_2 = -2 \cdot (-0,075) = 0,150; \quad \gamma_2 = 1,162.$$

Для более глубокого понимания этого метода рассмотрим, как можно найти коэффициенты активности сахарозы по полученным экспериментальным значениям понижения температуры кристаллиза-

ции серии растворов сахарозы различной моляльности. Поскольку данный метод предполагает вычисление различных значений величин, составим вспомогательную таблицу:

m_2	0,800	1,574	2,114	2,922	3,572	4,384
$\Delta T^{\text{кр}}$	1,6	3,42	4,91	7,31	9,32	11,98
$-j$	0,076	0,169	0,250	0,346	0,404	0,469
$-j/m_2$	0,095	0,107	0,118	0,118	0,113	0,107

Графическая зависимость $-j/m_2 = f(m_2)$, построенная по данным таблицы, приведена на рис. 2.6.

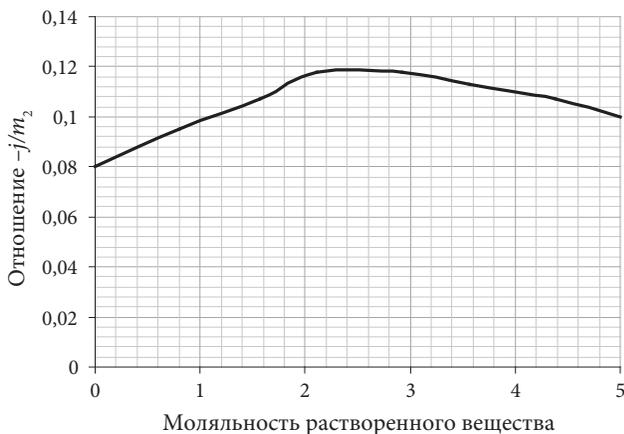


Рис. 2.6. Зависимость отношения $-j/m_2$ от моляльности растворенного вещества

Далее нужно определить площадь, которая размещается между кривой и осью абсцисс, т. е. определить интеграл, и таким образом вычислить натуральный логарифм коэффициента активности, а затем можно найти и сам коэффициент. При той моляльности, при которой мы ограничим вертикалью площадь под кривой, мы и будем определять коэффициент активности.

Выполненные расчеты позволяют представить зависимость коэффициента активности сахарозы от концентрации раствора (рис. 2.7).

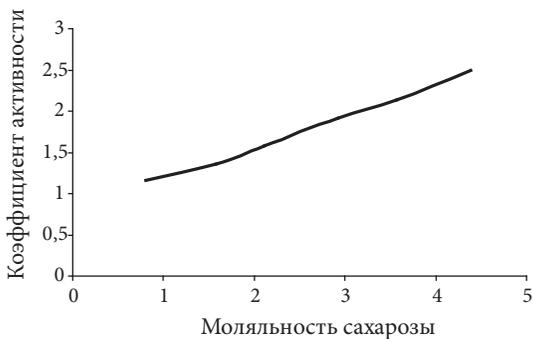


Рис. 2.7. Зависимость коэффициента активности сахарозы в водном раствора от концентрации раствора

Из рис. 2.7 видно, что с увеличением концентрации раствора сахарозы коэффициент активности все дальше отдалается от единицы.

Еще один пример рассмотрим для случая, когда интеграл можно вычислить без построения графика. После растворения 1,143 моль *n*-крезола в 1 кг бензола температура замерзания полученного раствора будет на 3,773 К ниже, чем температура замерзания чистого бензола, которая равна 278,53 К. Мольная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, мольные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К).

Нужно рассчитать активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе. Чтобы было удобнее, запишем имеющиеся данные в виде символов. Итак, дано: $\Delta T^{\text{кр}} = 3,773 \text{ К}$; $T_1^{\circ} = 278,53 \text{ К}$; $\Delta h_{1(\text{пл})}^{\circ} = 9832,4 \text{ Дж/моль}$;

$$c_{p,1}^{\text{ж}} = 133,05 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; c_{p,1}^{\text{тв}} = 135,14 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Выразим сначала мольную теплоту плавления при новой температуре:

$$\Delta h_{1(T)}^{\circ, \text{пл}} = \Delta h_{1(T^{\circ})}^{\circ, \text{пл}} + \Delta c_p (T - T^{\circ}). \quad (2.24)$$

Теперь подставим уравнение (2.24) в уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T} \right)_{p, N_k} = \frac{h_k^o - h_k}{RT^2}$$

и получим:

$$\int_{T^o}^T \frac{[\Delta h_{1(T^o)}^{o,III} + \Delta c_p (T - T^o)] dT}{RT^2} = \int_1^{a_1} d \ln a_1. \quad (2.25)$$

Последовательно берем интегралы в обеих частях уравнения:

$$\int_1^{a_1} d \ln a_1 = \int_{T^o}^T \frac{\Delta h_{1(T^o)}^{o,III} dT}{RT^2} + \int_{T^o}^T \frac{\Delta c_p T dT}{RT^2} - \int_{T^o}^T \frac{\Delta c_p T^o dT}{RT^2}.$$

Получаем:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta h_{1(T^o)}^{o,III} \Delta T}{RTT^o} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T}{T^o} + \frac{\Delta c_p \Delta T}{RT}.$$

Поскольку в заданиях для самоконтроля присутствуют задания с подобными расчетами, приведем вычисления с подстановкой численных значений.

Предварительно вычислим: $\Delta c_p = c_{p,1}^{TB} - c_{p,1}^{ж} = 135,14 - 133,05 = 2,09$ Дж/(моль · К).

Затем подставим необходимые данные в расчетное уравнение:

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= \frac{9832,4 \cdot (-3,773)}{8,314 \cdot 278,53 \cdot 274,757} + \\ &+ \frac{2,09}{8,314} \ln \frac{274,757}{278,53} + \frac{2,09 \cdot (-3,773)}{8,314 \cdot 274,757} = -0,06505. \end{aligned}$$

Получим: $a_1 = 0,937$; $\gamma_1 = 1,021$.

Задания для самоконтроля

1. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 0,2906 моль/кг. Понижение температуры замерзания раствора составило 1,305 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Молярная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, молярные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

2. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 0,3867 моль/кг. Понижение температуры замерзания раствора составило 1,663 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Молярная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, молярные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

3. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 0,0861 моль/кг. Понижение температуры замерзания раствора составило 0,42 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Молярная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, молярные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

4. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 0,2341 моль/кг. Понижение температуры замерзания раствора составило 1,10 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Молярная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, молярные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

5. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 1,466 моль/кг. Понижение температуры замерзания

раствора составило 4,405 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Мольная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, мольные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

6. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 0,639 моль/кг. Понижение температуры замерзания раствора составило 2,539 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Мольная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, мольные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

7. После растворения *n*-крезола в бензоле образовался раствор моляльности 0,995 моль/кг. Понижение температуры замерзания раствора составило 3,483 К. Температура замерзания чистого бензола равна 278,53 К. Мольная теплота плавления бензола равна 9832,4 Дж/моль, мольные изобарные теплоемкости бензола равны: в жидком состоянии 133,05 Дж/(моль · К), в твердом состоянии 135,14 Дж/(моль · К). Вычислите активность и коэффициент активности бензола в полученном растворе.

2.3. Определение коэффициентов активности в растворах электролитов

2.3.1. Понятие о средних ионных коэффициентах активности

Растворы электролитов относятся к реальным растворам. В них нельзя пренебрегать силами межмолекулярного взаимодействия. Конечно, теоретически можно рассчитать силы кулоновского взаимодействия между различными ионами, между этими ионами и диполями растворителя, между самими диполями растворителя, а также между ионами и индуцированными диполями. Но невоз-

можно одновременно учесть все наблюдаемые взаимодействия. А ведь, кроме того, нужно учесть специфические взаимодействия: водородную связь и явление ассоциации. Эта задача кажется нерешаемой. Именно тут можно применить подход, предложенный когда-то Дж. Льюисом. Он предложил описать совместное влияние разных взаимодействий на изменение свойств реального раствора с помощью введения в термодинамические уравнения так называемого коэффициента активности.

В качестве стандартного состояния для электролита выбирают состояние гипотетического раствора единичной концентрации в определенной шкале при температуре и давлении, равных температуре и давлению исходного раствора. Известно, что в растворах электролитов используют не просто коэффициенты активности, а «средние ионные коэффициенты активности». Такое понятие возникло потому, что невозможно изготовить раствор электролита, содержащий только анионы или только катионы. В растворе электролита всегда соблюдается электронейтральность: количество ионов одного знака по заряду равно числу ионов другого знака. Поэтому экспериментально найти коэффициент активности катиона или аниона в растворе электролита невозможно.

Будем обозначать индексом « k » электролит в целом, например, в символьном выражении NaCl , CaCl_2 и т. д., индексом « i » — ионы в общем виде.

Рассмотрим соль, составленную металлом (M) и анионом (A) кислоты, т. е. в символьном выражении $\text{M}_{v_+} \text{A}_{v_-}$, которая в водном растворе диссоциирует на ионы.



где v_+ , v_- — стехиометрические коэффициенты ионов в молекуле вещества.

Выражение для химического потенциала растворенного вещества можно записать с учетом аддитивности как

$$\mu_{\text{MA}} = v_+ \mu_{\text{M}^+} + v_- \mu_{\text{A}^-},$$

где μ_{M^+} и μ_{A^-} — химический потенциал катиона и аниона.

Подставляя в последнее равенство выражение для химического потенциала, получаем:

$$\mu_k^0 + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \nu_+ \mu_{M^+}^0 + \nu_+ RT \ln \frac{a_{M^+}}{[a]} + \nu_- \mu_{A^-}^0 + \nu_- RT \ln \frac{a_{A^-}}{[a]}.$$

Поскольку очевидно, что

$$\mu^0 = \nu_+ \mu_{M^+}^0 + \nu_- \mu_{A^-}^0,$$

получаем следующие соотношения:

$$RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \nu_+ RT \ln \frac{a_{M^+}}{[a]} + \nu_- RT \ln \frac{a_{A^-}}{[a]};$$

$$\ln \frac{a_k}{[a]} = \ln \left(\frac{a_{M^+}}{[a]} \right)^{\nu_+} + \ln \left(\frac{a_{A^-}}{[a]} \right)^{\nu_-};$$

$$a_k = a_{M^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-} \quad \text{или} \quad a_k = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}.$$

Из двух последних соотношений выводятся понятия средних ионных величин. Так, среднюю ионную активность a_{\pm} находят по формуле

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_k} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}} \quad \text{или} \quad (a_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}.$$

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} рассчитывают по формуле

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \sqrt[\nu]{\gamma_{M^+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{A^-}^{\nu_-}} \quad \text{или} \quad (\gamma_{\pm}^c)^{\nu_+ + \nu_-} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}.$$

Средняя ионная молярность c_{\pm} равна:

$$c_{\pm} = \sqrt[\nu]{c} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \sqrt[\nu]{c_{M^+}^{\nu_+} \cdot c_{A^-}^{\nu_-}}.$$

Рассматривая уравнения вместе, получаем следующие соотношения:

$$a_k = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} (\gamma_{\pm}^c)^{\nu_+ + \nu_-} c^{\nu_+ + \nu_-} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} (\gamma_{\pm}^c)^{\nu} c^{\nu}; \quad (2.26)$$

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_k} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \cdot \gamma_{\pm}^c \cdot c}. \quad (2.27)$$

Средняя ионная активность, например, раствора азотнокислой меди концентрации c может быть найдена таким образом:

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NO}_3^-}^2},$$

т. е.

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{2^2 \cdot 1^1 \cdot \gamma_{\pm}^c \cdot c}.$$

Дж. Льюис предложил также использовать понятие «ионная сила раствора». Эту величину обозначают I и находят по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i. \quad (2.28)$$

Льюисом и Рендаллом также эмпирически была найдена интересная закономерность: коэффициенты активности ионов в растворе электролита зависят от ионной силы раствора, но не зависят от вида остальных ионов в данном растворе. Это правило ионной силы. Понятие ионной силы полезно при сравнении растворов различного состава, так как позволяет учесть электростатическое взаимодействие разноименных ионов. Поскольку электростатическое взаимодействие ионов представляет собой функцию квадрата их заряда, ионная сила является более полезным критерием оценки поведения раствора, чем его концентрация.

2.3.1.1. Вычисление коэффициентов активности по законам ионных равновесий

Этот метод применим для разбавленных растворов слабых электролитов. Так, при диссоциации слабого электролита, например, слабой одноосновной кислоты, которую обозначим НА, закон равновесия имеет вид:

$$K_{\text{НА}}^c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{НА}]},$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{НА}]$ — равновесные концентрации тех частиц, на которые распадается молекула слабого электролита НА.

Если учитывать отклонения свойств раствора от идеальности, то вместо концентраций нужно использовать активности, тогда

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{HA}}}$$

В этом уравнении коэффициент нейтральной формы кислоты вполне можно принять равным единице, тогда с учетом выражения равновесных концентраций через переменную — степень электролитической концентрации уравнение можно трансформировать:

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \gamma_{\pm}^2,$$

где c_0 — концентрация раствора слабой кислоты; α — степень электролитической диссоциации.

Если учитывать, что константа ионизации (диссоциации) — это справочная величина, достоверно определенная различными методами, степень электролитической диссоциации — это величина, которую можно определить из данных по электропроводности (уравнение Аррениуса $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$), то в принципе мы имеем метод определения коэффициентов активности в растворе слабого электролита:

$$\gamma_{\pm} = \left(\frac{K_{\text{HA}}^a (1 - \alpha)}{c_0 \alpha^2} \right)^{1/2}.$$

Однако стоит отметить, что «... в достаточно разбавленных растворах слабых электролитов коэффициент активности ионов мало отличается от единицы. Так, например, тщательные измерения растворов уксусной кислоты в воде показали, что при возрастании концентрации (моль/л) от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 1000 раз, γ_{\pm} отклоняется от единицы (в сторону уменьшения) не более чем на 2–3 %» [3, с. 286].

Еще одно ионное равновесие, которое может подойти для определения коэффициентов активности, — это равновесие в растворе малорастворимого соединения.

Действительно, закон, который описывает это равновесие, имеет вид:

$$PP = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = c_+^{v_+} c_-^{v_-} \gamma_{\pm}^{(v_+ + v_-)},$$

где PP — произведение растворимости малорастворимого соединения.

Из этого соотношения тоже можно вычислить коэффициент активности, если только имеются надежные данные о величине PP . Вообще, чаще все-таки считают, что в насыщенных растворах малорастворимых соединений, при отсутствии каких-либо дополнительных электролитов, средние ионные коэффициенты активности близки к единице.

2.3.1.2. Вычисление коэффициентов активности по теории Дебая — Хюккеля

Вычислить средние ионные коэффициенты активности можно по различным приближениям теории Дебая — Хюккеля. Это подробно рассмотрено в работе [8].

В основе теории лежит уравнение

$$\Delta\mu_i = \mu^{\text{реал}} - \mu^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i,$$

где $\Delta\mu_i$ — разница в значениях химического потенциала иона в реальном и идеальном растворах. Произведение $RT \ln \gamma_i$ — это работа по переносу одного моля ионов из реального в идеальный раствор. Изменение химического потенциала иона можно вычислить по формуле

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial(\Delta G_i)}{\partial n_i}.$$

Чтобы теоретически вычислить изменение энергии Гиббса, авторами теории была предложена модель процесса образования реального раствора электролита, состоящая из трех стадий:

1. В бесконечно разбавленном растворе электролита ионы нейтрализуют (с них удаляют заряд). Полученный раствор вполне можно отнести к идеальным.

2. Далее идет концентрирование раствора до моляльности m , при этом раствор не перестает быть идеальным, никаких тепловых эффектов нет.

3. Ионам, находящимся в растворе, возвращают заряд. Раствор из идеального переходит в реальный. Совершается работа, которую можно вычислить по формуле

$$W_2 = \int_0^{z_1 e} \psi_k dq.$$

Появляется так называемый электростатический потенциал ψ_k . Этот потенциал создается всеми ионами в растворе, но относится к той точке раствора, где находится центр выбранного иона. Чтобы иметь возможность теоретически рассчитать этот потенциал, Дебая и Хюккель ввели понятие «ионная атмосфера».

Математическим результатом теории стали уравнения, которые позволяют вычислить средний ионный коэффициент активности раствора электролита. Особенностью теории является то, что вид этих уравнений зависит от концентрационного диапазона. Исторически это объясняется тем, что авторы теории старались учесть те факторы, которые они не смогли учесть в самом начале работы над теорией.

Первое уравнение теории Дебая — Хюккеля (Д–Х) имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (2.29)$$

где h — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости раствора ϵ и температуры T ; z_+ , z_- — заряды катиона и аниона; I — ионная сила раствора.

Это уравнение называется также предельным законом теории Д–Х, или первым приближением этой теории. Оно верно описывает зависимости эмпирически наблюдаемых коэффициентов активности от концентрации растворов электролитов в небольшом диапазоне концентраций: от 0 до 0,01 моль/л. Анализ уравнения показывает, что только один элемент этого уравнения зависит от природы электролита — коэффициент пропорциональности h . Константа h — это теоретическая константа, она равна:

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Для водных растворов при 298 К константа h равна $0,512 (\text{К}^3 \cdot \text{кг}/\text{моль})^{0,5}$.

Во втором приближении авторы теории постарались учесть тот факт, что ионы не являются точечными зарядами, а имеют определенный размер. При попытке создать более точное уравнение они ввели две константы. Одну можно рассчитать теоретически, это константа B , зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости среды:

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}}.$$

Для водного раствора при 298 К $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5}$.

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{h |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}. \quad (2.30)$$

Вторую константу найти теоретически нельзя. Константа a — расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов. Этот параметр нужно определять экспериментально. На рис. 2.8 приведены некоторые возможные варианты окружения ионов молекулами растворителя и показано, что в каждом случае является параметром a .

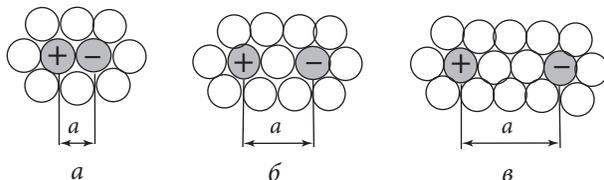


Рис. 2.8. Иллюстрация понятия «эффективный диаметр иона»:

- a — ионы не разделены молекулами растворителя;
- b — ионы разделены одной молекулой растворителя;
- v — ионы разделены двумя молекулами растворителя

Уравнение второго приближения можно использовать в более широком диапазоне концентраций, чем предельный закон теории: до концентрации электролита, равной 0,1 моль/л. Однако и это уравнение не объясняет появление минимума на кривой зависимости коэффициента активности от корня квадратного ионной силы раствора (рис. 2.9), наблюдаемого на зависимостях для многих электролитов.

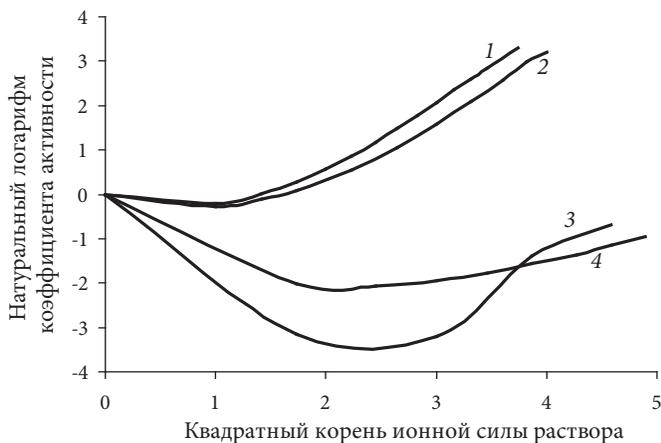


Рис. 2.9. Зависимость логарифма среднего ионного коэффициента активности от квадратного корня ионной силы раствора:
1 — HCl; 2 — KOH; 3 — ZnCl₂; 4 — H₂SO₄

Далее авторами теории была предпринята попытка учесть уменьшение диэлектрической проницаемости раствора около иона за счет возможной поляризации диполей растворителя. Это привело к третьему приближению теории Д-Х:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (2.31)$$

где C — эмпирический коэффициент, зависящий от природы электролита и растворителя.

Теперь уравнение теории стало соответствовать эксперименту, и его можно было использовать до ионной силы раствора электролита, равной 1 моль/л.

Г. Харнед и Б. Оуэн попытались учесть поляризацию растворителя и получили уравнение, которое можно использовать до ионной силы 4 моль/л и в котором появляется еще одна эмпирическая константа D :

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + CI + DI^2. \quad (2.32)$$

Влияние природы растворителя на коэффициент активности. Коэффициент активности ионов будет существенно зависеть от природы растворителя. Так, можно рассмотреть, будет ли меняться средний ионный коэффициент активности хлористого натрия в растворе концентрации 0,002 моль/л, если в качестве растворителя будут выступать ацетон, вода и N -метилформамид (298 К).

Коэффициенты активности в этих средах можем вычислять по уравнению первого приближения теории Д-Х, которое справедливо для ионной силы раствора $\leq 0,01$ моль/л. Для одно-одновалентного электролита, каковым и является хлорид натрия, ионная сила раствора совпадает с концентрацией:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h z_i^2 \sqrt{I}.$$

Значение постоянной h определяет зависимость коэффициента активности от природы растворителя. Постоянную h вычисляем по формуле

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Необходимые для вычислений диэлектрические проницаемости ϵ растворителей находим по справочнику.

Диэлектрическая проницаемость ацетона составляет 20,9, N -метилформамида — 182.

Пример расчета коэффициента h для воды при 298 К:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(78,3 \cdot 298)^{3/2}} = 0,512 (\text{К}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}.$$

Аналогично вычислим значения коэффициентов h для других растворителей.

$$\text{Для ацетона } h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(20,9 \cdot 298)^{3/2}} = 3,71 (\text{К}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5},$$

$$\text{для } N\text{-метилформамида } h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(182 \cdot 298)^{3/2}} = 0,144 (\text{К}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}.$$

Вычисленные по уравнению (2.29) средние ионные коэффициенты активности хлористого натрия в 0,002 моль/л растворе равны:

$$\text{для воды } \lg \gamma_{\pm} = -0,512 \sqrt{0,002} = -0,02289; \gamma_{\pm} = 0,9486;$$

$$\text{для ацетона } \lg \gamma_{\pm} = -3,71 \sqrt{0,002} = -0,1659; \gamma_{\pm} = 0,6825;$$

$$\text{для } N\text{-метилформамида } \lg \gamma_{\pm} = -0,144 \sqrt{0,002} = -0,00643; \gamma_{\pm} = 0,9853.$$

Влияние температуры на коэффициент активности. Сравним значения средних ионных коэффициентов активности в водном растворе 0,02 моль/л хлорида цинка при температуре 293 К и 323 К. Известно, что эффективный диаметр молекулы хлорида цинка при этих температурах одинаков и равен 0,375 нм, а диэлектрическая постоянная воды при этих температурах равна соответственно 80,1 и 69,7.

Здесь нельзя использовать предельный закон теории Д-Х. Величина ионной силы раствора равна: $I = \frac{1}{2} (2^2 \cdot 0,02 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,02) = 0,03$ моль/л, поэтому значения средних ионных коэффициентов активности будем вычислять по уравнению второго приближения теории Д-Х:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}.$$

Для вычислений нужно предварительно определить значения постоянных h и B при температуре 293 К и 323 К по формулам:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}};$$

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\varepsilon T)^{1/2}}.$$

Проводим вычисления при 293 К:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(80,1 \cdot 293)^{3/2}} = 0,5076 (\text{К}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5};$$

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(80,1 \cdot 293)^{1/2}} = 3,28 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5}.$$

Вычисляем постоянные при 323 К:

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(69,7 \cdot 323)^{3/2}} = 0,5390 (\text{К}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5};$$

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(69,7 \cdot 323)^{1/2}} = 3,35 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5}.$$

Вычисляем средние ионные коэффициенты активности.

При температуре 293 К:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0,5076 \cdot |2 \cdot 1| \sqrt{0,03}}{1 + 0,385 \cdot 10^{-9} \cdot 3,28 \cdot 10^9 \sqrt{0,03}} = -0,1443; \quad \gamma_{\pm} = 0,7173.$$

При температуре 323 К:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0,5390 \cdot |2 \cdot 1| \sqrt{0,03}}{1 + 0,385 \cdot 10^{-9} \cdot 3,35 \cdot 10^9 \sqrt{0,03}} = -0,1526; \quad \gamma_{\pm} = 0,7037.$$

Увеличение температуры приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, что способствует увеличению постоянных h и B и уменьшению средних ионных коэффициентов активности.

Теория сильных электролитов, созданная Дебаем и Хюккелем, применима только для очень разбавленных водных растворов. При

более высоких концентрациях она не охватывает все взаимодействия между частицами, находящимися в растворе. При повышении концентрации среднее расстояние между ионами уменьшается и наряду с кулоновскими силами появляются другие силы, действующие на близком расстоянии, — силы Ван-дер-Ваальса. Размеры ионной атмосферы при увеличении концентрации и зарядов ионов становятся сравнимыми с размерами ионов. Меняются плотность ионной атмосферы, ее размеры, скорость ее возникновения и разрушения. Но несмотря на то, что современная теория растворов сильных электролитов, основанная на представлениях Дебая и Хюккеля, все еще далека от совершенства, ее использование позволяет объяснить многие явления, возникающие в ионных системах.

Рассмотрим, как можно вычислить коэффициенты активности в растворе слабой кислоты, используя элементы теории Д-Х.

Концентрационная константа диссоциации уксусной кислоты измерена при разных ионных силах растворов кислоты при температуре 298 К:

I , моль/л	0,001	0,002	0,005	0,007	0,01
$K^c \cdot 10^5$	1,89	1,94	2,07	2,13	2,22

Покажем, как по этим данным можно найти значения среднего ионного коэффициента активности для растворов уксусной кислоты различной концентрации.

Как следует из приведенных экспериментальных данных, концентрационная константа диссоциации кислоты зависит от величины ионной силы раствора, что связано с учетом ион-дипольного и ион-ионного взаимодействия в растворах слабых электролитов. Константу равновесия реакции электролитической диссоциации электролита НА следует записать так:

$$K^a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-} \cdot \gamma_+^c \gamma_-^c}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2.$$

Полагая, что отклонения от идеальности в растворе электролита связаны в основном с кулоновским взаимодействием, можно

принять, что для нейтральной частицы коэффициент активности будет равен единице.

Возьмем отрицательный десятичный логарифм от выражения константы ионизации:

$$pK^a = pK^c - 2\lg \gamma_{\pm}.$$

Ионная сила для слабого 1-1 валентного электролита (НА) равна:

$$I = \alpha \frac{1}{2} (1^2 c + 1^2 c) = \alpha c,$$

где α — степень электролитической диссоциации.

Ввиду явной малости концентраций используем предельный закон теории Д-Х:

$$pK^a = pK^c + 2h\sqrt{\alpha c}.$$

Константа равновесия, выраженная через активности, обычно называется *термодинамической*, а константа равновесия, выраженная через концентрации, называется *кажущейся, или концентрационной*.

Из последнего выражения, если его преобразовать к виду

$$pK^{\bar{n}} = pK^a - 2h\sqrt{\alpha c},$$

следует, что кажущаяся константа равновесия реакции электролитической диссоциации зависит от концентрации электролита.

Анализ последнего уравнения показывает также, что если изобразить данные условия задачи графически в координатах $pK^c - \sqrt{I}$, то зависимость должна быть линейной (рис. 2.10), а отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволит определить величину термодинамической константы диссоциации, поскольку он равен pK^a .

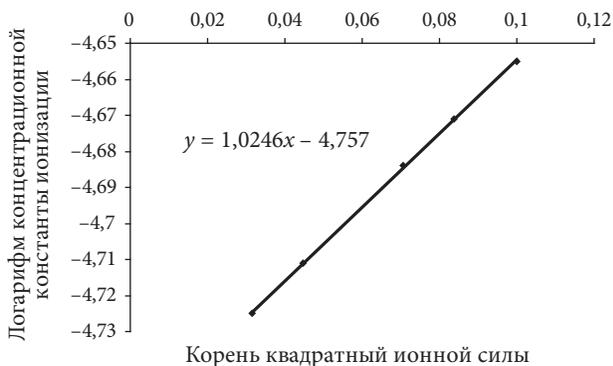
Переводим данные условия (табл. 3) в нужный формат и строим график (рис. 2.10).

При компьютерном построении зависимости отрезок, отсекаемый на оси ординат, легко находится из уравнения линии тренда, которая приведена на плоскости рис. 2.10.

Получаем, что $\lg K^a = -4,7569$. Откуда $K^a = 1,7502 \cdot 10^{-5}$.

Данные условия и результаты вычислений

Параметр	Значение				
	I , моль/л	0,001	0,002	0,005	0,007
$K^c \cdot 10^5$	1,89	1,94	2,07	2,13	2,22
\sqrt{I} , (моль/л) ^{0,5}	0,0316	0,0447	0,0707	0,0837	0,1000
$\lg K^c$	-4,725	-4,711	-4,684	-4,671	-4,655

Рис. 2.10. Зависимость $\lg K^c$ от корня квадратного ионной силы раствора

Для того чтобы найти средний ионный коэффициент активности, нужно воспользоваться соотношением $K^a = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2$, из которого следует, что

$$\gamma_{\pm}^c = \sqrt{K^a / K^c}.$$

Средний ионный коэффициент активности, например, при $I = 0,005$ моль/л, равен: $\gamma_{\pm}^c = \sqrt{1,75/2,07} = 0,9195$.

Задания для самоконтроля

1. По уравнению теории Дебая — Хюккеля при температуре 298 К вычислить средние ионные коэффициенты активности ионов в водном растворе CaCl_2 при концентрациях раствора 0,001 моль/л

и 0,02 моль/л, если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен 0,52 нм, а диэлектрическая постоянная воды при этой температуре равна 78,3.

2. По уравнению теории Дебая — Хюккеля при температуре 298 К вычислить средние ионные коэффициенты активности ионов в водном растворе $ZnCl_2$ при концентрациях раствора 0,001 моль/л и 0,01 моль/л, если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен 0,375 нм, а диэлектрическая постоянная воды при этой температуре равна 78,3.

3. По уравнению теории Дебая — Хюккеля при температуре 298 К вычислить средние ионные коэффициенты активности ионов в водном растворе Na_2SO_4 при концентрациях раствора 0,001 моль/л и 0,01 моль/л, если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен 0,375 нм, а диэлектрическая постоянная воды при этой температуре равна 78,3.

4. По уравнению теории Дебая — Хюккеля при температуре 298 К вычислить средние ионные коэффициенты активности ионов в водном растворе K_2SO_4 при концентрациях раствора 0,001 моль/л и 0,02 моль/л, если известно, что эффективный диаметр молекулы электролита равен 0,30 нм, а диэлектрическая постоянная воды при этой температуре равна 78,3.

2.3.2. Экспериментальное определение средних ионных коэффициентов активности

Экспериментально определить средние ионные коэффициенты активности можно методом электродвижущей силы. Причем это можно сделать при любой температуре, не только при 298 К. Подробно об этом методе рассказано в учебном пособии [9, с. 5–40]. Кратко опишем ход работы.

Сначала составляют гальванический элемент без переноса из водородного электрода и электрода второго рода; раствором, куда будут помещаться оба электрода, является тот раствор, средний ионный коэффициент активности в котором нужно определить. Например, если нам нужно определить коэффициент активности

в растворе хлористоводородной кислоты, то гальванический элемент будет таким:



Далее готовят серию растворов, в каждом растворе концентрация электролита разная и она известна. Термостатируют систему до нужной температуры (например, пусть это будет 313 К). Делают замеры ЭДС гальванического элемента, меняя в каждом опыте раствор электролита на раствор другой концентрации.

Уравнение Нернста для итоговой реакции, протекающей в данном гальваническом элементе, будет иметь вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^c. \quad (2.33)$$

Перепишем уравнение в виде, удобном для дальнейших расчетов:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^c. \quad (2.34)$$

Слева в уравнении находятся заданные по условию эксперимента (c_{HCl}) и измеренные в эксперименте (E) величины. То, что расположено справа в уравнении, содержит две неизвестные величины — стандартную ЭДС (E°) и средний ионный коэффициент активности в растворе хлорида водорода, который и нужно определить ($\gamma_{\pm, \text{HCl}}^c$). Стандартная ЭДС гальванического элемента неизвестна, так как значения стандартных электродных потенциалов приводятся в справочной литературе при 298 К, а у нас другая температура и мы не знаем, чему равны стандартные электродные потенциалы при такой температуре.

Известно, что средние ионные коэффициенты активности стремятся к единице в сильноразбавленных растворах, когда концентрация равна 0. Из предельного закона теории Дебая — Хюккеля следует, что логарифм среднего ионного коэффициента активности иона пропорционален корню квадратному из ионной силы

раствора (или, что идентично для одно-одновалентного электролита, корню квадратному концентрации электролита). Поэтому при графическом методе нахождения стандартной ЭДС гальванического элемента строят зависимость левой части уравнения от корня квадратного концентрации раствора электролита (рис. 2.11).

Нанеся экспериментальные значения $E + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}}$ при раз-

ных значениях $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$ на график, получают зависимость, которую затем экстраполируют на нулевое значение $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$. Так находят стандартную ЭДС гальванического элемента при температуре, отличной от 298 К.

Затем возвращаются к основному уравнению. Вычисляют корень квадратный из концентрации, при которой нужно найти средний ионный коэффициент активности (рис. 2.11, точка a). По графику (рис. 2.11) определяют значение $E + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}}$ (рис. 2.11, точка b).

Зная E° , по уравнению нетрудно рассчитать и требуемую величину среднего ионного коэффициента активности при той концентрации, которая интересует экспериментатора:

$$\ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^c = \frac{E^{\circ} - \left(E + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} \right)}{2RT/F}.$$

Понятно, что для какого-либо другого гальванического элемента, служащего для экспериментального определения коэффициента активности методом ЭДС, расчетное уравнение может быть иным — это зависит от итоговой реакции.

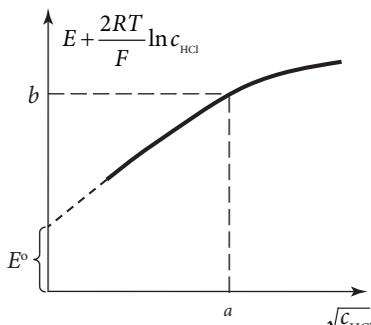


Рис. 2.11. Вычисление средних ионных коэффициентов активности:
 a — корень квадратный из концентрации электролита;
 b — значение функции

Например, в гальваническом элементе $\text{Pt}|\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{тв}}|\text{HCl}|\text{H}_2, \text{Pt}$ коэффициент активности определяется тоже в растворе соляной кислоты, но уравнение Нернста будет не похожим на уравнение (2.33):

$$E = E^\circ + \frac{2RT}{F} \ln c + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c. \quad (2.35)$$

Это связано со значениями электродных потенциалов, которые определяют, в какой стороне гальванического элемента расположен данный электрод в рассматриваемой паре электродов. Значения некоторых электродных потенциалов приведены в прил. 2.

При составлении уравнения Нернста для гальванического элемента $\text{Cu}|\text{Pb}, \text{PbCl}_2^{\text{тв}}|\text{CuCl}_2|\text{Cu}$ следует записать электродные реакции и учесть, что в растворе CuCl_2 , в котором в данном случае определяется коэффициент активности, из одной молекулы получается три частицы, концентрация каждой из них равна начальной концентрации соли в растворе, поэтому уравнение Нернста будет иметь вид:

$$E = E^\circ + \frac{3RT}{2F} \ln(4c) + \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^c. \quad (2.36)$$

В следующем гальваническом элементе $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{AgCl}^{\text{тв}}, \text{Ag} | \text{Zn}$ уравнение Нернста будет тоже учитывать то, что в растворе, в котором определяется коэффициент активности, из одной молекулы хлористого цинка образуются три частицы, но расположение электродов в этом гальваническом элементе будет иным, и уравнение Нернста будет иметь вид:

$$E = E^\circ - \frac{3RT}{2F} \ln(4c) - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^c. \quad (2.37)$$

Рассмотрим еще два гальванических элемента, у которых уравнения Нернста будут иметь другой вид:

$$1) \text{Pb}|\text{Cd}|\text{CdSO}_4|\text{PbSO}_4^{\text{тв}}, \text{Pb}; \quad E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln c - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c;$$

$$2) \text{Pb, PbSO}_4^{\text{тв}} | \text{CuSO}_4 | \text{Cu} | \text{Pb}; \quad E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln c + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c.$$

При выполнении заданий для самоконтроля, которые даны после главы 2, нужно использовать схему гальванического элемента, реакции на электродах и уравнение итоговой реакции (см. прил. 4).

Необходимо записать уравнение Нернста для итоговой реакции и преобразовать его к виду, удобному для графического нахождения величины стандартной ЭДС гальванического элемента при температуре, указанной в задании. Далее построить графическую зависимость правой части уравнения от $\sqrt{c_0}$. Посредством экстраполяции кривой до оси ординат определить величину стандартной ЭДС гальванического элемента при температуре опыта. Экстраполировать зависимость на нулевую ионную силу нужно только по участку кривой, приближающемуся к нулевой концентрации, а не усредняя данные по всему диапазону. Затем определить средние ионные коэффициенты активности при концентрации раствора, указанной в задании.

Задания для самоконтроля

1. Для гальванического элемента $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{CuCl}, \text{Cu} | \text{Zn}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	1,085	1,059	1,034	1,013	1,008	1,003	1,000

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

2. Для гальванического элемента $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{PbCl}_2, \text{Pb} | \text{Zn}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,682	0,656	0,631	0,608	0,603	0,599	0,598

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

3. Для гальванического элемента $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Zn}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	1,171	1,145	1,119	1,098	1,092	1,088	1,081

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

4. Для гальванического элемента $\text{Pb}, \text{PbI}_2 | \text{HI} | \text{H}_2, \text{Pt} | \text{Pb}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,101	0,138	0,174	0,209	0,2205	0,229	0,242

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

5. Для гальванического элемента $\text{Fe} | \text{FeCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Fe}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,849	0,823	0,798	0,776	0,770	0,765	0,758

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

6. Для гальванического элемента $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 | \text{Ag}_2\text{SO}_4^{\text{TB}}, \text{Ag} | \text{Cd}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	1,202	1,189	1,179	1,168	1,165	1,163	1,159

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

7. Для гальванического элемента $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 | \text{PbSO}_4^{\text{тв}}, \text{Pb} | \text{Cd}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,188	0,176	0,165	0,153	0,150	0,148	0,145

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

8. Для гальванического элемента $\text{Sn} | \text{SnCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2^{\text{тв}}, \text{Hg} | \text{Sn}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,601	0,575	0,550	0,527	0,521	0,517	0,511

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

9. Для гальванического элемента $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4^{\text{тв}}, \text{Hg} | \text{Cd}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	1,165	1,153	1,142	1,130	1,127	1,125	1,121

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

10. Для гальванического элемента $\text{Sn} | \text{SnCl}_2 | \text{AgCl}^{\text{тв}}, \text{Ag} | \text{Sn}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,550	0,524	0,499	0,476	0,470	0,466	0,460

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

11. Для гальванического элемента $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4^{\text{тб}}, \text{Hg} \mid \text{Cu}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,419	0,408	0,397	0,387	0,384	0,383	0,378

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

12. Для гальванического элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{CuCl}, \text{Cu} \mid \text{Pt}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,417	0,381	0,345	0,310	0,297	0,289	0,275

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

13. Для гальванического элемента $\text{Pb}, \text{PbBr}_2 \mid \text{HBr} \mid \text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{Pb}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
ЭДС, В	0,041	0,078	0,113	0,124	0,132	0,145	0,155

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

14. Для гальванического элемента $\text{Fe} \mid \text{FeCl}_2 \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} \mid \text{Fe}$ при температуре 313 К известны значения ЭДС (В) при разной концентрации раствора электролита c_0 (моль/л):

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
ЭДС, В	0,900	0,874	0,849	0,826	0,820	0,816	0,809

Определите методом ЭДС средний ионный коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией, равной 0,03 моль/л.

ВЫВОДЫ

Замена в уравнениях, характеризующих свойства идеальных систем, концентраций и давлений на введенные новые функции — активности и фугитивности — позволила довольно просто и удобно математически описать свойства реальных систем.

Фугитивности реальных газов можно определить методом объемной поправки, через фактор сжимаемости, с применением уравнений состояния реального газа, через коэффициенты фугитивности.

При высоких давлениях отклонения в свойствах компонентов газовой системы от свойств идеальных газов настолько существенны, что приводят к изменению равновесных составов.

Коэффициенты активности компонентов в гомогенных системах можно определить по закону распределения Нернста, по парциальным давлениям насыщенного пара, по уравнению Гиббса — Дюгема.

Положение линий ликвидуса на фазовых диаграммах и величины понижения температур кристаллизации являются основой для определения коэффициентов активности бинарных систем.

В растворах электролитов отклонение свойств компонентов от свойств компонентов идеального раствора учитывается средним ионным коэффициентом активности, который можно вычислить по данным об ионных равновесиях, по теории Дебая — Хюккеля, а также экспериментально определить методом электродвижущей силы гальванического элемента.

Из приведенных в учебном пособии примеров следует, что эксперимент по определению коэффициентов активности — трудоемкая и кропотливая работа. Но то, что коэффициенты активности, найденные для одного и того же вещества разными методами, совпадают, свидетельствует о правильности предложенного Льюисом метода активностей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Шершавина А. А.* Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа : учеб. пособие. М. : Новое знание. 2005. 800 с.
2. *Еремин В. В., Борщевский А. Я.* Основы общей и физической химии : учеб. пособие. Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2018. 848 с.
3. *Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов. М. : Академия, 2003. 464 с.
4. *Казанская А. С., Скобло В. А.* Расчеты химических равновесий : сб. примеров и задач. М. : Высш. шк., 1974. 288 с.
5. *Пригожин И. Р., Дефей Р.* Химическая термодинамика. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 533 с.
6. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. М. : Высш. шк., 1999. 527 с.
7. *Бокштейн Б. С., Менделев М. И.* Краткий курс физической химии : учеб. пособие. М. : ЧеРо, 2001. 232 с.
8. *Степановских Е. И.* Теория сильных электролитов : электрон. образоват. ресурс. № 14196. Создан 07.09.2021 // Портал информ.-образоват. ресурсов Урал. федер. ун-та. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/14196> (дата обращения: 07.08.2023).
9. *Степановских Е. И., Больщикова Т. П., Брусницына Л. А. и др.* Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. 188 с.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ К ИЗУЧЕНИЮ

Афанасьев Б. Н. Физическая химия : учеб. пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. — 464 с. — ISBN 978-5-8114-1402-4.

Бажин Н. М. Термодинамика для химиков : учеб. пособие для вузов / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. — Москва : Химия. КолосС, 2004. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-3917-1.

Гамбург Ю. Д. Химическая термодинамика : учеб. пособие / Москва : Лаборатория знаний, 2016. — 237 с. — ISBN 978-5-906828-74-3.

Еремин В. В. Основы общей и физической химии : учеб. пособие / В. В. Еремин, А. Я. Борщевский. — Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2018. — 848 с. — ISBN 978-5-91559-250-5

Карякин Н. В. Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. — Москва : Академия, 2003. — 464 с. — ISBN 978-5-7695-1596-1.

Краснов К. С. Физическая химия : учеб. пособие для вузов : в 2 кн. — Кн. 1 : Строение вещества. Термодинамика / ред. К. С. Краснов. — 3-е изд., испр. — Москва : Высш. шк., 2001. — 512 с. — ISBN 5-06-004025-9.

Кудряшева Н. С. Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — Москва : Юрайт. 2012. — 340 с. (Серия : Бакалавр. Базовый курс). — ISBN 978-5-9916-1293-7.

Пригожин И. Р. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Р. Пригожин, Д. Кондепуди ; пер. с англ. — Москва : Мир, 2002. — 461 с. — (Лучший зарубежный учебник). — ISBN 5-03-003538-9.

Пригожин И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефей ; пер. с англ. — 2-е изд. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 533 с. — ISBN 978-5-9963-0201-7.

Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель ; под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2003. — 240 с. — ISBN 978-5-8194-0071-2.

Степановских Е. И. Физическая химия для инженеров : учебник / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. В. Виноградова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. 2022. — 264 с. — ISBN 978-5-7996-3421-6.

Стромберг А. Г. Физическая химия : учебник для хим. специальностей вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко [под ред. А. Г. Стромберга]. Москва : Высш. шк., 2006. — 527 с. — ISBN 978-5-06-006161-1.

**Постоянные Ван-дер-Ваальса
и критические постоянные газов**

Газ	a , $\text{л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b \cdot 100$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$p_{\text{кр}}$, атм	$v_{\text{кр}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$T_{\text{кр}}$, К
He	0,03412	2,37	2,26	57,8	5,21
Ne	0,2107	1,709	26,9	41,7	44,4
Ar	1,345	3,219	48	73,3	150,7
Xe	4,194	5,105	58,0	119	289,8
H ₂	0,2444	2,661	12,8	65,0	33,2
O ₂	1,360	3,183	50,1	78,0	154,8
N ₂	1,390	3,913	33,5	90,1	126,3
Cl ₂	6,493	5,662	76,1	124	417,2
CO ₂	3,592	4,267	72,7	94,0	304,2
H ₂ O	5,464	3,049	21,8	55,3	647,4
NH ₃	4,170	3,707	111	72,5	405,5
CH ₄	2,253	4,278	45,8	99	191,1
C ₂ H ₄	4,471	5,714	50,5	124	283,1
C ₂ H ₆	5,489	6,380	48,2	148	305,4
C ₆ H ₆	18,0	1,154	48,6	260	562,7

**Величины коэффициентов фугитивности
в зависимости от приведенного давления π
при значениях приведенной температуры $\tau = 1 \div 3,5$**

π	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	3,0	3,5
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,814	0,906	0,948	0,964	0,976	1,010	1,014
2	0,385	0,668	0,824	0,898	0,930	0,956	1,020	1,028
3	0,288	0,560	0,748	0,854	0,9092	0,940	1,032	1,046
4	0,248	0,494	0,690	0,824	0,882	0,930	1,048	1,062
5	0,226	0,464	0,654	0,802	0,866	0,922	1,062	1,080
6	0,210	0,442	0,634	0,788	0,860	0,920	1,074	1,098
7	0,202	0,430	0,626	0,780	0,860	0,926	1,092	1,112
8	0,200	0,428	0,624	0,784	0,868	0,934	1,110	1,136
9	0,200	0,430	0,630	0,792	0,878	0,948	1,130	1,158
10	0,202	0,434	0,640	0,806	0,890	0,964	1,153	1,180

**Величины коэффициентов фугитивности
в зависимости от приведенного давления π
при значениях приведенной температуры $\tau = 3,5 \div 35$**

π	3,5	5	7	10	16	20	30	35
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	1,080	1,076	1,063	1,048	1,036	1,028	1,015	1,012
10	1,180	1,167	1,035	1,102	1,070	1,052	1,031	1,028
15	1,310	1,274	1,214	1,160	1,108	1,080	1,045	1,042
20	1,468	1,402	1,302	1,210	1,148	1,110	1,060	1,054
25	—	1,54	1,398	1,284	1,188	1,142	1,084	1,070
30	—	1,686	1,502	1,352	1,228	1,176	1,106	1,086
35	—	1,868	1,612	1,424	1,270	1,208	1,126	1,104
40	—	2,028	1,728	1,492	1,312	1,240	1,146	1,118
45	—	2,228	1,850	1,570	1,354	1,274	1,168	1,134
50	—	2,450	1,986	1,6554	1,400	1,308	1,188	1,152

**Стандартные электродные потенциалы
при температуре 298 К**

Электрод	Реакция	ε°, B
H^+, H_2	$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	0,000
Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
Fe^{2+}, Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
Cd^{2+}, Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
Pb, PbI_2, I^-	$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + I^-$	-0,365
$Pb, PbSO_4, SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,359
$Pb, PbBr_2, Br^-$	$PbBr_2 + 2e \rightarrow Pb + Br^-$	-0,284
$Pb, PbCl_2, Cl^-$	$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + Cl^-$	-0,268
Ag, AgI, I^-	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	-0,152
Sn^{2+}, Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,136
$Ag, AgBr, Br^-$	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$	+0,071
$Cu, CuCl, Cl^-$	$CuCl + e \rightarrow Cu + Cl^-$	+0,137
Hg, Hg_2Br_2, Br^-	$\frac{1}{2}Hg_2Br_2 + e \rightarrow Hg + Br^-$	+0,140
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,15
$Ag, AgCl, Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,222
Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-	$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$	+0,268
Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,337
Hg, Hg_2SO_4, SO_4^{2-}	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
Ag, Ag_2SO_4, SO_4^{2-}	$Ag_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Ag + SO_4^{2-}$	+0,654
$Sn^{4+}, Sn^{2+} Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$	+0,771

Учебное издание

Степановских Елена Ивановна
Виноградова Татьяна Владимировна
Брусницына Людмила Александровна
Алексеева Татьяна Анатольевна

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Учебное пособие

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>Н. В. Чапаева</i>
Корректор	<i>Н. В. Чапаева</i>
Компьютерная верстка	<i>В. К. Матвеев</i>

Подписано в печать 11.03.2025 г. Формат 60 × 84 ¼.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 6,51.
Уч.-изд. л. 5,5. Тираж 30 экз. Заказ 17

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

Для заметок

