

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. АХУМОВ и Н. С. СПИРО

**О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ИЗОАКТИВНЫХ  
ВОДНЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 V 1953)

В настоящей статье рассматриваются свойства изоактивных по растворителю водных двухкомпонентных растворов.

1. Относительная активность воды  $a$  в растворе определяется по уравнению:

$$a = \frac{\pi}{P_0}, \quad (1)$$

где  $P_0$  и  $\pi$  — соответственно, давления насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором.

Как было показано нами ранее <sup>(1)</sup>, для водных двухкомпонентных растворов на большом интервале концентраций давление насыщенного пара растворителя над раствором для изотерм следует уравнению

$$\pi = P_0 - \frac{C}{r_0 + \rho C}, \quad (2)$$

где  $C$  — концентрация раствора в молях (или г) растворенного вещества на постоянное количество молей (или г) воды,  $r_0$  и  $\rho$  — постоянные, изотермически характеризующие двухкомпонентный раствор.

Из уравнений (1) и (2) следует:

$$a = 1 - \frac{C}{(r_0 + \rho C) P_0}, \quad (3)$$

откуда

$$\frac{1}{1-a} = \rho P_0 + \frac{r P_0}{C}. \quad (4)$$

2. Пусть мы имеем при постоянной температуре ряд водных двухкомпонентных растворов с концентрациями растворенных веществ  $C_1, \dots, C_i, \dots, C_n$ , активность воды в которых равна соответственно,  $a_1, \dots, a_i, \dots, a_n$ .

Для изоактивных по растворителю растворов, когда  $a_1 = \dots = a_i = \dots = a_n$ , из уравнения (4) следует:

$$\rho_1 = \frac{r_{01}}{C_1} = \dots = \rho_i + \frac{r_{0i}}{C_i} = \dots = \rho_n + \frac{r_{0n}}{C_n}, \quad (5)$$

т. е. при постоянной температуре между обратными значениями концентраций различных изоактивных по растворителю двухкомпонентных растворов существует линейная зависимость.

Концентрации двухкомпонентных растворов при

$\alpha$	HCl			NaOH			NaNO <sub>3</sub>		
	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C
0,95	3,8	3,95	25,32	6,2	6,61	15,13	12,7	14,55	6,873
0,90	7,1	7,64	13,09	10,5	11,73	8,525	23,1	30,04	3,329
0,85	9,8	10,87	9,200	13,6	15,74	6,353	32,3	47,71	2,096
0,80	12,2	13,90	7,194	16,5	19,76	6,061	40,1	66,95	1,494
0,75	14,3	16,69	5,992	19,0	23,46	4,263	47,1	89,04	1,123
0,70	16,1	19,19	5,211	21,0	26,58	3,762	—	—	—

В качестве примеров, иллюстрирующих справедливость этого положения, приводим фактические данные для разнообразных двухкомпонентных водных растворов следующих соединений: для ненасыщенных растворов HCl, NaOH, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> при 25° (см. табл. 1); для области пересыщенных растворов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25° и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 и 100° (см. табл. 2) (концентрации растворов C даны в г солей на 100 г воды).

Таблица 2

Концентрации двухкомпонентных растворов в области пересыщения при одинаковых активностях воды (2°)

$\alpha$	NaOH, 25°			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25°			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25°			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100°		
	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C
0,95	6,2	6,61	15,13	20,4	25,63	3,902	15,3	18,06	5,537	18,4	22,55	4,435
0,93	8,2	8,93	11,20	27,8	38,50	2,597	20,1	25,16	3,975	24,0	31,58	3,167
0,91	9,8	10,87	9,200	34,7	53,14	1,882	24,3	32,10	3,115	28,6	40,06	2,496
0,89	11,1	12,49	8,006	42,0	72,41	1,381	28,0	38,89	2,571	32,6	48,37	2,067
0,87	12,2	13,90	7,194	49,2	96,85	1,033	31,2	45,35	2,205	36,0	56,25	1,778
0,85	13,6	15,74	6,353	56,4	129,4	0,7728	34,2	51,98	1,924	39,0	63,93	1,564

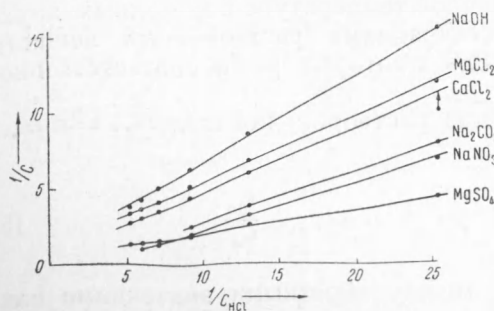


Рис. 1

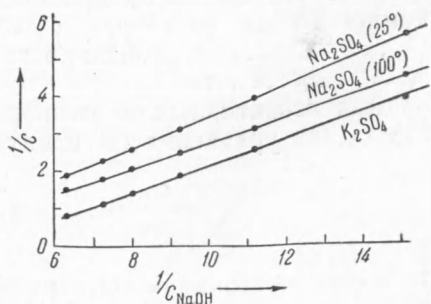


Рис. 2

одинаковых активностях воды (<sup>2</sup>) (температура 25°)

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			MgCl <sub>2</sub>			CaCl <sub>2</sub>			MgSO <sub>4</sub>		
вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C	вес. %	C	100/C
11,3	12,74	7,849	7,8	8,46	11,82	9,2	10,13	9,872	19,0	23,46	4,263
20,6	25,95	3,854	12,7	14,55	6,873	14,2	16,55	6,042	27,4	37,74	2,650
27,6	38,12	2,623	16,1	19,19	5,211	18,4	22,55	4,435	32,9	49,03	2,040
—	—	—	18,8	23,15	4,320	21,7	27,71	3,609	36,9	58,48	1,710
—	—	—	21,0	26,58	3,762	24,7	32,80	3,049	40,1	66,95	1,494
—	—	—	23,2	30,21	3,310	27,3	37,55	2,663	42,8	74,83	1,336

Построенные по этим данным диаграммы (рис. 1 и 2) показывают, что зависимость, представленная уравнением (5), подтверждается.

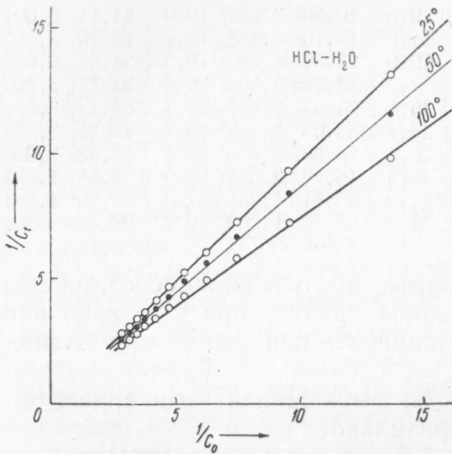


Рис. 3

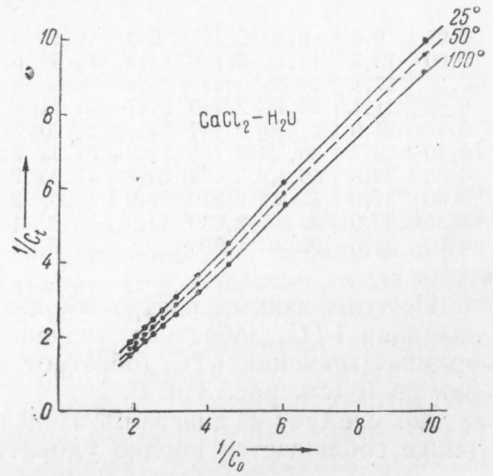


Рис. 4

3. Пусть мы имеем в двухкомпонентной водной системе ряд растворов с концентрациями растворенного вещества  $C_1, \dots, C_i, \dots, C_n$ , соответственно, при температурах  $t_1, \dots, t_i, \dots, t_n$ . Пусть активность воды в этих растворах равна  $a_1, \dots, a_i, \dots, a_n$ .

Для изоактивных по растворителю растворов, когда  $a_1 = \dots = a_i = \dots = a_n$ , из уравнения (4) следует:

$$\rho_1 P_{01} + \frac{r_{01} P_{01}}{C_1} = \dots = \rho_i P_{0i} + \frac{r_{0i} P_{0i}}{C_i} = \dots = \rho_n P_{0n} + \frac{r_{0n} P_{0n}}{C_n}, \quad (6)$$

т. е. между обратными значениями концентраций двухкомпонентного

раствора, изоактивного по растворителю при разных температурах, существует линейная зависимость.

В качестве примеров, иллюстрирующих эту полезную зависимость, приведены данные для изоактивных растворов при 0, 25, 50 и 100° в двухкомпонентных системах: HCl — H<sub>2</sub>O и CaCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (см. табл. 3) (концентрации растворов *C* даны в г солей на 100 г воды).

Таблица 3

Концентрации раствора HCl — H<sub>2</sub>O и CaCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O при одинаковых активностях воды <sup>(2)</sup>

<i>a</i>	0°			25°			50°			100°		
	вес. %	<i>C</i> <sub>0</sub>	100/ <i>C</i> <sub>0</sub>	вес. %	<i>C</i> <sub>25</sub>	100/ <i>C</i> <sub>25</sub>	вес. %	<i>C</i> <sub>50</sub>	100/ <i>C</i> <sub>50</sub>	вес. %	<i>C</i> <sub>100</sub>	100/ <i>C</i> <sub>100</sub>

Система HCl — H<sub>2</sub>O

0,90	6,8	7,30	13,70	7,1	7,64	13,09	8,0	8,70	11,49	9,3	10,25	9,756
0,85	9,4	10,38	9,634	9,8	10,87	9,200	10,8	12,11	8,258	12,3	14,03	7,128
0,80	11,7	13,25	7,547	12,2	13,90	7,194	13,1	15,08	6,631	14,8	17,37	5,757
0,75	13,7	15,88	6,297	14,3	16,69	5,992	15,1	17,79	5,621	16,9	20,34	4,916
0,70	15,5	18,34	5,453	16,1	19,19	5,211	16,9	20,34	4,916	19,0	23,46	4,263
0,65	17,2	20,77	4,815	17,9	21,80	4,587	18,8	23,15	4,320	20,8	26,26	3,808
0,60	19,0	23,46	4,263	19,7	24,53	4,077	20,6	25,95	3,854	22,6	29,20	3,425
0,55	20,7	26,10	3,831	21,5	27,39	3,651	22,3	28,70	3,484	24,4	32,28	3,098
0,50	22,3	28,70	3,484	23,3	30,38	3,292	24,1	31,75	3,150	26,3	35,69	2,802
0,45	23,9	31,41	3,184	15,0	33,33	3,000	25,9	34,95	2,861	28,3	39,47	2,534
0,40	25,5	34,23	2,921	26,7	36,43	2,745	27,7	38,31	7,610	30,3	43,47	2,300

Система CaCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O

0,95	9,0	9,89	10,11	9,2	10,13	9,872	9,5	10,50	9,524	10,0	11,11	9,001
0,90	13,9	16,14	6,196	14,2	16,55	6,042	14,6	17,10	5,848	15,4	18,20	5,495
0,85	17,8	21,66	4,617	18,4	22,55	4,435	19,0	23,46	4,263	19,9	24,84	4,026
0,80	21,1	26,74	3,740	21,7	27,71	3,609	22,2	28,54	3,504	23,8	31,23	3,202
0,75	24,0	31,58	3,167	24,7	32,80	3,049	25,4	34,05	2,937	27,1	37,17	2,690
0,70	26,7	36,43	2,745	27,3	37,55	2,663	28,1	39,08	2,559	29,7	42,25	2,367
0,65	28,8	40,45	2,472	29,7	42,25	2,367	30,4	43,68	2,289	32,4	47,93	2,086
0,60	31,0	44,93	2,226	31,9	46,84	2,135	32,7	48,59	2,058	34,9	53,61	1,865
0,55	33,0	49,25	2,030	33,9	51,29	1,950	34,9	53,61	1,865	37,3	59,49	1,681
0,50	34,6	52,91	1,890	35,8	55,76	1,793	37,0	58,73	1,703	39,9	66,39	1,506

По этим данным построены диаграммы: по оси абсцисс отложены значения 1/*C*<sub>0</sub> (обратное значение концентрации при 0°), а по оси ординат значения 1/*C*<sub>*t*</sub> (обратное значение концентрации при температуре *t*) (см. рис. 3 и 4).

Как следует из диаграмм, зависимость, выраженная уравнением (6), также соблюдается вполне удовлетворительно.

Поступило  
26 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. И. Ахумов, Н. С. Спиро, ЖОХ, 21, 51 (1951); 22, 737 (1952).  
<sup>2</sup> А. Б. Здановский, Тр. ВНИИГ, 21, 42 (1949).