

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. АХУМОВ и Н. С. СПИРО

**О КРИВОЙ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 III 1954)

1. Если в двухкомпонентных водных растворах сильно растворимых нелетучих солей отсутствуют критические явления, то при повышении температуры, как известно <sup>(1, 2)</sup>, давление насыщенного пара над насыщенным раствором возрастает только до известного предела, а затем начинает убывать, доходя до нуля при температуре плавления (см. рис. 1, 3). Это наблюдается для солей с температурами плавления как ниже критической температуры воды <sup>(3, 4)</sup>, так и значительно превышающими ее <sup>(5-7)</sup>. В настоящей статье дается объяснение этого интересного явления.

2. При постоянной температуре для идеального двухкомпонентного раствора: жидкий растворитель (индекс 1) — нелетучее растворенное вещество (индекс 2) давления насыщенного пара над чистым растворителем  $P_1^0$  и над раствором  $P = P_1$  (так как  $P_2^0 = 0$ ) связаны по закону Рауля соотношениями:

$$P = N_1 P_1^0 = (1 - N_2) P_1^0, \quad (1)$$

откуда

$$\Delta P = P_1^0 - P = N_2 P_1^0, \quad (2)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — молярные доли растворителя и растворенного вещества,  $\Delta P$  — понижение давления насыщенного пара над раствором.

3. Применим уравнение (1) к реальному насыщенному двухкомпонентному раствору, например соль — вода.

Очевидно, тогда  $N_2$  будет отвечать концентрации соли в насыщенном растворе, изменяющейся с температурой согласно уравнению логарифмики растворимости

$$N_2 = \exp\left(-\frac{A_2}{T} + B_2\right), \quad (3)$$

где  $A_2$  и  $B_2$  — эмпирические постоянные.

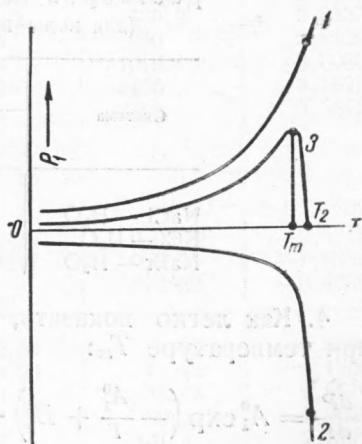


Рис. 1. Зависимость давления пара насыщенных двухкомпонентных растворов от температуры. 1 —  $P_1^0$ ; 2 —  $\Delta P$ ; 3 —  $P$

Давление насыщенного пара воды изменяется с температурой в первом приближении также по экспоненциальному закону:

$$P_1^0 = \exp\left(-\frac{A_1^0}{T} + B_1^0\right), \quad (4)$$

где  $A_1^0$  и  $B_1^0$  — другие эмпирические постоянные.

Подставив в уравнения (1) и (2) значения  $N_2$  и  $P_1^0$  из уравнений (3) и (4), получим:

$$P = \exp\left(-\frac{A_1^0}{T} + B_1^0\right) - \exp\left(-\frac{A_1^0 + A_2}{T} + B_1^0 + B_2\right); \quad (5)$$

$$\Delta P = \exp\left(-\frac{A_1^0 + A_2}{T} + B_1^0 + B_2\right). \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) следует, что давление пара над насыщенным двухкомпонентным раствором равно разности двух экспоненциальных функций: первая представляет давление насыщенного пара над чистым растворителем, вторая — понижение давления насыщенного пара раствора (см. рис. 2, кривые 1 и 2).

Таблица 1

Значения  $T_m$  для двухкомпонентных растворов NaCl—H<sub>2</sub>O, KCl—H<sub>2</sub>O и NaBr—H<sub>2</sub>O (для воды принято  $A_1^0 = 4676$ ;  $B_1^0 = 12,604$ )

| Система                 | Реальные константы |       | $T_m$ |       |
|-------------------------|--------------------|-------|-------|-------|
|                         | $A_2$              | $B_2$ | выч.  | найд. |
| NaCl — H <sub>2</sub> O | 4378               | 4,080 | 923   | 873   |
| KCl — H <sub>2</sub> O  | 3070               | 2,888 | 905   | 853   |
| NaBr — H <sub>2</sub> O | 2798               | 2,722 | 877   | 840   |

4. Как легко показать, функция (5) имеет максимальное значение при температуре  $T_m$ :

$$\frac{dP}{dT} = A_1^0 \exp\left(-\frac{A_1^0}{T} + B_1^0\right) - (A_1^0 + A_2) \exp\left(-\frac{A_1^0 + A_2}{T} + B_1^0 + B_2\right) = 0, \quad (7)$$

откуда

$$T_m = \frac{A_2}{B_2 + \ln\left(1 + \frac{A_2}{A_1^0}\right)}. \quad (8)$$

Данные для насыщенных растворов систем NaCl—H<sub>2</sub>O, KCl—H<sub>2</sub>O и NaBr—H<sub>2</sub>O (<sup>6,7</sup>) в общем подтверждают справедливость уравнения (8). Расхождение между вычисленными и фактическими значениями  $T_m$  составляет около 50° (см. табл. 1), что для реальных растворов следует признать удовлетворительным ввиду допущенных упрощений при выводе функций и необходимости далекой экстраполяции.

5. В табл. 2 приведены при разных температурах: значения  $P$  для насыщенных растворов тех же систем, что в табл. 1 (<sup>6-8</sup>); величины  $P_1^0$  для воды (для интервала 0—374°, взятые из таблиц (<sup>9</sup>), и для температур, превышающих критическую, рассчитанные по формуле (4)); вычисленные из этих данных значения  $\Delta P$  и  $\lg \Delta P$ .

Эти данные, нанесенные на график в координатах  $1000/T$ ,  $\lg \Delta P$

Таблица 2

Давления и понижения давления паров насыщенных двух-  
компонентных водных растворов

| Т-ра в °C               | $\frac{1000}{T}$ | $P$ , атм. | $P_1^0$ , атм. | $\Delta P$ , атм. | $\lg \Delta P$ |
|-------------------------|------------------|------------|----------------|-------------------|----------------|
| NaCl — H <sub>2</sub> O |                  |            |                |                   |                |
| 20                      | 3,411            | 0,01737    | 0,02307        | 0,00570           | —2,2441        |
| 50                      | 3,094            | 0,09145    | 0,1217         | 0,0303            | —1,5186        |
| 100                     | 2,680            | 0,7421     | 1              | 0,2579            | —0,5886        |
| 183,0                   | 2,192            | 7,27       | 10,60          | 3,33              | 0,5224         |
| 205,1                   | 2,091            | 11,76      | 17,05          | 5,29              | 0,7235         |
| 230,2                   | 1,986            | 19,29      | 27,70          | 8,41              | 0,9248         |
| 246,7                   | 1,923            | 25,08      | 37,09          | 12,01             | 1,0795         |
| 254,6                   | 1,895            | 27,51      | 42,38          | 14,87             | 1,1724         |
| 299,3                   | 1,747            | 56,03      | 83,95          | 27,92             | 1,4459         |
| 327,3                   | 1,665            | 78,50      | 122,6          | 44,1              | 1,6444         |
| 344,4                   | 1,619            | 96,29      | 152,3          | 56,0              | 1,7482         |
| 354,3                   | 1,594            | 106,4      | 171,9          | 65,5              | 1,8162         |
| 385,7                   | 1,518            | 145,0      | 246,2          | 101,2             | 2,0051         |
| 410,0                   | 1,464            | 178,9      | 317,0          | 138,1             | 2,1402         |
| 442,5                   | 1,397            | 230,1      | 433,6          | 203,5             | 2,3086         |
| 467,5                   | 1,350            | 269,0      | 540,2          | 271,2             | 2,4333         |
| 485,5                   | 1,318            | 294,4      | 627,7          | 333,3             | 2,5228         |
| 514,2                   | 1,270            | 335,1      | 785,3          | 430,2             | 2,6337         |
| 550,5                   | 1,214            | 370,1      | 1020           | 650               | 2,8129         |
| 600,0                   | 1,145            | 388,7      | 1408           | 1019              | 3,0080         |
| 646,2                   | 1,088            | 368,5      | 1839           | 1470              | 3,1673         |
| 800                     | 0,932            | 0          | 3812           | 3812              | 3,5811         |

|                        |       |         |         |         |         |
|------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|
| KCl — H <sub>2</sub> O |       |         |         |         |         |
| 20                     | 3,411 | 0,02039 | 0,02307 | 0,00268 | —2,5719 |
| 50                     | 3,094 | 0,09842 | 0,1217  | 0,0233  | —1,6326 |
| 100                    | 2,680 | 0,7471  | 1       | 0,2529  | —0,4029 |
| 190                    | 2,160 | 8,58    | 12,39   | 3,81    | 0,5809  |
| 250                    | 1,912 | 24,42   | 39,23   | 14,81   | 1,1706  |
| 300                    | 1,745 | 48,65   | 84,78   | 36,13   | 1,5579  |
| 350                    | 1,605 | 82,96   | 163,2   | 80,2    | 1,9042  |
| 400                    | 1,486 | 125,6   | 287,0   | 161,4   | 2,2079  |
| 450                    | 1,383 | 168,8   | 462,4   | 293,6   | 2,4678  |
| 500                    | 1,294 | 204,9   | 704,2   | 499,3   | 2,6984  |
| 550                    | 1,215 | 223,7   | 1009    | 785     | 2,8949  |
| 570                    | 1,186 | 225     | 1161    | 936     | 2,9713  |
| 600                    | 1,145 | 220     | 1407    | 1187    | 3,0746  |
| 645                    | 1,089 | 200     | 1828    | 1628    | 3,2116  |
| 790                    | 0,941 | 0       | 3656    | 3656    | 3,5630  |

|                         |       |          |          |          |         |
|-------------------------|-------|----------|----------|----------|---------|
| NaBr — H <sub>2</sub> O |       |          |          |          |         |
| 0                       | 3,660 | 0,004211 | 0,006025 | 0,001814 | —2,7414 |
| 50                      | 3,094 | 0,06618  | 0,1217   | 0,0555   | —1,2557 |
| 100                     | 2,680 | 0,5038   | 1        | 0,4962   | —0,3043 |
| 293                     | 1,767 | 35,40    | 76,69    | 41,29    | 1,6158  |
| 396                     | 1,495 | 92,56    | 273,9    | 181,3    | 2,2584  |
| 460                     | 1,364 | 131,6    | 505,4    | 373,8    | 2,5726  |
| 493,8                   | 1,287 | 153,3    | 724,3    | 571,0    | 2,7566  |
| 567                     | 1,190 | 174,9    | 1140     | 965      | 2,9845  |
| 678                     | 1,052 | 109,7    | 2173     | 2063     | 3,3145  |
| 755                     | 0,973 | 0        | 3144     | 3144     | 3,4975  |

(см. рис. 2), подтверждают справедливость вида функции (6) для всего температурного интервала существования двухкомпонентного насыщенного раствора, несмотря на ряд допущений и далекую экстраполяцию величины  $P_1^0$  по уравнению (4).

6. Как было показано ранее (<sup>10</sup>), в рассматриваемых системах имеются различные ветви логарифмики растворимости, каждая из которых отвечает в растворе различным ассоциациям воды и соли и характеризуется своими численными значениями величин  $A_2$  и  $B_2$ . Очевидно,

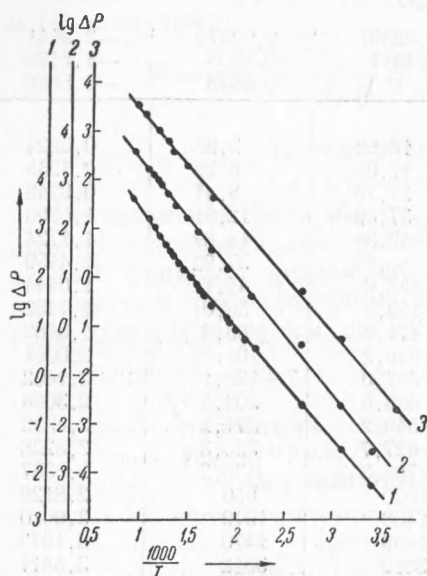


Рис. 2. Зависимость понижения давления  $\Delta P$  от температуры насыщенных растворов  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$  (3)

что сохранение предельной функции (6) является следствием отсутствия в этих системах взаимодействий между компонентами, сопровождающихся значительным тепловым эффектом. Изменения энергетических характеристик растворителя вызывают соответствующие изменения энергетических характеристик растворенного вещества, но с обратным знаком.

Ленинградский электротехнический  
институт  
им. В. И. Ульянова

Поступило  
12 III 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, М., 1935, стр. 146.
- <sup>2</sup> М. И. Равич, Усп. хим., **21**, 1096 (1952). <sup>3</sup> E. Jänecke, E. Rahlfs, Zs. anorg. allg. Chem., **192**, 237 (1930). <sup>4</sup> P. Dingemans, Rec. trav. chim., **58**, 574 (1939); **61**, 695 (1942); **62**, 85 (1943). <sup>5</sup> M. Benedict, J. Geol., **47**, 252 (1939).
- <sup>6</sup> N. Keesvil, J. Am. Chem. Soc., **64**, 841 (1942). <sup>7</sup> М. И. Равич, Ф. Е. Боровая, Изв. СФХА, **19**, 68 (1949); **20**, 165 (1950). <sup>8</sup> Справочник физ.-хим., технич. величин, Технич. энцикл., **6**, 1931, стр. 73—76. <sup>9</sup> Там же, **5**, 1930, стр. 390.
- <sup>10</sup> Е. И. Ахумов, Н. С. Спиро, Изв. СФХА, **23**, 22 (1953).