

Примеры решения задач

Применение закона Генри для решения задач

Пример 1. На сколько миллиграммов в каждом литре воды уменьшится равновесное содержание кислорода в верхнем слое воды природного водоема при увеличении температуры приземного воздуха с 5 до 25°C, если его парциальное давление не изменилось, концентрация кислорода соответствует средним для приземного слоя значениям, давление воздуха соответствует стандартным значениям? Парциальным давлением паров воды можно пренебречь.

Решение. Равновесное содержание растворенного кислорода в верхнем слое природного водоема $C_{O_2(p-p)}$, в соответствии с законом Генри, зависит от парциального давления кислорода P_{O_2} и значения константы Генри, изменяющейся в зависимости от температуры:

$$C_{O_2(p-p)} = K_{Г(O_2)} \cdot P_{O_2}.$$

Поскольку по условию задачи парциальное давление кислорода не изменялось, различие равновесных значений концентраций кислорода при температуре 5 и 25°C связано лишь с изменением константы Генри. Поэтому можно записать:

$$\Delta C_{O_2(p-p)} = C'_{O_2(p-p)} - C''_{O_2(p-p)} = (K'_{Г(O_2)} - K_{Г(O_2)}) P_{O_2},$$

где $C'_{O_2(p-p)} - C''_{O_2(p-p)}$ – равновесные значения концентрации кислорода в воде;

$K'_{Г(O_2)} - K_{Г(O_2)}$ – значения константы Генри процесса растворения кислорода в воде при 5 и 25°C соответственно.

Значения константы Генри при различных температурах приводятся в справочной литературе:

$$K'_{Г(O_2)} = 0,00191 \text{ моль/(л·атм) при } 5^\circ\text{C},$$

$$K_{Г(O_2)} = 0,00130 \text{ моль/(л·атм) при } 25^\circ\text{C}.$$

Парциальное давление кислорода можно определить, зная общее давление воздуха $P_{\text{общ}}$ и объемную долю кислорода в приземном слое воздуха

α_{O_2} (поскольку по условию задачи парциальным давлением паров воды в воздухе можно пренебречь, объемную долю кислорода можно принять равной объемной доле кислорода для сухого воздуха в приземном слое атмосферы):

$$P_{O_2} = P_{\text{общ}} \alpha_{O_2} = 1 \text{ атм} \cdot 0,2095 = 0,2095 \text{ (атм)}.$$

Равновесное содержание кислорода в растворе равно:

$$\Delta C'_{O_2(p-p)} = (0,00191 - 0,00130) \cdot 0,2095 = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Для перевода концентрации в мг/л необходимо умножить полученное значение на величину молярной массы кислорода ($32 \cdot 10^3$ мг/моль):

$$\Delta C_{O_2} = \Delta C'_{O_2} M_{O_2} = 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 32 \cdot 10^3 = 4,1 \text{ (мг/л)}.$$

Ответ: содержание кислорода в каждом литре воды уменьшится на 4,1 мг.

Пример 2. Насыщенный водный раствор углекислого газа имеет рН, примерно равный 4 (давление CO_2 1 атм, $t = 20^\circ C$). Известно, что лишь 0,25 % от общего количества этого газа в растворе находится в форме угольной кислоты, а более 99 % – в форме акватированных молекул CO_2 . Процесс растворения углекислого газа в воде может быть описан следующей системой последовательных равновесий (константы также приведены для $t = 20^\circ C$):



1. Оцените концентрации всех частиц, присутствующих в насыщенном водном растворе углекислого газа в описанных условиях и его общую растворимость в воде (моль/л).
2. Какова концентрация CO_2 в водном растворе, находящемся в равновесии с воздухом при $t = 20^\circ C$? Оцените рН такого раствора.
3. Расположите 5% растворы следующих веществ в ряд по возрастанию их способности растворять (поглощать) углекислый газ: NH_3 , $NaCl$, $NaOH$, Na_2CO_3 , KOH , NH_4Cl , HCl , $NaHCO_3$. Какое место в этом ряду займет

дистиллированная вода? Поясните место каждого раствора в построенном Вами ряду.

Решение.

Показатель кислотности (pH) раствора определяется диссоциацией угольной кислоты по первой ступени, поскольку 2-я константа диссоциации значительно меньше. Следовательно, можно принять, что концентрации протонов и гидрокарбонат-ионов практически равны $[H^+] = [HCO_3^-] = 10^{-pH} = 10^{-4}$ моль/л. Из выражения для константы равновесия следует, что

$$[H_2CO_3] = [H^+] \cdot [HCO_3^-] / K_{a1} = 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[CO_3^{2-}] = K_{a2} \cdot [HCO_3^-] / [H^+] = K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Поскольку в форме H_2CO_3 находится 0,25% от растворенного углекислого газа, его общая концентрация в воде составит $10^{-4} / 0,0025 = 0,04$ моль/л.

$$[CO_{2(водн)}] = 0,04 - 2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-11} \approx 0,04 \text{ моль/л.}$$

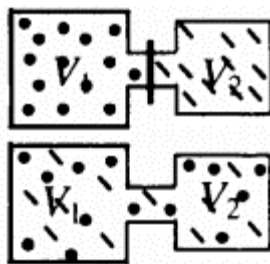
По закону Генри растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению. Содержание CO_2 в воздухе составляет около 0,03 %, его парциальное давление соответственно равно $3 \cdot 10^{-4}$ атм. Концентрация H_2CO_3 пропорционально составит $10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. $[H^+]^2 = K_{a1} \cdot [H_2CO_3] = 3 \cdot 10^{-12}$, откуда $[H^+] = 1,7 \cdot 10^{-6}$, pH = 5,8.

Чем меньше кислотность раствора, тем больше будет равновесная концентрация гидрокарбонат- и карбонат-ионов и, соответственно, этот раствор сможет поглотить больше углекислого газа. Ряд по возрастанию pH: HCl (сильнокислая среда), NH_4Cl (слабокислая – соль слабого основания и сильной кислоты), NaCl (нейтральная), $NaHCO_3$ (слабощелочная – соль слабой кислоты), Na_2CO_3 (среднещелочная – соль очень слабой кислоты), NH_3 (среднещелочная – слабое основание, но молярная концентрация заметно выше, чем в предыдущем случае), KOH (сильнощелочная – сильное основание), NaOH (сильнощелочная – сильное основание, но молярная концентрация выше, чем в предыдущем случае). В растворе NaCl CO_2

растворяется все же хуже, чем в воде из-за солевого фона, поэтому H_2O с нейтральной средой попадает между NaCl и NaHCO_3 .

Применение закона Дальтона для решения задач

Одной из самых популярных задач на закон Дальтона можно считать задачу, в условиях которой газы расположены в сосудах, которые соединяются трубкой с краном. По условиям задачи необходимо найти давление, которое установится после открытия крана.



После того, как кран будет открыт, первый и второй газы заполнят все пространство обоих сосудов. Нужно использовать закон Бойля-Мариотта для первого газа, потому что температура будет постоянной:

$$p_1 V_1 \rightarrow p'_1 (V_1 + V_2)$$

$$p'_1 = p_1 V_1 / (V_1 + V_2)$$

Данный закон возможно использовать и для второго газа. Получится:

$$p'_2 = p_2 V_2 / (V_1 + V_2).$$

При помощи закона Дальтона получится такое соотношение:

$$p = p'_1 + p'_2 = p_1 V_1 / (V_1 + V_2) + p_2 V_2 / (V_1 + V_2) = (p_1 V_1 + p_2 V_2) / (V_1 + V_2).$$

Пример 1. Два сосуда соединяются трубкой с краном. Нужно найти величину давления, которое появится после открытия крана. Необходимо считать, что объем второго сосуда в 1,5 раз больше, чем первый. Давление во втором сосуде будет половиной от атмосферного давления. В первом сосуде атмосферное давление меньше в 4 раза.

Решение.

$$V_2 = 1,5 V_1,$$

$$p_2 = 4 p_1,$$

$$p_2 = 10^5 \text{ Па.}$$

Применим формулу: $(p_1 V_1 + p_2 V_2) / (V_1 + V_2) = (p_2 / 4 \cdot V_1 + 1,5 p_2 V_1) / (V_1 + 1,5 V_1)$.

Нужно преобразовать уравнение, найти давление:

$$p = V_1 p_2 (0,25 + 1,5) / 2,5 V_1 = 1,75 p_2 / 2,5 = 0,7 \cdot 10^5$$

Ответ: $p = 0,7 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Пример 2. Есть три сосуда, которые содержат разреженный газ. Три сосуда одинаковы, соединяются друг с другом при помощи трубок маленького диаметра: первый сосуд связан со вторым, второй связан с третьим. Изначально давление газа в сосудах составляло p , $3p$ и p . В процессе исследования открыли и закрыли краник, который соединял второй и третий сосуды, а потом то же сделали с краном первого со вторым сосудом. Нужно найти как изменилось число газа в первом сосуде (увеличилось, уменьшилось, неизменно). Обратите внимание, что температура газа не изменялась.

Решение.

Объемы сосудов являются равными: $V_1 = V_2 = V_3 = V$

Температура равна: $T_1 = T_2 = T_3 = T$

Давление таково: $p_1 = p, p_2 = 3p, p_3 = p$

После открытия крана между 2 и 3 объем элементов увеличился в два раза, давление распределилось равномерно. По закону Дальтона давление стало равно сумме давлений, которые оказываются газами в размере вещества V_2 и V_3 . Из-за того, что объем увеличился в два раза, парциальное давление будет равно половине изначального давления:

$$p_{23} = 3p/2 + p/2 = 2p$$

Посмотрим, что было, когда открыли кран 1 и 2: $p_{12} = 2p/2 + p/2 = 1,5p$

Используем закон Клайперона-Менделеева: $pV = \nu RT$

Для изначального характера газа в первом сосуде: $pV = \nu_1 RT$. Конечное состояние в первом сосуде: $3p_2 V = \nu_2 RT$

Из-за неизменности температуры и объема, но изменении давления в 1,5 раз больше, величина газа в первом сосуде стала больше в 1,5 раза.

Ответ: увеличилось в 1,5 раза.

Пример 3. В сосуде объема, который не изменился, при комнатной температуре находилась смесь аргона и неона (1 моль каждого). Половина сосуда была выпущена, а потом в сосуд добавили примерно моль аргона. Рассчитайте, как поменялись парциальное давление неона, а также давление газовой смеси, если температура газов в сосуде не изменялась.

Решение.

Количество неона: $V_1=1$ моль

Количество аргона: $V_2=1$ моль

Количество аргона, который впустили: $V_4=1$ моль

Изначально парциальное давление аргона и неона было равным. Это можно объяснить тем, что давление газов будет зависеть от температуры и объема при неизменном числе элементов газовой смеси. Данные величины являются постоянными. Когда из сосуда выпустили часть газовой смеси, в нем оказалось по половине моль каждого из газов. Потом добавили еще 1 моль аргона. Значит, что в сосуде теперь содержится 0,5 моль неона, а также 1,5 моль аргона. Записываем уравнение Клайперона-Менделеева: $pV=vRT$

Из данного уравнение видно, что количество и давление вещества являются прямо пропорциональными величинами. Значит, если количество неона стало меньше, то его парциальное давление уменьшилось. Общая сумма количества вещества будет равно сумме количества вещества 1 неон и 2 аргона: $0,5+1,5=2$ (моль). Сначала в сосуде было 2 моль газа. Из-за того, что количество вещества, объема и температуры сохранились, давление не изменилось.

Ответ: Парциальное давление неона уменьшилось. Давление смеси газов в сосуде не изменилось.

Пример 4. В сосуде объемом 10 литров содержится смесь гелия и водорода. Масса смеси 2 грамма при температуре 27 градусов по Цельсию, а также давлении 200 кПа. Какое отношение будет массы водорода к массе гелия в составе газовой смеси?

Решение. Записываем уравнение Менделеева-Клапейрона для гелия и водорода в газовой смеси:

$$pH_2V = m_{H_2} \cdot RT / \mu_{H_2}$$

$$pHeV = m_{He} \cdot RT / \mu_{He}$$

По закону Дальтона давление смеси будет таким:

$$p = p_{H_2} + p_{He}$$

Расчет массы смеси:

$$m = m_{H_2} + m_{He}$$

После решаем систему уравнений:

$$m_{H_2}/m_{He} = (pV/RT - m/\mu_{He}) / (m/\mu_{H_2} - pV/RT) = 1,5.$$

Ответ: 1,5

Пример 5. В сосуде, объем которого не изменяется, при комнатной температуре находилась смесь гелия и водорода, по 1 моль каждого. Часто содержимого сосуда выпустили, а потом добавили в сосуд 1 моль гелия. Будем считать газы идеальными, температуру в сосуде постоянной. Тогда нужно выбрать утверждения, которые будут соответствовать результатам экспериментов.

1. Парциальное давление водорода стало меньше.
2. Давление газовой смеси в сосуде стало меньше.
3. Концентрация водорода стала больше.
4. В начале исследования концентрация водорода была больше гелия.
5. В начале исследования масса гелия была больше массы водорода.

Решение.

Сначала в сосуде была смесь 1 моль водорода и моль гелия. После того как часть выпустили в сосуде стало 0,5 моль водорода и 0,5 моль гелия. Потом в сосуде появился 1 моль гелия, так в нем стало 0,5 моль водорода, а также 1,5 моль гелия. Температура и объем сосуда являются постоянными.

1. Количество водорода стало меньше, парциальное давление стало меньше.
2. Общее количество вещества одинаковое (2 моль), давление газовой смеси в сосуде не поменялось.

3. Количество водорода стало меньше, концентрация стала меньше.
4. В начале исследования количество водорода и гелия было одинаковым, концентрация газов одинаковая.
5. Молярная масса гелия была больше, чем у водорода, при условии одинакового количества вещества массы гелия больше.

Значит, что верными являются первое и пятое утверждение.

Ответ: 1,5.

Пример 6. Под каким давлением надо наполнить воздухом баллон емкостью 10 л, чтобы при соединении его с баллоном емкостью 30 л, содержащим воздух при давлении 100 кПа, установилось общее давление 200 кПа? Температура постоянна.

Решение. Эту задачу можно решить с помощью закона Дальтона, который позволяет разделить газы и следить за изменением состояния каждого газа в отдельности.

Конечное давление p равно сумме парциальных конечных давлений p'_1 и p'_2 обеих порций воздуха:

$$p = p'_1 + p'_2,$$

каждое из которых связано с соответствующим начальным давлением уравнением изотермического процесса:

$$p_1 V_1 \rightarrow p'_1 (V_1 + V_2),$$

$$p_2 V_2 \rightarrow p'_2 (V_1 + V_2).$$

Сложив два последних уравнения, с учетом первого уравнения получим:

$$p_1 V_1 + p_2 V_2 = p' \cdot (V_1 + V_2),$$

откуда найдем искомое давление:

$$p_1 = (p' \cdot (V_1 + V_2) - p_2 V_2) / V_1 = 500 \text{ кПа}.$$

Задачи для самостоятельной тренировки

1. Константа Генри для N_2 в воде при $20^\circ C$ равна $6,12 \cdot 10^7$ мм рт. ст. Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности) N_2 в воде при $20^\circ C$ в условиях ее контакта с воздухом при нормальном давлении, считая объемную долю азота в воздухе равной 80 %.

2. Вычислите константу Генри для кислорода в воде при $0^\circ C$, если один объем воды поглощает 0,0489 объемов (н. у.) кислорода.

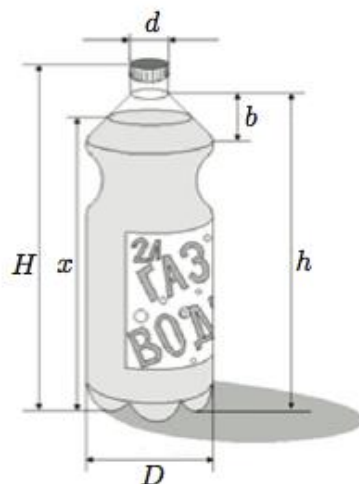
3. Парциальные молярные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0,4 равны 17,35 и 39,01 cm^3/mol соответственно. Рассчитайте объем раствора, содержащего 0,4 моль метанола и 0,6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны 0,998 и 0,791 g/cm^3 соответственно.

4. Плотность 50 % (по массе) раствора этанола в воде при $25^\circ C$ равна 0,914 g/cm^3 . Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен 17,4 cm^3/mol .

5. Через ацетон при постоянном давлении $0,974 \cdot 10^5$ Па и 293 К был пропущен сухой воздух объемом 2,93 л, при этом масса ацетона уменьшилась на 2,2 г. Определите давление насыщенного пара ацетона при этой температуре.

6. В стальном баллоне небольшое количество воды смешивают под давлением с большим количеством гремучей смеси [66,6% H_2 и 33,3% O_2 (по объему), как образуется при электролизе воды]. Определите состав в об.% газа, который образуется при десорбции вышеуказанного насыщенного водного раствора.

7. На заводе воду в бутылках (рис. справа) обезгаживают (извлекают растворённый воздух), газируют углекислым газом до насыщения при температуре $t_1 = 4^\circ C$ и давлении $p_1 = 150$ кПа, а затем герметично закрывают и отправляют на склад, где



температура воздуха согласно условиям хранения не превышает $t_2 = 35^\circ\text{C}$.

Пренебрегая изменением объёма жидкости и бутылки, определите:

- 1) минимальный объём надводной части V_0 , если максимальное давление в бутылке при хранении $p_2 = 370 \text{ кПа}$;
- 2) уровень x , до которого на заводе наливают воду, соответствующий этому объёму.

Масса воды в бутылке $m_v = 2 \text{ кг}$, молярная масса углекислого газа $\mu = 44 \text{ г/моль}$.

Геометрические размеры бутылки: $d = 3 \text{ см}$, $b = 10 \text{ см}$, $h = 27 \text{ см}$, $H = 30 \text{ см}$, $D = 13 \text{ см}$.

Примечание. Считайте, что растворимость газов σ при постоянной температуре пропорциональна их парциальному давлению над жидкостью (закон Генри), а график зависимости растворимости углекислого газа в воде от температуры при его парциальном давлении $p_0 = 100 \text{ кПа}$ дан на рисунке ниже. Парциальным давлением паров воды в данном диапазоне температур можно пренебречь. Растворимость σ – масса газа (в граммах), растворённого в 1 кг жидкости.

