

Задание 1. Рассчитайте энтальпию плавления (сольватации) для растворенного вещества и оцените погрешность ее определения

В рамках модели идеальных растворов для расчета растворимости используют уравнение Шредера:

$$\ln X = \frac{\Delta_{\text{пл}} H (T - T_{\text{пл}})}{R T_{\text{пл}} T}$$

или

$$\ln x = \Delta H^{\circ}_{\text{пл}} / R (1/T^{\circ}_{\text{пл}} - 1/T)$$

$x$  – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе при температуре  $T$ ;

$R = 8.314 \text{ Дж / (моль К)}$  – универсальная газовая постоянная;

$T^{\circ}_{\text{пл}}$  и  $\Delta H^{\circ}_{\text{пл}}$  – температура и энтальпия плавления чистого вещества.

Это уравнение представляет собой линейную зависимость натурального логарифма мольной доли компонента от обратной температуры (в К)

$$\ln x = A - B / T$$

$$Y = a + b X, \text{ а и b - константы}$$

$$a = \Delta H^{\circ}_{\text{пл}} / (R T^{\circ}_{\text{пл}}), \text{ b} = \Delta H^{\circ}_{\text{пл}} / R$$

Значение коэффициента  $b$  позволяет рассчитать энтальпию плавления  $\Delta H^{\circ}_{\text{пл}}$ .

Формулы для расчета коэффициентов  $a$  и  $b$ :

$$b = \frac{m * \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i * \sum_{i=1}^m y_i}{m * \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - b * \sum_{i=1}^m x_i}{m}$$

$m$  – количество экспериментальных точек.

Расчет удобнее проводить с использованием программы Excel.

Оценить линейную зависимость  $Y(X)$  можно по коэффициенту корреляции  $r_{xy}$ .

Перейдем к расчету погрешности определения энтальпии плавления.

Вычисление дисперсии адекватности модели:

$$S^2_{\text{ад}} = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y'_i)^2}{m - 2}$$

$y_i$  и  $y'_i$  – экспериментальные и расчетные значения

Вычисление дисперсий  $S_a^2$  и  $S_b^2$  для коэффициентов  $a$  и  $b$ :

$$S_b^2 = \frac{ms_{ад}^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}$$

$$S_a^2 = \frac{s_b^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m}$$

Расчет погрешности для коэффициентов  $\Delta a$  и  $\Delta b$ :

$$\Delta a = \pm t(\alpha=0,95; m-1) * S_a$$

$$\Delta b = \pm t(\alpha=0,95; m-1) * S_b$$

$t_{\alpha,f}$  – критерий Стьюдента,  $f = m-1$  - число степеней свободы

Расчет погрешности для энтальпии

$$\Delta \Delta H = \Delta b * R$$

Рассмотрим расчет энтальпии плавления салициловой кислоты по данным растворимости в гептане

Таблица 1. Исходные данные для расчета энтальпии

T, K	x <sub>1</sub>
365,4	0,0152
385,6	0,0395
397,9	0,0765
407,5	0,155
415,2	0,341
418,7	0,523
422,7	0,760

Таблица 2. Исходные данные и массивы Y (X)

T, K	x <sub>1</sub>	X = 1/T, K <sup>-1</sup>	Y = ln x <sub>1</sub>
365,4	0,0152	0,002737	-4,18646
385,6	0,0395	0,002593	-3,23145
397,9	0,0765	0,002513	-2,57046
407,5	0,155	0,002454	-1,86433
415,2	0,341	0,002408	-1,07587
418,7	0,523	0,002388	-0,64817
422,7	0,760	0,002366	-0,27444

Получаем уравнение  $Y = -10528X + 24,281$  (коэффициент корреляции  $R^2 = 0,952$ ), по которому найдем значение энтальпии:

$$\Delta H_{пл.} = 10528 \cdot 8,314 = 87529 \text{ Дж моль}^{-1} = 87,6 \text{ кДж моль}^{-1}$$

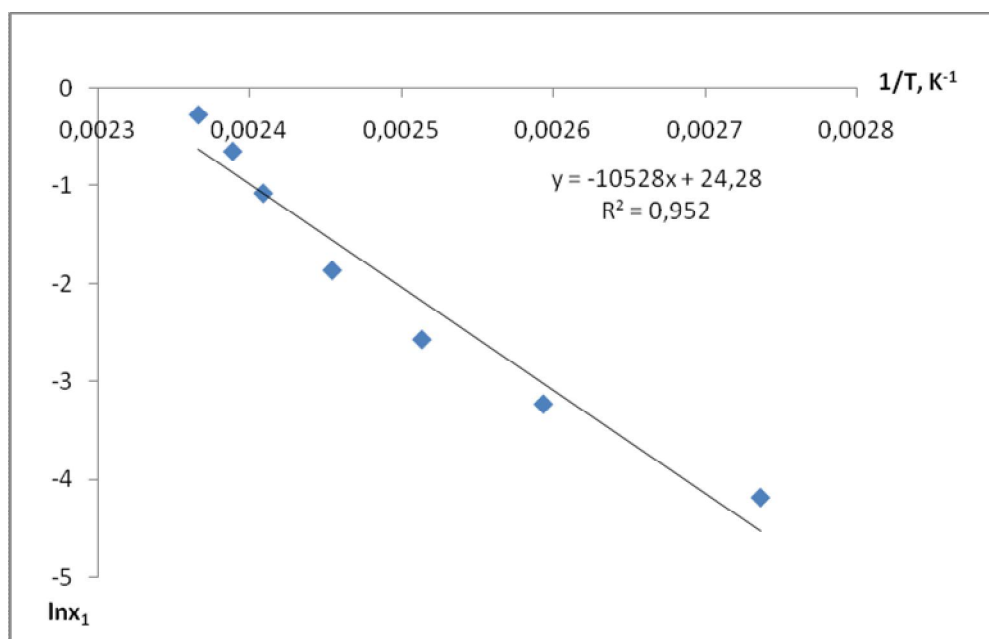


Рисунок 1. Зависимость растворимости салициловой кислоты в гептане от температуры

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные значения  $\ln x_1$

$1/T, K^{-1}$	$Y = \ln x_1$	$\ln x_1$ (расч)
0,002737	-4,186	-4,531
0,002593	-3,231	-3,022
0,002513	-2,570	-2,178
0,002454	-1,864	-1,555
0,002408	-1,076	-1,075
0,002388	-0,648	-0,863
0,002366	-0,274	-0,626

Вычислим дисперсию для проверки адекватности данных:

$$S^2_{ад} = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y'_i)^2}{m - 2}$$

Вычислим дисперсии  $S_a^2$  и  $S_b^2$ : и рассчитаем  $\Delta a$  и  $\Delta b$ :

$$\Delta b = \pm t(\alpha=0,95; m-1) * S_b = 2586,084 = 2,6 * 10^3$$

Конечный ответ:  $87,6 \pm 2,6$  кДж моль<sup>-1</sup>

## Варианты индивидуального задания:

### Вариант 1. Растворимость бифенила в гептане

Т, К	Мол. доля $x_1$
299,7	0,140
308,4	0,216
313,1	0,274
316,3	0,335
319,9	0,409
322,2	0,468
322,3	0,475
328,5	0,665
330,7	0,726
332,7	0,803
333,7	0,806
334,8	0,836
335,7	0,857
337,7	0,892
339,2	0,934
341,3	0,972

### Вариант 2. Растворимость бифенила в 1,2-дифенилэтаноле

Т, К	Мол. доля $x_1$
302,9	0,443
303,0	0,445
303,1	0,447
303,3	0,45
308,0	0,50
317,0	0,60
324,0	0,70
330,7	0,80
336,8	0,90

### Вариант 3. Растворимость бифенила в дифениламин

Т, К	Мол. доля $x_1$
302,8	0,417
304,0	0,435
307,3	0,467
308,2	0,478
312,2	0,523
316,9	0,575
321,8	0,646
326,9	0,732
334,1	0,845
342,2	1,000

### Вариант 4. Растворимость бифенила в дифениловом эфире

T, K	Мол. доля $x_1$
286,1	0,285
289,5	0,321
301,5	0,424
311,0	0,525
318,8	0,623
325,7	0,720
332,0	0,815
336,3	0,909
342,0	1,000

Вариант 5. Растворимость бифенила в бензофеноне

T, K	Мол. доля $x_1$
298,4	0,393
301,2	0,425
305,5	0,470
311,7	0,542
319,3	0,638
329,4	0,780
342,2	1,000

Вариант 6. Растворимость бифенила в нафталине

T, K	Мол. доля $x_1$
312.8	0.555
313.0	0.556
315.7	0.573
316.1	0.600
321.0	0.657
323.5	0.700
331.0	0.806
336.7	0.898
342.2	1.0

Вариант 7. Растворимость бифенила в 2–метилнафталине

T, K	Мол. доля $x_1$
301.1	0.3318
301.75	0.3481
302.75	0.3644
304.05	0.3807
311.75	0.4797
319.0	0.5804
325.65	0.6827

331.75	0.7867
337.15	0.8925
342.05	1.0

Вариант 8. Растворимость бифенила в 1,4-диоксане

T, K	Мол. доля $x_1$
299,6	0,398
305,6	0,457
312,5	0,535
320,5	0,638
326,3	0,725
328,2	0,752
330,9	0,796
336,6	0,896
340,9	0,969

Вариант 9. Растворимость бифенила в бензоле

T, K	Мол. доля $x_1$
307,95	0,4833
313,85	0,5561
316,85	0,5932
323,65	0,6897
328,95	0,7711
333,15	0,8422

Вариант 10. Растворимость бифенила в гексафторбензоле

T, K	Мол. доля $x_1$
307,45	0,4046
310,95	0,4472
314,85	0,4969
321,3	0,6008
326,7	0,6982
331,35	0,7903
331,75	0,7975
336,55	0,8923
337,3	0,9066

Вариант 11. Растворимость бифенила в сероуглероде

T, K	Мол. доля $x_1$
301,6	0,404
309,8	0,498
310,9	0,514
311,4	0,520
313,9	0,553
317,3	0,595

320,8	0,637
322,7	0,674
324,5	0,694
331,5	0,81

Вариант 12. Растворимость бифенила в индоле

Т, К	Мол. доля $x_1$
302,7	0,3362
310,95	0,4317
317,65	0,5326
323,85	0,6393
329,75	0,7524
333,9	0,8356
335,75	0,8724
337	0,8973

Вариант 13. Растворимость бифенила в тетрахлорметане

Т, К	Мол. доля $x_1$
301,3	0,372
303,9	0,401
313,2	0,518
314,5	0,534
326,8	0,714
330,6	0,782
337,5	0,906
339,2	0,939

Вариант 14. Растворимость бифенила в п-дихлорбензоле

Т, К	Мол. доля $x_1$
300,9	0,425
307,3	0,496
314,4	0,575
323,0	0,692
330,6	0,802
334,6	0,859
338,2	0,923

Вариант 15. Растворимость нафталина в н-гексане

Т, К	Мол. доля $x_1$
282,1	0,063
286,4	0,072
289,6	0,082



289,9	0,084
292,5	0,094
295,5	0,104
298,7	0,119
302,5	0,138
306,8	0,163
310,3	0,189
317,1	0,243
319,3	0,276
319,7	0,277
324,2	0,340

Вариант 16. Растворимость нафталина в ацетоне

Т, К	Мол. доля $x_1$
279,5	0,127
287,5	0,164
297,4	0,227
305,8	0,300
312,5	0,366
320,4	0,465
326,1	0,540
331,7	0,623
335,9	0,693
340,4	0,770
342,7	0,805

Вариант 17. Растворимость нафталина в тетрахлорметане

Т, К	Мол. доля $x_1$
273,6	0,120
279,2	0,143
286,2	0,178
292,7	0,217
301,4	0,282
312,7	0,389
320,1	0,475
331,5	0,631
338,0	0,731
345,6	0,858

Вариант 18. Растворимость нафталина в толуоле

Т, К	Мол. доля $x_1$
291,35	0,2395
301,45	0,3103
304,54	0,3396
308,53	0,3739

311,93	0,4055
315,25	0,4387
318,55	0,4717
322,23	0,5027
324,37	0,5371
327,55	0,5889
331,35	0,6374
334,65	0,6773

Вариант 19. Растворимость нафталина в бутаноле-2

T, K	Мол. доля $x_1$
301,9	0,0656
308,1	0,0884
313,7	0,1170
318,6	0,1523
319,6	0,1619
330,5	0,3243
333,8	0,4048
342,0	0,6106

Вариант 20. Растворимость нафталина в бутаноле-1

T, K	Мол. доля $x_1$
304,8	0,082
308,8	0,095
319,7	0,158
325,5	0,211
330,1	0,276
336,4	0,432
341,3	0,609
343,3	0,700
344,9	0,762

Вариант 21. Растворимость нафталина в 2-метилпропаноле-1

T, K	Мол. доля $x_1$
292,7	0,038
309,5	0,078
310,8	0,0826
314,1	0,0964
322,8	0,1529
323,6	0,1608
333,5	0,3221
336,3	0,4054
343,4	0,7092

Вариант 22. Растворимость нафталина в 1-октаноле

Т, К	Мол. доля $x_1$
280,95	0,069
284,35	0,077
286,75	0,084
289,95	0,092
291,95	0,099
294,15	0,108
295,55	0,116
298,55	0,124
302,35	0,139
305,15	0,153
308,25	0,169
311,95	0,194
315,45	0,221
317,45	0,240
320,65	0,267
323,35	0,299
325,95	0,328
331,55	0,422

Вариант 23. Растворимость нафталина в бензоле

Т, К	Мол. доля $x_1$
273,2	0,151
276,4	0,160
277,7	0,166
282,2	0,190
287,1	0,218
294,1	0,262
301,9	0,322
303,3	0,333
305,9	0,359
307,5	0,372
311,8	0,413
321,1	0,516

324,9	0,561
333,9	0,683
336,9	0,727
343,5	0,833

Вариант 24. Растворимость нафталина в толуоле

Т, К	Мол. доля $x_1$
177,7	0,012
177,2	0,022
188,2	0,025
200,7	0,029
214,2	0,037
217,7	0,044
227,1	0,052
246,6	0,075
261,9	0,113
273	0,155
281,2	0,194
289,1	0,237
296,2	0,280
303,2	0,325
307,5	0,372
313,4	0,413
317,7	0,469
321,4	0,517
331,2	0,627
338,2	0,744
346,4	0,879

Вариант 25. Растворимость нафталина в этилбензоле

Т, К	Мол. доля $x_1$
178,2	0,017
186,2	0,021
203,2	0,026
221,7	0,035
241,7	0,061
251,2	0,086
265,2	0,119
270,7	0,140
274,7	0,163
283,4	0,207
296,2	0,287
307,2	0,377
320,7	0,511
332,2	0,669
343,7	0,832
353,2	1,000

Вариант 26. Растворимость бензойной кислоты в уксусной кислоте

Т, К	Мол. доля $x_1$
292,95	0,1285
298,45	0,1481
303,05	0,1655
307,75	0,1877
312,15	0,2107
318,35	0,2367
323,15	0,2662
327,95	0,2967
332,75	0,3281
337,15	0,3536
342,75	0,4008
346,65	0,425

Вариант 27. Растворимость бензойной кислоты в 1-октаноле

Т, К	Мол. доля $x_1$
295,3	0,1665
297,65	0,1801
300,15	0,1922
301,85	0,2033
304,25	0,2114
305,25	0,2194
307,75	0,2274
309,35	0,235
312,3	0,2499
313,95	0,2655
317,15	0,2793
320,85	0,2897
322,15	0,3

Вариант 28. Растворимость бензойной кислоты в 1-бутаноле

Т, К	Мол. доля $x_1$
273,2	0,0645
290,2	0,1085
298,2	0,1404
323,6	0,2455
333,9	0,3176
348,4	0,3853
363,2	0,6122

Вариант 29. Растворимость бензойной кислоты в 2-пропанолe

Т, К	$x$ , мол.доля
278,06	0,1286
282,96	0,1429

288,15	0,1595
293,11	0,1738
297,79	0,1922
303,45	0,2146
308,09	0,2321
312,80	0,2525
317,85	0,2780
322,78	0,2959
328,20	0,3251
333,20	0,3465
338,15	0,3735
343,10	0,4107

Вариант 30. Растворимость бензойной кислоты в этаноле

Т, К	278,15	283,15	293,15	303,15	313,15	323,15
Мол. доля $x_1$	0,128	0,139	0,166	0,196	0,234	0,274

Вариант 31. Растворимость бензойной кислоты в трихлорметане

Т, К	278,15	283,15	293,15	303,15	313,15	323,15
Мол. доля $x_1$	0,074	0,086	0,114	0,151	0,196	0,253

Вариант 32. Растворимость 2-метилбензойной кислоты в 1,2-дихлорбензоле

Т, К	$x$ , мол.доля
296,05	0,0969
302,35	0,128
307,7	0,159
310,8	0,1795
318,65	0,2319
328,5	0,3172
335,25	0,3879

Вариант 33. Растворимость 2-метилбензойной кислоты в хлорбензоле

Т, К	$x$ , мол.доля
299,05	0,1483
301,05	0,1571
305,95	0,188
309,1	0,2204
314,7	0,2561

319,15	0,2989
323,7	0,3418
326,85	0,3787
334	0,4611
342,85	0,5705
354,15	0,7201

Вариант 34. Растворимость 2-метилбензойной кислоты в бромбензоле

T, K	x, мол.доля
298,35	0,0957
301,95	0,1116
308,2	0,1474
312,65	0,1763
317,55	0,2133
330,95	0,3227
334,6	0,3629
344,15	0,4824
352,1	0,5937