



РАСТВОРЫ



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ТЕМА 7.

Понятие раствора

- Истинный раствор – термодинамически устойчивая, однофазная, гомогенная на молекулярном уровне система, состоящая из 2 и более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.
- Истинные растворы устойчивы и не разделяются при сколь угодно долгом стоянии.



- Растворы подразделяют на растворы неэлектролитов и электролитов (вещества, распадающиеся в растворе на ионы, способные проводить электрический ток).
- По термодинамическому признаку растворы разделяют на идеальные, бесконечно разбавленные и неидеальные.

Жидкие растворы



Способы выражения концентрации растворов

- *Концентрация* – величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в многокомпонентной системе

Массовая доля w_i – отношение массы данного компонента раствора к массе раствора (g_i – количество i -того вещества в г)	$w_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i}$
Массовое содержание p_i (процентная концентрация) – масса растворенного i -того вещества (г) в 100 г раствора	$w_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i} \cdot 100\%$
Мольная доля x_i – число молей растворенного вещества n_i в 1 моле раствора	$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$
Молярность C_i – количество i -того компонента (в молях) в 1 л раствора	$C_i = \frac{n_i}{V}$
Моляльность m_i – количество i -того компонента (в молях) в 1000 г растворителя	$m_i = \frac{n_i}{g_1} \cdot 1000$

Способы выражения концентрации растворов

Для пересчета концентраций можно использовать следующие соотношения (индекс 1 относится к растворителю, 2 – к растворенному веществу, M_i – молекулярная масса, г/моль; ρ – плотность раствора, г/см³):

$$m = \frac{1000C}{1000\rho - CM_2},$$

$$m = \frac{1000w}{M_2(100 - w)};$$

$$x = \frac{m}{m + 1000/M_1},$$

$$x = \frac{w}{w + (100 - w)\frac{M_2}{M_1}};$$

$$C = \frac{1000\rho m}{1000 + mM_2},$$

$$C = \frac{10w\rho}{M_2}.$$

Среднюю молекулярную массу раствора рассчитывают по формуле

$$\bar{M} = M_1x_1 + M_2x_2.$$

Парциальные мольные величины

Вклад данного компонента в общее экстенсивное свойство Φ раствора определяется его *парциальной мольной величиной*, которая выражается как частная производная от любой экстенсивной переменной Φ по количеству i -того компонента (в молях) при постоянных давлении, температуре и числе молей остальных компонентов системы

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Парциальная мольная величина отражает изменение какого-либо экстенсивного свойства раствора Φ при изменении количества i -того компонента на dn_i в условиях постоянства P, T и состава раствора в расчете на 1 моль.

Парциальными мольными величинами могут быть V, H, S, C_p, G, F .

Парциальные мольные величины

Отметим следующие особенности парциальных мольных величин:

– характеризуют не само свойство, а его изменение, поэтому в отличие от

мольных величин ($\Phi_{m_i} = \frac{\Phi}{n_i}$) они могут принимать любые значения (поло-

жительные, отрицательные, нулевые и даже бесконечные);

– парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому при определении численного значения парциальной величины необходимо указывать состав;

– парциальные мольные величины различных компонентов раствора зависят друг от друга и связаны уравнением Гиббса-Дюгема

$$\sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0,$$

которое позволяет по известной зависимости парциальной мольной величины одного компонента от состава раствора рассчитывать парциальные мольные величины других компонентов и далее – интегральные свойства системы.

Парциальные мольные величины

Общее (интегральное) значение свойства раствора представляет собой сумму вкладов всех компонентов раствора с учетом их количества (свойство аддитивности парциальных мольных величин)

$$\Phi = \sum_i n_i \bar{\Phi}_i .$$

Для бинарного раствора свойство аддитивности примет вид

$$\Phi = n_1 \bar{\Phi}_1 + n_2 \bar{\Phi}_2 ,$$

а в расчете на 1 моль раствора

$$\Phi_m = x_1 \bar{\Phi}_1 + x_2 \bar{\Phi}_2 ,$$

где Φ_m – мольная величина, т. е. свойство одного моля раствора, может быть определена соотношением

$$\Phi_m = \frac{\Phi}{n_1 + n_2} .$$

Парциальные мольные величины. Методы определения

Для определения парциальных молярных величин используют аналитические и графические методы.

– *Аналитический метод* – дифференцирование аналитической зависимости $\Phi=f(n_i)$ интегрального свойства от состава раствора по количеству молей одного из компонентов.

Если экспериментально найденная зависимость $\Phi=f(n_2)$ может быть аппроксимирована полиномом вида:

$$\Phi = a + bn_2 + cn_2^2,$$

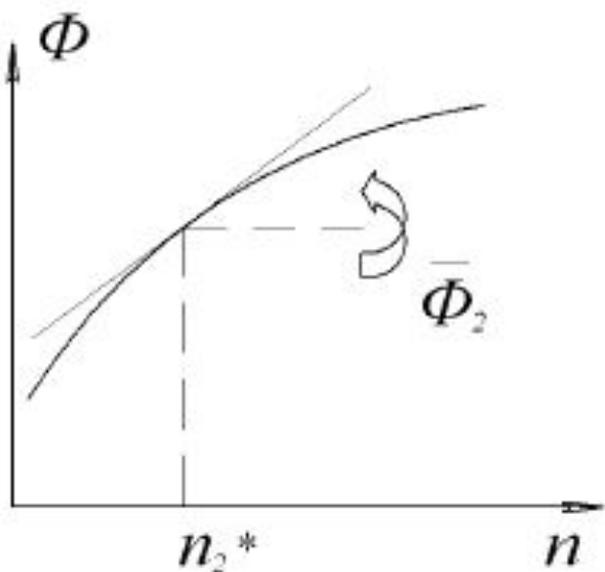
то парциальная мольная характеристика растворенного вещества определяется как производная этой функции по числу молей n_2

$$\bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{P,T} = b + 2cn_2,$$

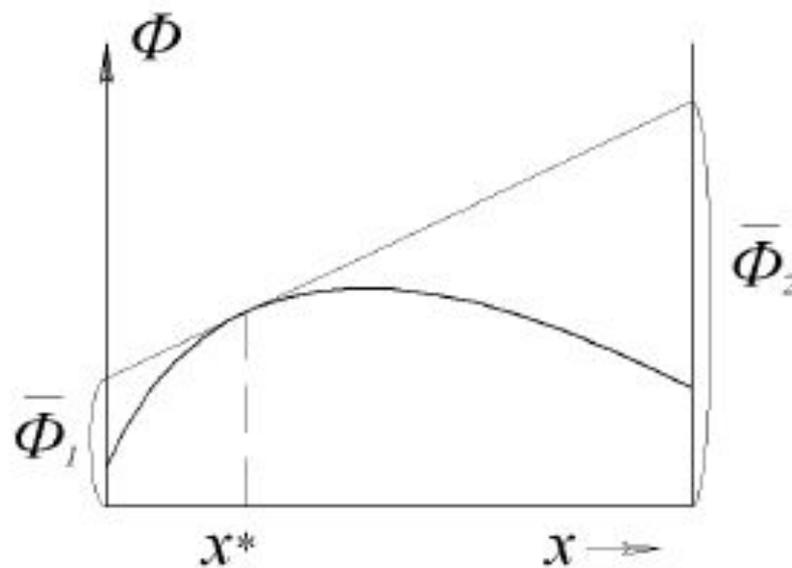
а парциальная мольная характеристика растворителя может быть рассчитана на основании свойства аддитивности (2.19):

$$\bar{\Phi}_1 = \frac{\Phi - n_2 \bar{\Phi}_2}{n_1}.$$

Парциальные мольные величины. Методы определения



$$\text{a) } \bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = \text{tg } \alpha$$



б)

Графические методы определения парциальных мольных характеристик: а) метод касательных; б) метод пересечений

Образование растворов

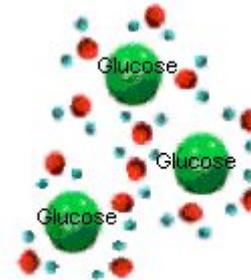
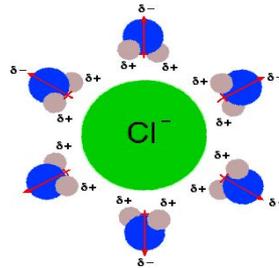
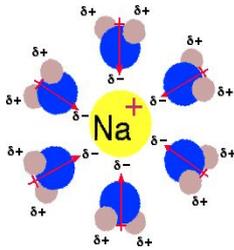
Физическая теория растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными).

Химическая теория рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы, что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества. Так, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется не CuSO_4 , а голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

В общем случае при растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: вандерваальсового (во всех случаях), нон-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для идеальных растворов, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B}

Сольватация

- ▣ Образование жидких растворов сопровождается процессом сольватации
- ▣ *Сольватация* – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе
- ▣ *Сольваты* – соединения, представляющие собой частицы растворённого вещества, окружённые определённым (или переменным) числом молекул растворителя (сольватной оболочкой)



- ▣ Сольваты тем легче образуются и тем более устойчивы, чем более полярны частицы растворённого вещества и растворителя
- ▣ Сольватация в водных растворах называется *гидратацией*
- ▣ Гидратация – причина образования аквакомплексов и кристаллогидратов

Движущая сила образования растворов

□ **Энтропийный и энтальпийный факторы**

- При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается ($\Delta S < 0$)
- При растворении кристаллов в жидкости энтропия возрастает ($\Delta S > 0$)

- Чем сильнее взаимодействие растворённого вещества и растворителя, тем больше роль **энтальпийного** фактора в образовании раствора

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крист.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

> 0 < 0

- Знак изменения энтальпии растворения определяется знаком суммы всех тепловых эффектов процессов, сопровождающих растворение, из которых основной вклад вносят
 - разрушение кристаллической решётки на свободные ионы

$$\Delta H_{\text{крист.реш.}} > 0$$

- и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

Движущая сила образования растворов

- Независимо от знака энтальпии при растворении всегда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

т.е. переход вещества в раствор сопровождается значительным возрастанием **энтропии** вследствие стремления системы к разупорядочению

- Для жидких растворов процесс идёт самопроизвольно ($\Delta G < 0$) до установления динамического равновесия между твёрдой и жидкой фазами
- $\Delta G_{\text{смеш}} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

Растворимость

- Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока химический потенциал чистого компонента μ_i^0 превышает химический потенциал данного компонента в растворе μ_i
- При $\mu_i^0 = \mu_i$ в системе устанавливается равновесие : чистый компонент \leftrightarrow растворённый компонент
- При этих условиях больше вещества раствориться не может.
- Раствор, содержащий при данных условиях максимальное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным**.
- **Концентрация растворённого вещества в насыщенном растворе называется растворимостью**
- В справочниках – масса растворённого вещества в 100г (1000г) растворителя
- Растворимость зависит от:
 - природы растворённого вещества и растворителя
 - взаимодействия частиц растворённого вещества между собой и с молекулами растворителя
 - внешних условий (температуры и давления)



Растворимость газов в газах. Закон Дальтона

Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях. (При очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость.) Газовые смеси описываются законом Дальтона:

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов:

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i = \frac{RT}{V} \sum v_i;$$

$$P_i = \frac{P_{\text{общ}} v_i}{\sum v_i} \quad P_i = P x_i.$$

Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 л воды при $t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 1\text{ атм}$ растворяется 0,017 л азота, 748,8 л аммиака или 427,8 л хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C_i = k p_i$$

Здесь C_i – концентрация i -го газа в жидкости; k – коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри), зависящий от природы газа, жидкости и т.д.

Растворимость смеси газов в жидкостях

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется закону Дальтона:

Растворимость отдельных компонентов газовой смеси пропорциональна их парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газовых компонентов.

Законы Генри и Дальтона справедливы только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Здесь X – мольная доля газа в растворе; ΔH – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе.

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота ($\Delta H < 0$), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается.

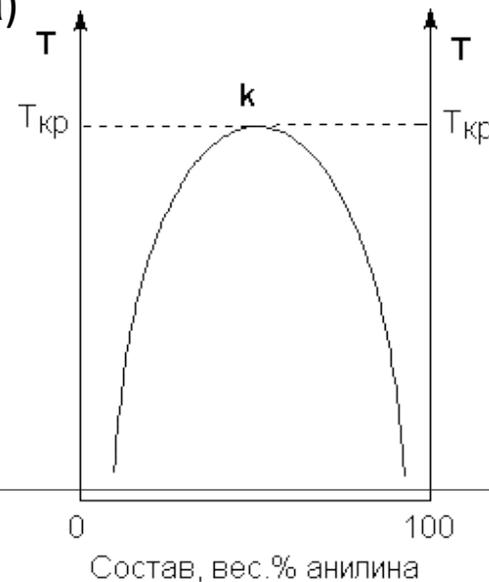
Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается уравнением Сеченова:

$$\lg \frac{X_0}{X} = k C.$$

Здесь X и X_0 – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией C .

Взаимная растворимость жидкостей

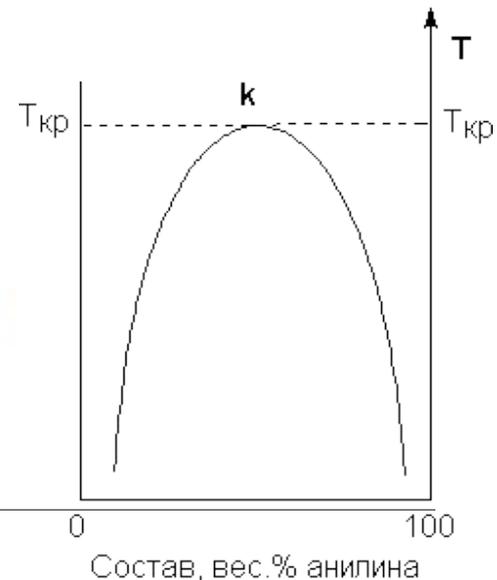
- ▣ **Неограниченная взаимная растворимость:** смеси полярных веществ (вода - серная кислота, вода – этанол) или смеси неполярных веществ (бензол – толуол)
- ▣ **Ограниченная взаимная растворимость:** полярные и малополярные жидкости; при определённых концентрациях и в определённом интервале температуры образуются гомогенные растворы, но изменение условий приводит к расслоению жидкостей (вода – анилин, тетрахлорид углерода - вода)
- ▣ **Полная взаимная нерастворимость:** смеси полярных и неполярных жидкостей (вода – бензол, ртуть - вода)



Взаимная растворимость жидкостей

Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин – вода приведена на [рис. 1.10](#). Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ($T_{кр}$ на [рис. 1.10](#)) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

Диаграмма растворимости системы
анилин – вода

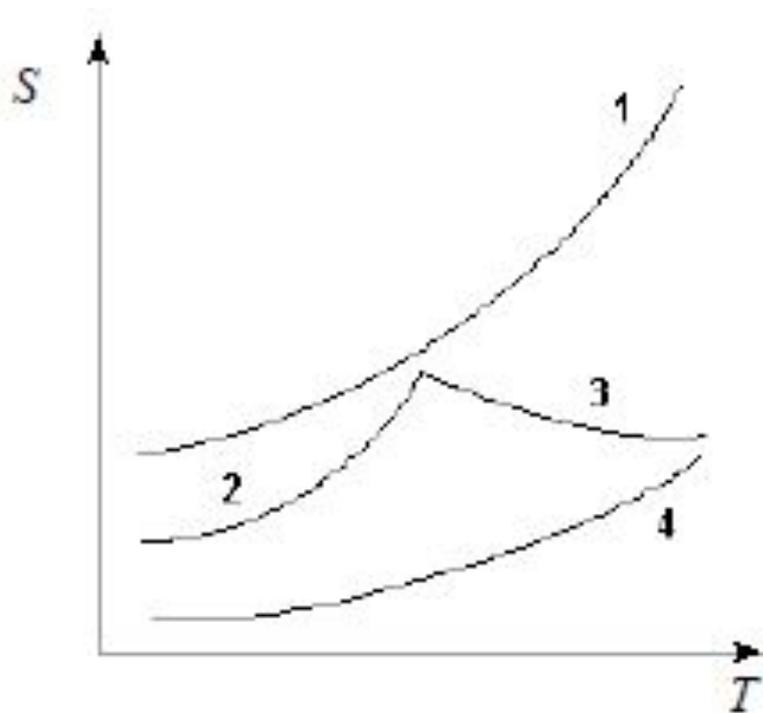


Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип «подобное растворяется в подобном»: полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

Зависимость растворимости S от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости ([рис.](#)). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье).

Растворимость твердых веществ в жидкостях



Кривые растворимости некоторых солей в воде:
1 – KNO_3 ; 2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 – Na_2SO_4 ; 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы

□ В основе классификации растворов лежит изменение термодинамических функций при их

образовании ΔH	ΔV	ΔS	ΔG	Активность	Коэффициент активности	Примеры растворов
Идеальный раствор						
$\Delta H = 0$	$\Delta V = 0$	$\Delta S = \Delta S_{ид}$ $S = -R \cdot \ln x$	$G = RT \cdot \ln x$	$a = x$	$\gamma = 1$	Смеси изотопов Смеси изомеров Смеси соседних гомологов
Предельно разбавленный раствор						
Р-ль: $\Delta H = 0$ Р.в.: $\Delta H \neq 0$	Р-ль: $\Delta V = 0$ Р.в.: $\Delta V \neq 0$	$S = -R \cdot \ln x$	$G = \Delta H + RT \cdot \ln x$	$a \neq x$ $a = \gamma x$	$\gamma \neq 1$	Растворы неэлектролитов, где $S_m = 0, 1, 0, 2$ моль/(кг р-ля)
Реальный (неидеальный) раствор						
$\Delta H \neq 0$	$\Delta V \neq 0$	$\Delta S \neq \Delta S_{ид}$ $S = -R \cdot \ln x + \Delta S$	$G = \Delta H + TR \cdot \ln x - T\Delta S$	$a \neq x$ $a = \gamma x$	$\gamma \neq 1$	

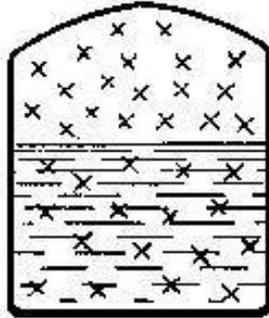
x - мольная доля растворённого вещества

ΔS_{n24} - изменение энтропии за счёт взаимодействия частиц растворённого вещества с частицами растворителя

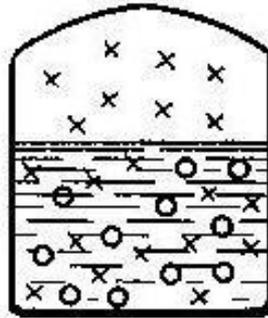
Идеальные растворы

- Идеальным называется раствор, для которого соблюдается аддитивность парциальных давлений, парциальных объёмов, теплоёмкостей и энтальпий компонентов.
- Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объём не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения
$$\Delta H=0 \quad \Delta V=0 \quad \Delta S=\Delta S_{\text{ид}}$$
- Идеальным называется раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля

Упрощённая схема процесса испарения



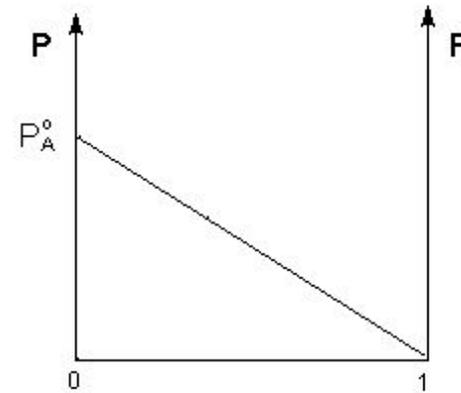
a



b

Схема испарения растворителя:

a - из чистого растворителя; *b* - из раствора



Состав, мол. доли B (X_B)

При растворении какого-либо вещества в растворителе понижается концентрация растворителя и уменьшается число испаряющихся молекул

Давление насыщенного пара растворителя p_A над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем p_A^0

Понижение давления будет тем большим, чем больше концентрация растворённого вещества в растворе

$$p_A = p_A^0 x_A = (1 - x_B) p_A^0$$

Отсюда

$$x_B = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества – закон Рауля

Закон Рауля

- Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора над раствором p_i прямо пропорционально мольной доле этого компонента x_i в растворе

$$p_i = p_i^0 x_i$$

p_i^0 - давление насыщенного пара над чистым компонентом

- Для бинарного раствора:

давление насыщенного пара растворителя $p_{р-ля}$ над раствором равно его давлению над чистым $p_{р-ля}^0$ растворителем, умноженному на мольную долю растворителя в растворе x_1 :

$$p_{р-ля} = p_{р-ля}^0 \cdot x_1$$

- Отсюда следует, что $p_{р-ля} < p_{р-ля}^0$, так как $x_1 < 1$
- Уменьшение давления насыщенного пара над раствором может быть объяснено уменьшением поверхности испарения при добавлении растворяемого вещества (на поверхности оказывается меньше способных испаряться молекул растворителя, ведь часть места занимает растворённое вещество)
- Идеальные растворы подчиняются закону Рауля по всем компонентам



Закон Рауля для бинарного раствора

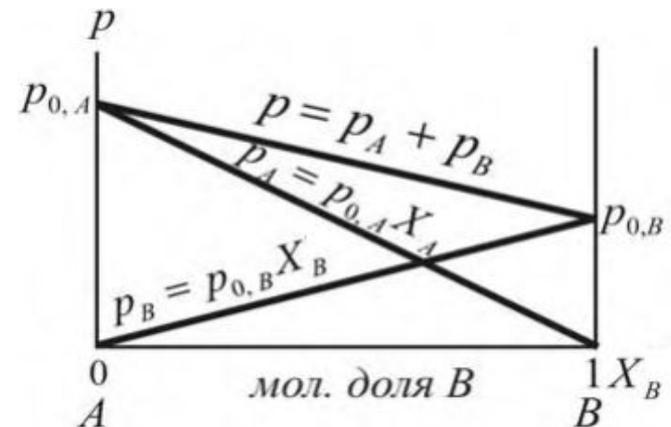
$$x_1 + x_2 = 1$$

$$\frac{p_{\text{р-ля}}^o - p_{\text{р-ля}}}{p_{\text{р-ля}}^o} = 1 - x_1 = x_2$$

- Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества
- Общее давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений: $p = p_1 + p_2 = p_1^o \cdot x_1 + p_2^o \cdot x_2 = p_1^o \cdot x_1 + p_2^o \cdot (1 - x_1) =$

$$= p_2^o + (p_1^o - p_2^o) \cdot x_1$$

Давление пара линейно зависит от состава



Предельно разбавленные растворы

- Предельно разбавленным называют раствор, в котором концентрация растворённого вещества бесконечно мала ($x_{р-ля} \rightarrow 1; x_{р.в.} \rightarrow 0$)
 - В неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворённое вещество - не подчиняется.
 - Для растворителя выполняется закон Рауля.
 - Для растворённого вещества выполняется **закон Генри**:
при постоянной температуре давление летучего (газообразного) компонента p_2 прямо пропорционально его мольной доле x_2 :
$$p_2 = K_{Г} \cdot x_2$$
- $K_{Г}$ – константа Генри (в единицах давления); берётся из справочника
- *Масса газа, растворенного в жидкости, прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью, при постоянной температуре; таким образом, чем больше давление газа, тем больше он растворяется в жидкостью.*
$$K_{Г} = p_2^0$$
 - В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ()

▶ 29 Растворы неэлектролитов считают разбавленными, если концентрация растворенного вещества не превышает 0.1 моль/л (предельно

Реальные (неидеальные) растворы

- Неидеальными называют растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов.
- При добавлении к такому раствору растворённого вещества или растворителя наблюдается тепловой эффект ($\Delta H \neq 0$) и изменение объёма ($\Delta V \neq 0$).
- Для описания свойств реальных растворов вводят понятие активности.
- Активностью a** данного компонента называется такая величина, которая связана с другими термодинамическими величинами так же, как в идеальных растворах с ними связана концентрация данного компонента.
- Активность определяется через разность химических потенциалов этого вещества в данной фазе и в стандартном состоянии

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}$$

- Если пар вещества ведёт себя как идеальный газ, то активность можно выразить как:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

p_i

- Давление насыщенного пара i -го компонента над раствором

- давление насыщенного пара чистого i -го вещества при той же температуре и в том же фазовом состоянии, что и раствор

Коэффициент активности

- Активность выражается в виде произведения мольной доли компонента x_i на его коэффициент активности γ_i

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

- Если активность выражать через разные концентрации, то соответственно будет изменяться и значение коэффициента активности:

$$a = \gamma_x \cdot x = \gamma_c \cdot c_M = \gamma_m \cdot c_m$$

- Коэффициенты активности компонентов определяют на основании отклонений парциальных давлений паров компонентов от закона Рауля или закона Генри

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i \cdot p_i^o} \qquad \gamma_i = \frac{p_i}{x_i K_{\Gamma_i}}$$

- При $x_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \rightarrow 1$, т.е. $a_i \rightarrow x_i$

Регулярные и атермальные растворы

- Для **регулярных** растворов энтропия смешения совпадает с энтропией смешения идеального раствора $\Delta S = \Delta S_{\text{ид}}$, а причиной отклонения от идеальности является наличие теплоты смешения и изменения объёма ($\Delta H \neq 0$, $\Delta V \neq 0$)
- **Примеры** регулярных растворов: растворы неполярных неассоциированных жидкостей – бензол и циклогексан, циклогексан и тетрахлорметан)
- Для **атермальных** растворов теплота смешения равна нулю ($\Delta H=0$), но имеется изменение объёма и избыточная энтропия смешения ($\Delta V \neq 0$, $\Delta S \neq \Delta S_{\text{ид}}$)
- **Примеры** атермальных растворов: растворы высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных растворителях

Коллигативные свойства разбавленных растворов

▣ **Коллигативными** называются свойства растворов, зависящие только от концентрации, но не от природы, растворённых веществ

▣ i – изотонический коэффициент, показывает, на сколько частиц распадается молекула вещества при диссоциации

Для неэлектролитов $i = 1$

▣ К коллигативным свойствам относятся:

- ▣ повышение температуры начала кипения раствора
- ▣ понижение температуры начала замерзания раствора
- ▣ осмотическое давление
- ▣ давление пара компонента (растворителя или растворённого вещества) над раствором
- ▣ растворимость
- ▣ распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями

▣ Эти свойства коллигативны только в идеальных растворах

$$\frac{(p_A^0 - p_A)}{p_A^0} = iX_B;$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_A m_B;$$

$$\Delta T_{\text{к}} = iE_A m_B;$$

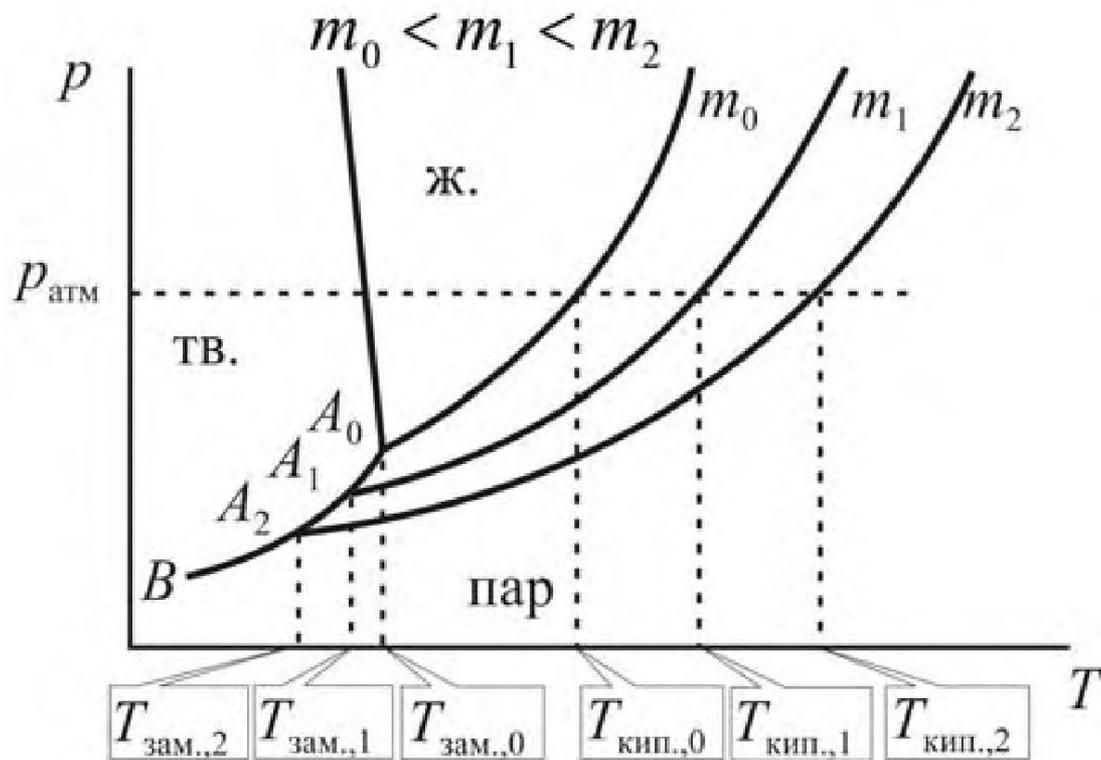
$$\pi = iCRT.$$

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Повышение температуры начала кипения раствора

- Если парообразование происходит не только со свободной поверхности жидкости, но и внутри ее, то этот процесс называют **кипением**.
- Чистый растворитель или раствор начинает кипеть при такой температуре, при которой давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем или раствором равно внешнему давлению
- Растворы закипают при более высокой температуре, чем чистый растворитель
- Разница между температурами кипения раствора и растворителя называется **повышением температуры кипения**

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип. р-ля}}$$



Температурами кипения жидкостей будут температуры, при которых изобара $p=1$ атм пересечёт кривые A_0 - m_0 , A_1 - m_1 , A_2 - m_2

m – моляльные концентрации

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Повышение температуры начала кипения раствора

- Для идеальных растворов

$$\Delta T_{\text{кип}} = - \frac{RT_{\text{кип. р-ля}} \cdot T_{\text{кип. р-ра}}}{\Delta H_{\text{исп. р-ля}}} \ln x_1$$

- Для предельно разбавленных растворов $T_{\text{кип. р-ля}} \approx T_{\text{кип. р-ра}}$, поэтому

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 \cdot x_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 \cdot M_1 \cdot c_m}{\Delta H_{\text{исп}}} = K_{\text{э}} c_m$$

$T_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора

$\Delta H_{\text{исп}}$ - энтальпия испарения растворителя

$K_{\text{э}}$ - эбуллиоскопическая постоянная

- Эбуллиоскопическая постоянная равна повышению температуры кипения одномолярного раствора

$$K_{\text{э}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{исп}}}$$

- Каждый растворитель имеет свою эбуллиоскопическую постоянную, не зависящую от природы растворенного вещества:

$K_{\text{э}}$ для воды составляет 0,52 К/моль, для бензола 2,57 К/моль

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Повышение температуры начала кипения раствора

- Повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворённого вещества (второе следствие из закона Рауля):

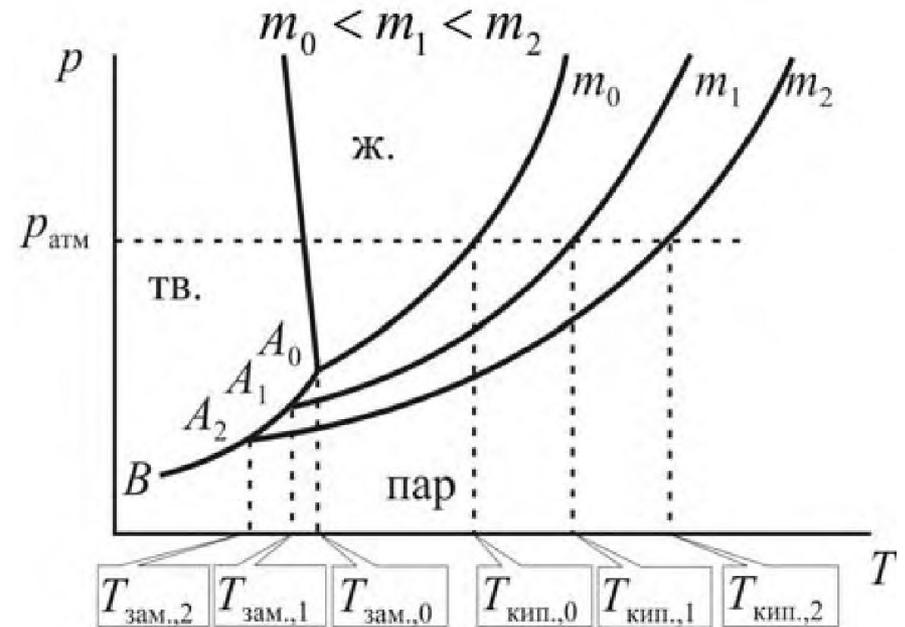
$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} c_m$$

т.е. чем больше концентрация раствора, тем больше повышение температуры кипения раствора

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Понижение температуры начала замерзания раствора

- ❑ Растворы замерзают при более **низкой** температуре, чем чистый растворитель
- ❑ Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давления насыщенного пара растворителя над кристаллами и над раствором одинаковы, т. е. когда кривая давления пара над кристаллами (кривая AB на рис.) имеет общую точку с соответствующей кривой испарения (точка A_0 для чистого растворителя, точки A_1 и A_2 для растворов m_1 и m_2 соответственно)



Коллигативные свойства разбавленных растворов

Понижение температуры начала замерзания раствора

- Для идеальных растворов

$$\Delta T_{\text{зам}} = - \frac{RT_{\text{зам. р-ля}} \cdot T_{\text{зам. р-ра}}}{\Delta H_{\text{пл. р-ля}}} \ln x_1$$

- Для предельно разбавленных растворов

$$T_{\text{зам. р-ля}} \approx T_{\text{зам. р-ра}}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2 \cdot x_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2 \cdot M_1 \cdot c_m}{\Delta H_{\text{пл}}} = K_{\text{к}} c_m$$

$T_{\text{зам}}$ – температура замерзания раствора

$\Delta H_{\text{пл}}$ - энтальпия плавления растворителя

$K_{\text{к}}$ - криоскопическая постоянная растворителя

- Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания одномолярного раствора

$$K_{\text{к}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{пл}}}$$

- Каждый растворитель имеет свою криоскопическую постоянную, не зависящую от природы растворенного вещества

Коллигативные свойства разбавленных растворов

Понижение температуры начала замерзания раствора

- Понижение температуры замерзания разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально молярной концентрации раствора и не зависит от природы растворённого вещества (первое следствие из закона Рауля)

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m$$

т.е. чем больше концентрация раствора, тем больше понижение температуры замерзания раствора

- В связи с тем, что при замерзании и кипении раствора его концентрация меняется, то раствор замерзает и кипит в определённом интервале температур

-
- Так как коллигативные свойства растворов зависят от числа растворённых частиц (концентрации), то это позволяет определять с их помощью молярные массы веществ

- **Эбуллиоскопический метод**

$$M_{\text{р.в.}} = K_{\text{э}} \frac{m_{\text{р.в.}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

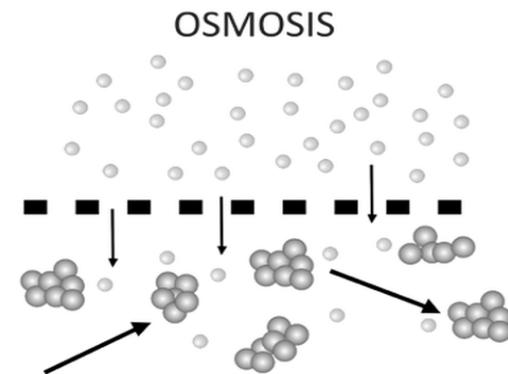
- **Криоскопический метод** (более точный)

$$M_{\text{р.в.}} = K_{\text{к}} \frac{m_{\text{р.в.}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{зам}}}$$

Для неидеальных растворов для расчёта понижения температуры начала замерзания и повышения температуры начала кипения в соответствующие формулы подставляют значения активности растворителя

Осмотическое давление растворов

- ▣ Осмос – диффузия вещества, обычно растворителя, через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации
- ▣ Полупроницаемая мембрана – перегородка, пропускающая молекулы растворителя, но не пропускающая молекулы или ионы растворённого вещества
- ▣ Молекулы растворителя свободно проходят через мембрану и давления на неё не оказывают
- ▣ Молекулы или ионы растворённого вещества не проходят сквозь мембрану и оказывают на неё давление, равное давлению газа на стенку сосуда при той же концентрации данных молекул и температуре (осмотическое давление)
- ▣ http://www.youtube.com/watch?v=w3_8FSrqc-l



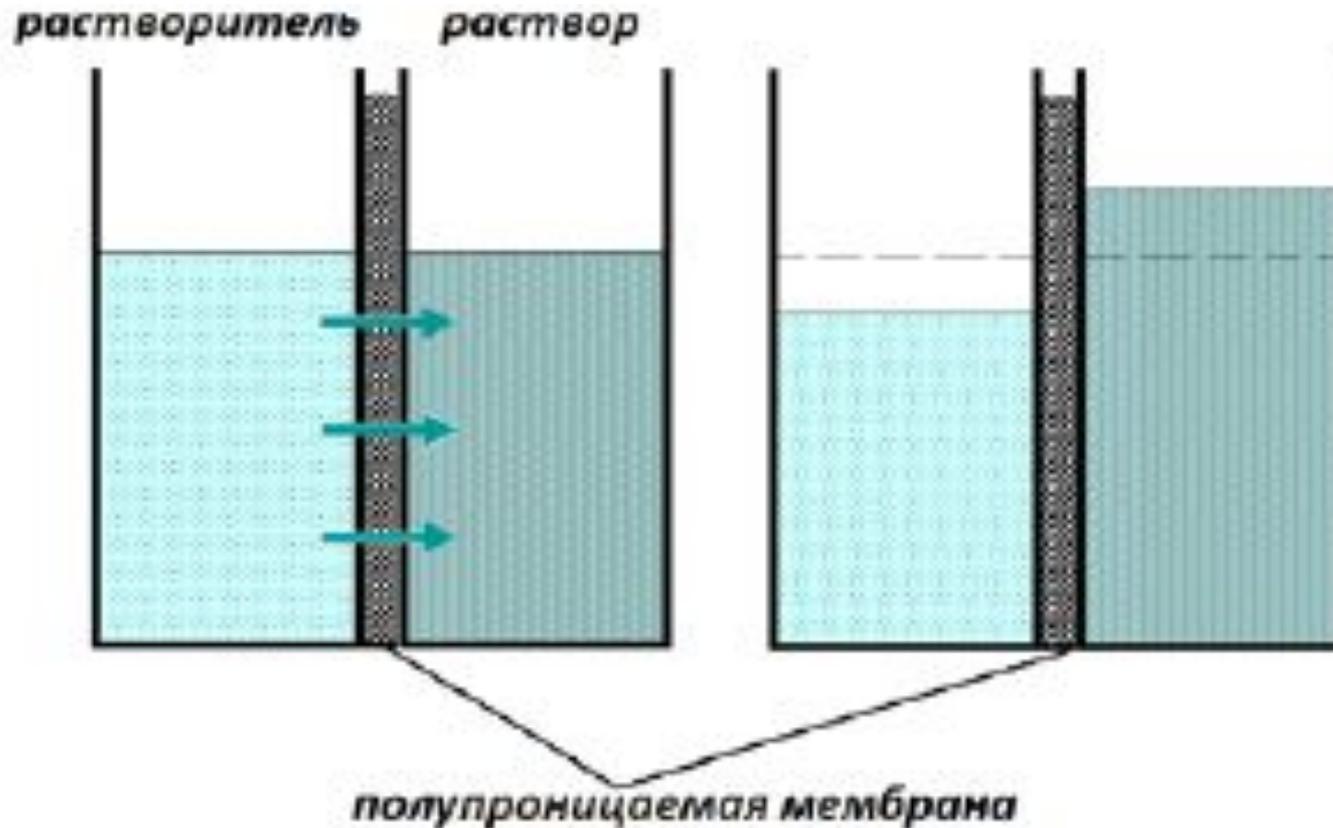
<http://www.youtube.com/watch?v=sdiJtDRJQEc&feature=related>

Осмотическое давление

$$\pi = - \frac{RT}{V_1} \ln a_1 = \frac{RT}{V_1} x_2$$

V_1 – мольный объём растворителя

Осмотическое давление растворов



Осмотическое давление растворов

- ▣ **Осмотическое давление** равно тому газовому давлению, которым обладало бы растворённое вещество, если бы находясь в газообразном состоянии при той же температуре оно занимало тот же объём, который занимает раствор.
- ▣ Осмотическое давление равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить осмос, т.е. создать условия осмотического равновесия
- ▣ Превышение избыточного давления над осмотическим приводит к обратной диффузии растворителя – **обратный осмос**
- ▣ Обратный осмос используют для опреснения морской воды, диализа и др.

Осмотическое давление растворов

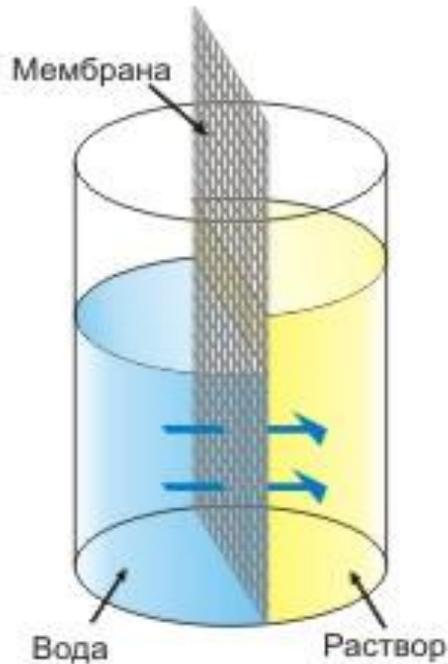


рис. 1а

Прямой осмос

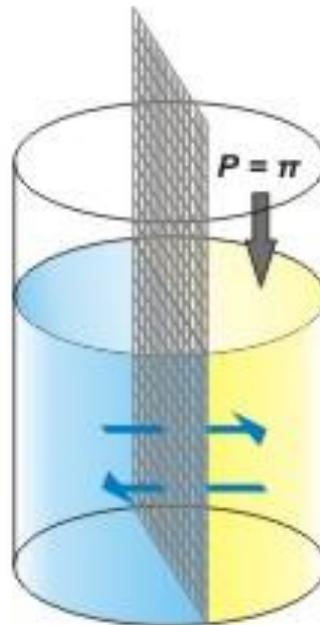


рис. 1б

Осмотическое

равновесие

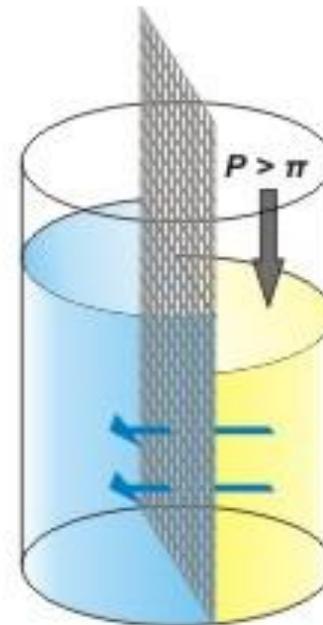


рис. 1в

Обратный осмос

Осмотическое давление растворов

- В разбавленных растворах осмотическое давление вычисляется по закону осмотического давления Вант-Гоффа:

$$\pi = c_M RT$$

- Из уравнения Вант-Гоффа следует, что:
 - чем больше концентрация раствора, тем больше создаваемое им осмотическое давление
 - осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре
- Таким образом, осмотическое давление совсем не зависит ни от вида растворённого вещества, ни от растворителя

Расчёт молярной массы

- Измерив осмотическое давление для раствора какого-либо вещества, можно рассчитать его молярную концентрацию, а затем и его молярную массу:

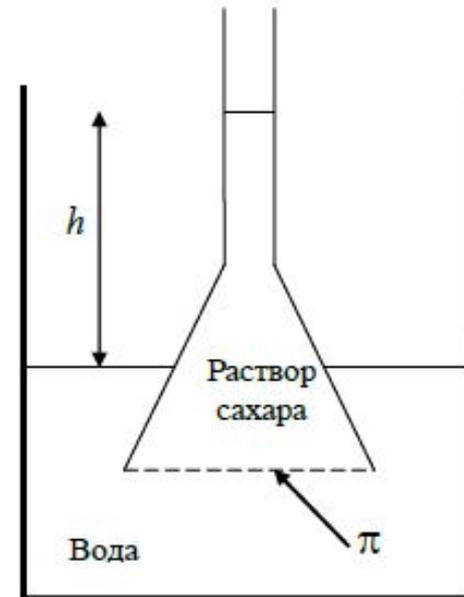
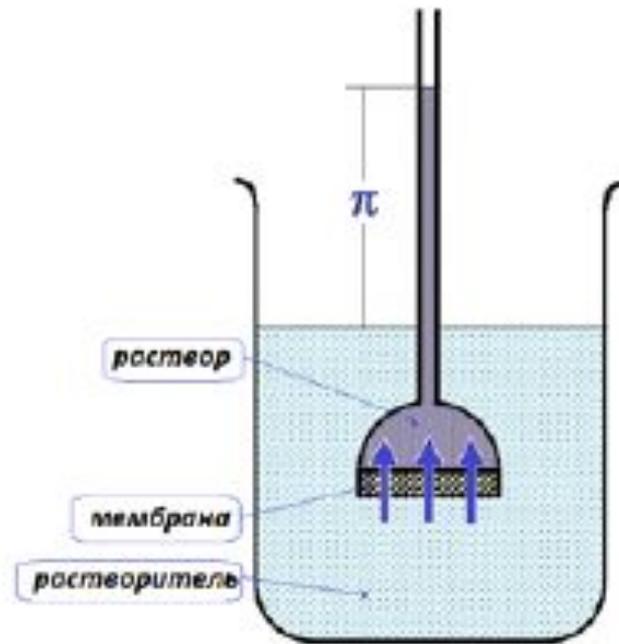
$$\pi = c_M RT$$

$$\pi = \frac{m_{\text{р.в.}} RT}{M V_{\text{р-ра}}}$$

$$M = \frac{m_{\text{р.в.}} RT}{\pi V_{\text{р-ра}}}$$

- Метод высокочувствителен.
- Используется для определения молярной массы высокомолекулярных веществ, для которых невозможно приготовить раствор высокой концентрации

Прибор для определения осмотического давления



$$\pi = CRT.$$

$$\pi = \rho_{\text{гидр}} g h.$$

Известно, что $\rho_{\text{гидр}} = \rho g h$, где ρ – плотность раствора в малой колбе; g – ускорение свободного падения; h – разность уровней растворов в большой и малой колбах.

Коллигативные свойства растворов электролитов

$$i = \frac{\Delta_{\text{кип}} T_{\text{э}}}{\Delta_{\text{кип}} T_{\text{н-э}}} = \frac{\Delta_{\text{кр}} T_{\text{э}}}{\Delta_{\text{кр}} T_{\text{н-э}}} = \frac{\pi_{\text{э}}}{\pi_{\text{н-э}}}$$

Изотонический коэффициент

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

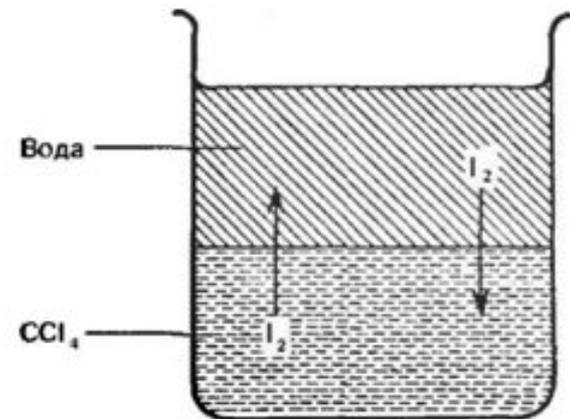
Распределение растворённого вещества между двумя несмешивающимися растворителями

- Если какое-либо вещество растворимо в двух несмешивающихся жидкостях, то при его растворении в смеси двух таких жидкостей оно само распределяется между ними
- Отношение, в котором происходит это распределение, определяется законом распределения: ***растворимое вещество распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями в постоянном отношении концентраций, не зависящем от количества добавляемого растворимого вещества***

Распределение растворённого вещества между двумя несмешивающимися растворителями

- ❑ Рассмотрим распределение иода между двумя несмешивающимися растворителями - водой и тетрахлорметаном
- ❑ Если встряхивать иод с этими двумя растворителями, часть его растворится в воде, а часть в тетрахлорметане CCl_4
- ❑ В системе устанавливается динамическое равновесие; при этом скорость, с которой иод переходит из CCl_4 в воду, уравнивается со скоростью, с которой иод переходит $\text{I}_2 (\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{I}_2 (\text{CCl}_4)$
- ❑ Независимо от того, какое количество иода используется в этом эксперименте, окончательное отношение концентраций оказывается постоянным
- ❑ Полученная постоянная называется коэффициентом

$$K = \frac{[\text{I}_2 (\text{CCl}_4)]}{[\text{I}_2 (\text{водн.})]}$$



Распределение растворённого вещества между двумя несмешивающимися растворителями

- При 25°C значение постоянной K для рассматриваемого равновесия равно 85.
Это означает, что концентрация иода в CCl_4 в 85 раз больше, чем в воде.
- Столь большое различие объясняется тем, что иод является неполярным веществом, поэтому он гораздо лучше растворим в неполярных растворителях, подобных CCl_4 , чем в полярных, подобных воде.
- Коэффициент распределения иода в бензоле и воде достигает 400
- Закон распределения выполняется лишь при определенных условиях:
 - 1) при постоянной температуре;
 - 2) при достаточном разбавлении обоих растворов;
 - 3) при условии, что растворенное вещество не реагирует, не ассоциирует и не диссоциирует в обоих растворителях

Экстракция

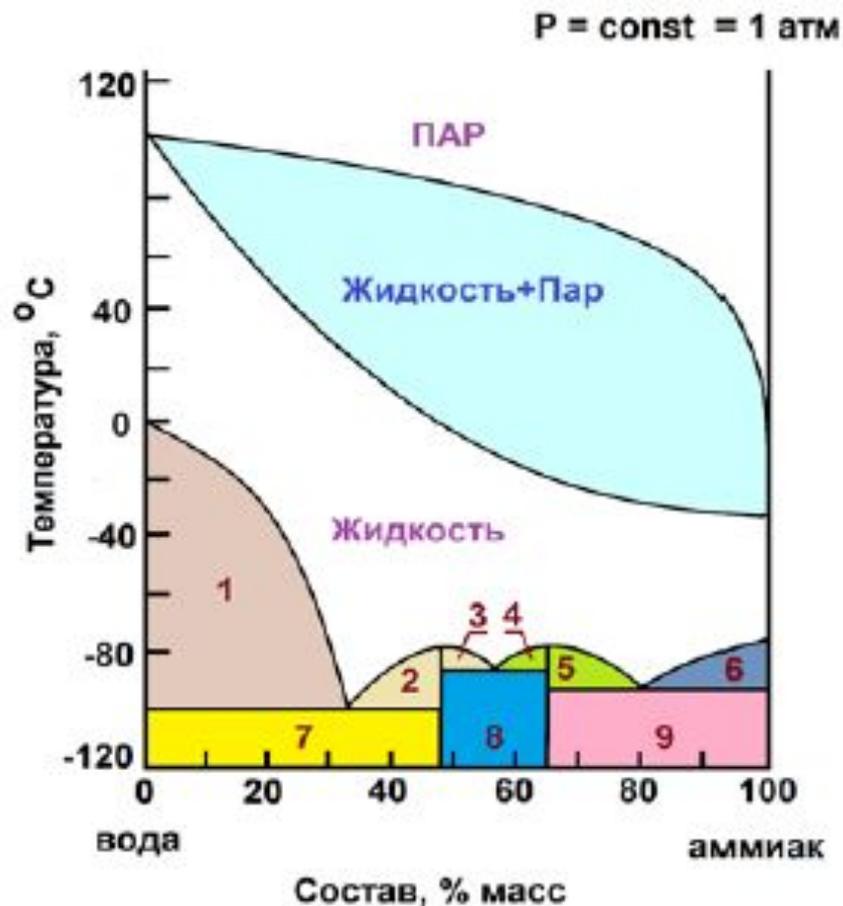
- ▣ **Экстракция** – извлечение растворённого вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым
- ▣ Применяется
 - ▣ для удаления нежелательных компонентов из раствора
 - ▣ для выделения в более концентрированном состоянии какой-нибудь ценной составной части раствора
- ▣ Для достаточно полного извлечения растворённого вещества экстракцию проводят несколько раз
- ▣ Более эффективно экстрагировать вещество несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Графическое представление

Область 1-6 – равновесие между расплавом и различными твердыми фазами.

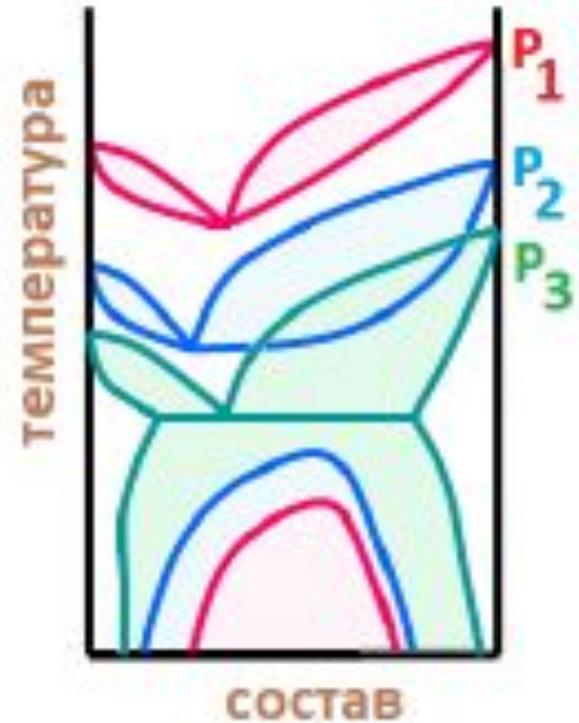
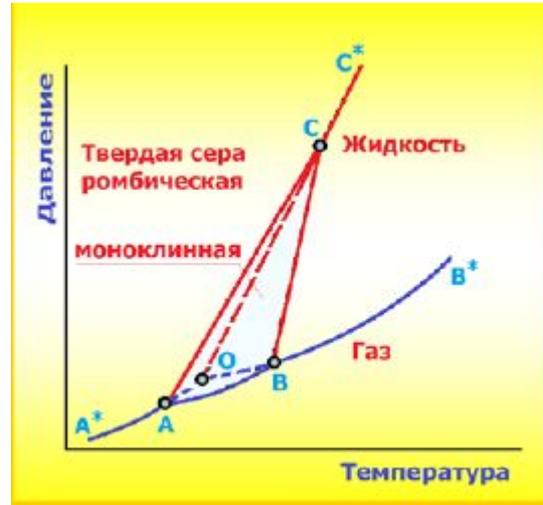
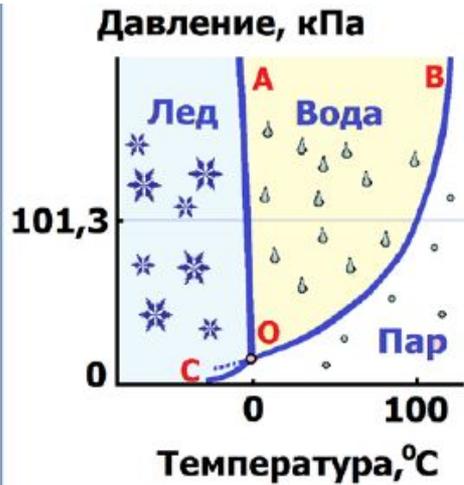
Область 7-9 – зоны существования различных кристаллических фаз

Для решения практических задач в большинстве случаев необходимы лишь ограниченные области давлений и температур, поэтому (для упрощения картины) обычно ограничивают и число рассматриваемых фаз,



Фазовая диаграмма
системы вода-аммиак

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Графическое представление



$$\Phi \leq K + 2.$$

При $K = 2$

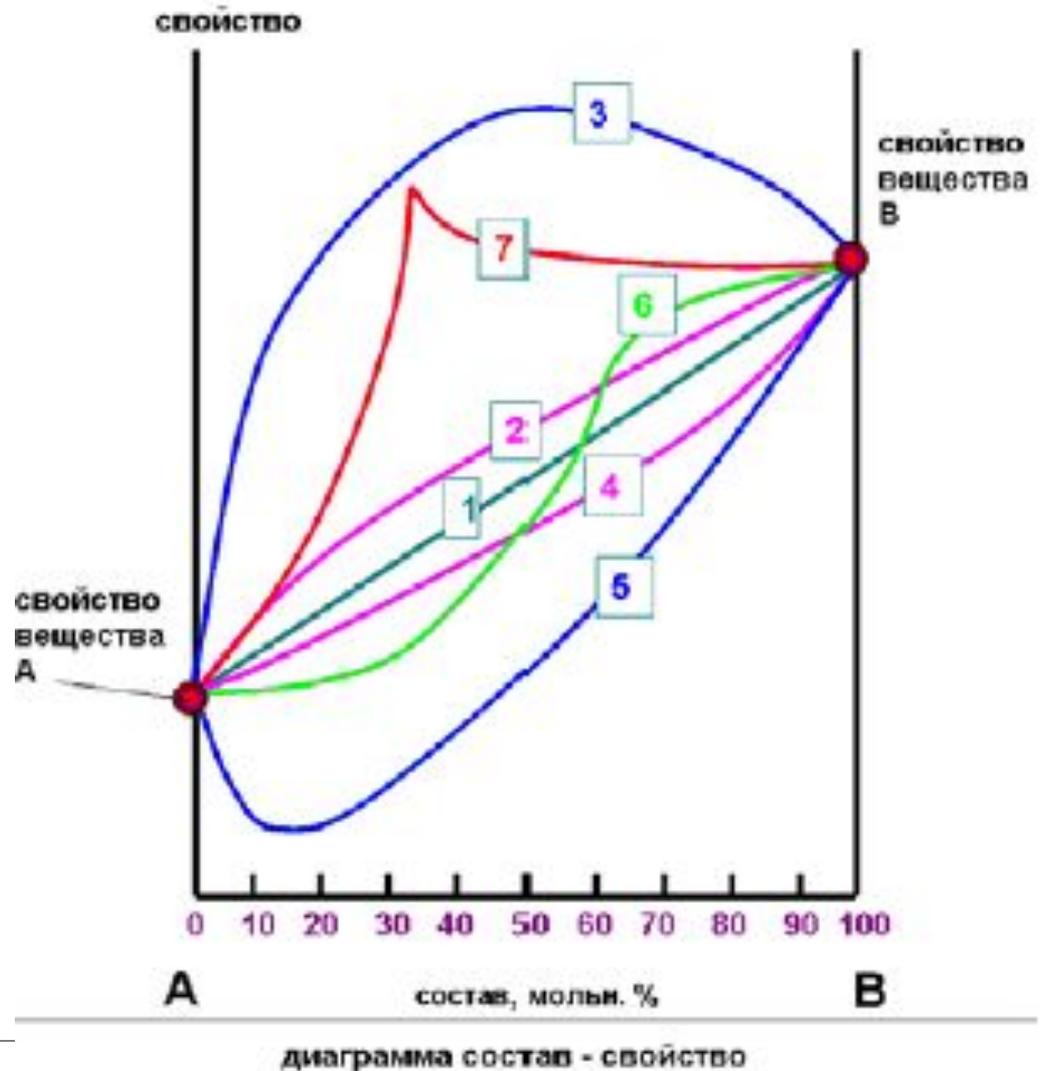
$$\Phi \leq 4,$$

то есть в двухкомпонентной системе в состоянии равновесия может одновременно существовать не более четырех фаз.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Графическое представление

Типы линий

- 1 – аддитивная
- 2 – монотонно выпуклая
- 3 – монотонно выпуклая, проходящая через максимум
- 4 – монотонно вогнутая
- 5 – монотонно вогнутая, проходящая через минимум
- 6 – S-образная
- 7 – кривая с переломом – сингулярным максимумом или минимумом.



Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.

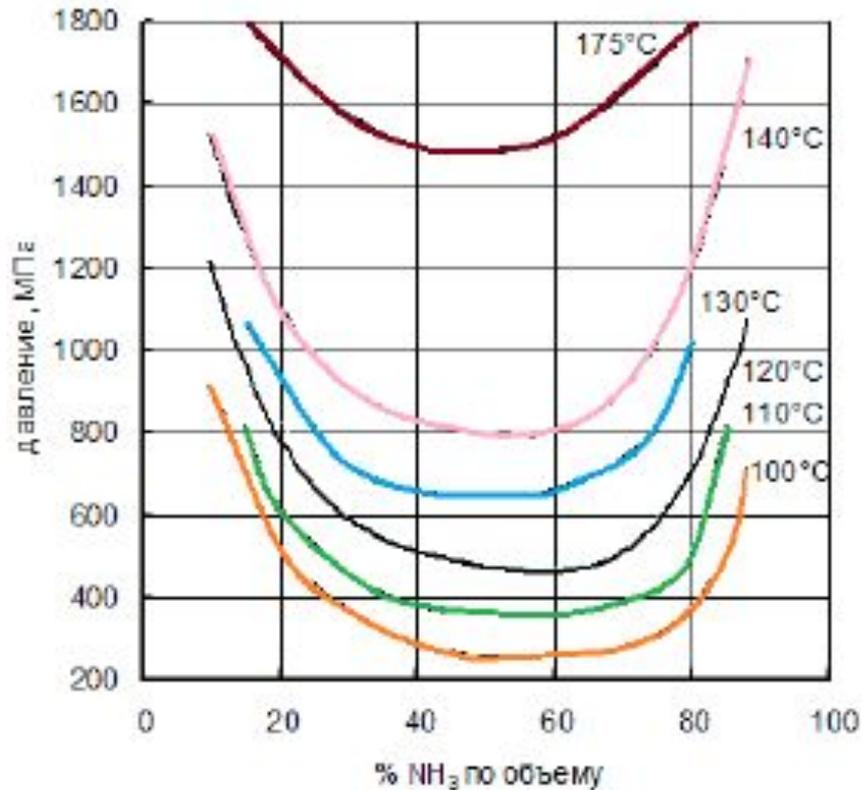
Растворимость

Поскольку условие фазового равновесия - равенство химических потенциалов каждого из компонентов системы во всех фазах системы, то важно определить, какие именно фазы могут находиться в равновесии. И здесь на первый план выходит вопрос взаимной растворимости компонентов.

Взаимная растворимость двух веществ при заданных температуре и давлении может быть полной (неограниченной) или ограниченной. В последнем случае концентрация компонента в растворе может варьироваться от нуля до некоторого максимального значения в насыщенном растворе. **Насыщенным** называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества и имеющий при данных условиях максимальную концентрацию. Эта максимально возможная при данных условиях концентрация называется **растворимостью**. Растворимость характеризует равновесие между насыщенным раствором и чистым растворенным веществом, поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, на растворимость влияют все факторы, смещающие это равновесие. Количественно растворимость обычно выражается максимальной массой вещества, которую можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре (так называемый **коэффициент растворимости** s). Например, при 20 С в 100 г воды растворяется 35,7 г NaCl . Следовательно, коэффициент растворимости данной соли равен 35,7. Вещества с $s > 1$ относят к хорошо растворимым, для малорастворимых $0,1 < s < 1$. Вещества, коэффициент растворимости которых меньше 0,1 называют практически нерастворимыми. Следует отметить, что существуют истинно нерастворимые вещества, например, сульфид ртути. Его растворимость – одна молекула в 125 л раствора.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Растворимость

Растворимость газов в газах



– *Расслоение в системе аммиак-азот*

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.

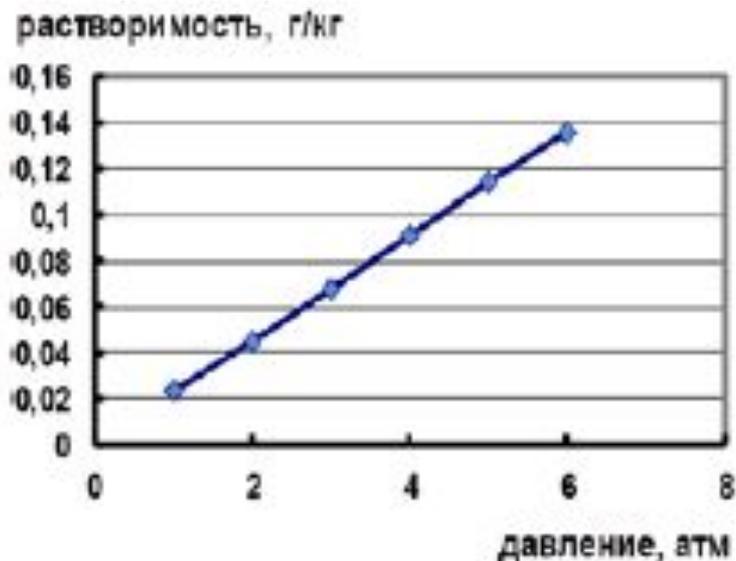
Растворимость

Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях обычно выражают коэффициентом поглощения (абсорбции). Коэффициент поглощения показывает, сколько объемов газа растворяется в одном объеме жидкости при 0°C и давлении в одну атмосферу.

Способность газа к растворению зависит от ряда факторов: природы газа и растворителя, давления, температуры, концентрации других растворенных в жидкости веществ.

Газы с полярными молекулами лучше растворяются полярных жидкостях и наоборот. При возможности специфических взаимодействий газа с растворителем растворимость обычно повышается. (Так повышенная растворимость аммиака в воде обуславливается протеканием реакции $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$)



— Растворимость газа прямо пропорциональна его давлению

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.

Растворимость

Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры: как правило, с повышением температуры растворимость уменьшается.

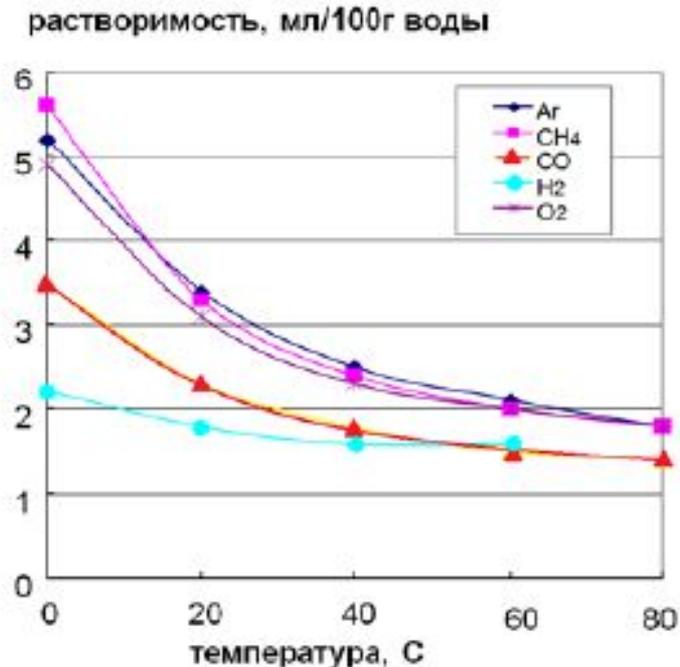
Растворимость газов в жидкости зависит также от присутствия в растворителе других растворенных веществ, особенно электролитов.

Зависимость растворимости газа от концентрации электролита выражается уравнением Сеченова

$$\frac{C_0}{C} = aC_3,$$

где C и C_0 – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией C_3 ;

a – коэффициент Сеченова, характеризующий влияние данной соли на растворимость данного газа.



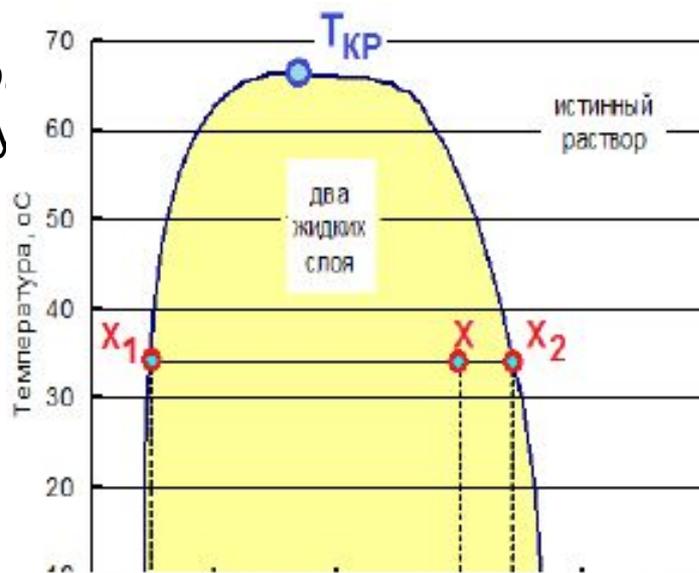
– Зависимость растворимости газов в воде от температуры при $P=1$ атм

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.

Растворимость

Взаимная растворимость жидкостей

- **Неограниченная взаимная растворимость:** смеси полярных веществ (вода - серная кислота, вода – этанол) или смеси неполярных веществ (бензол – толуол)
- **Ограниченная взаимная растворимость:** полярные и неполярные жидкости; при определённых концентрациях и в определённом интервале температуры образуются гомогенные растворы, но изменение условий приводит к расслоению жидкостей (вода – анилин, тетрахлорид углерода - вода)
- **Полная взаимная нерастворимость жидкостей** (вода – бензол, ртуть)



-Кривая расслоения в системе фенол-вода

ярън



Растворимость твёрдых веществ

▣ **Растворимостью** твёрдого вещества в жидкости называется концентрация насыщенного раствора, находящегося в равновесии с твёрдой фазой (концентрация растворённого вещества в его насыщенном растворе)

▣ Растворимость твёрдого вещества в идеальном растворе описывается уравнением

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}})}{RT \cdot T_{\text{пл}}} \quad \text{или} \quad \ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right)$$

x – растворимость твёрдого вещества при температуре T (молярная доля растворённого вещества в растворе)

$\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления твёрдого вещества

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления вещества

▣ Аналогичное уравнение можно написать для всех компонентов раствора

▣ По уравнению Шредера можно построить кривые зависимости растворимости для твёрдой фазы каждого из компонентов двойной системы и получить диаграмму растворимости

Определение состава насыщенных растворов по диаграмме растворимости



Если к жидкой двухкомпонентной системе, состав которой описывается фигуративной точкой k , добавлять при постоянной температуре T_i вещество B , то фигуративная точка будет смещаться по горизонтали вправо

Вначале система будет оставаться жидкой однофазной, увеличивается лишь концентрация вещества B в растворе

Пересечение ноды с правой ветвью линии ликвидуса в точке k' показывает, что при данной температуре раствор, содержащий x' вещества B , является насыщенным

Правая ветвь ликвидуса ET_B – растворимость вещества B в веществе A при различных температурах

Уравнение линии ликвидуса

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{пл,A}(T - T_{пл,A})}{RT \cdot T_{пл,A}}$$

Левая ветвь ликвидуса ET_A – растворимость вещества A в веществе B при различных температурах

Уравнение линии ликвидуса

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{пл,B}(T - T_{пл,B})}{RT \cdot T_{пл,B}}$$

- При дальнейшем добавлении вещества B (точка k'') оно уже растворяться не будет, система двухфазная
- Эвтектическая точка E – жидкая фаза, насыщенная по обоим компонентам

Выводы из уравнения Шредера

- Так как $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, то растворимость твёрдых веществ в жидкости увеличивается в ростом температуры
- Вещества с более высокой температурой плавления менее растворимы
- Растворимость вещества во всех растворителях, с которыми оно образует идеальный раствор, не зависит от природы растворителя
- Если два растворяемых вещества имеют одинаковые температуры плавления, то менее растворимым будет то из них, теплота плавления у которого выше

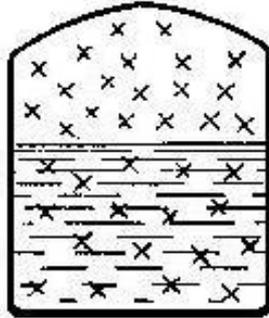
$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}})}{RT \cdot T_{\text{пл}}}$$

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right)$$

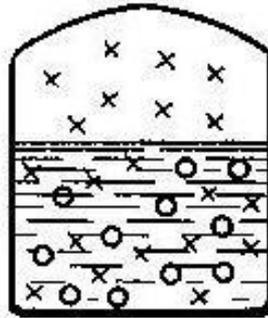
Давление пара летучих смесей

- ▣ **Летучим жидким веществом** называют жидкость, которая при данной температуре имеет высокое давление пара.
- ▣ **Летучими смесями** называют растворы, в которых все компоненты являются летучими жидкостями.
- ▣ К летучим смесям относятся жидкие продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.), каменного угля, сланца и др.
- ▣ Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи **перегонки**
- ▣ **Перегонка** основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором.
- ▣ Если смеси не являются идеальными жидкостями, а к пару не применимы законы идеальных газов, то вместо давления паров рассматривают их фугитивности (летучести)

Упрощённая схема процесса испарения



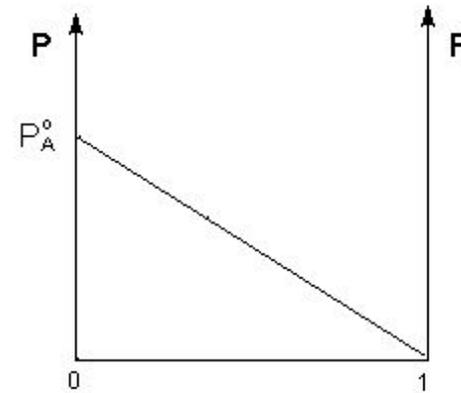
a



b

Схема испарения растворителя:

a - из чистого растворителя; *b* - из раствора



Состав, мол. доли B (X_B)

При растворении какого-либо вещества в растворителе понижается концентрация растворителя и уменьшается число испаряющихся молекул

Давление насыщенного пара растворителя p_A над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем p_A^0

Понижение давления будет тем большим, чем больше концентрация растворённого вещества в растворе

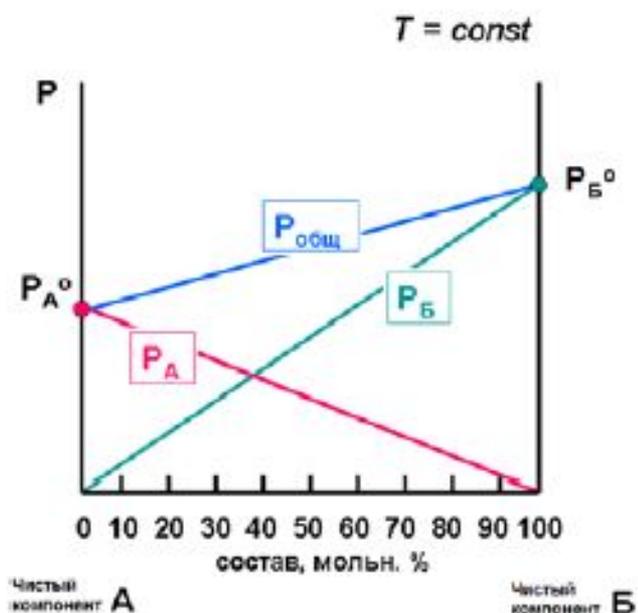
$$p_A = p_A^0 x_A = (1 - x_B) p_A^0$$

Отсюда

$$x_B = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества – закон Рауля

Бинарная система, состоящая из летучих компонентов



Зависимость общего давления и парциальных давлений пара от состава смеси

$$p_A = p_A^0 x_A$$

$$p_B = p_B^0 x_B$$

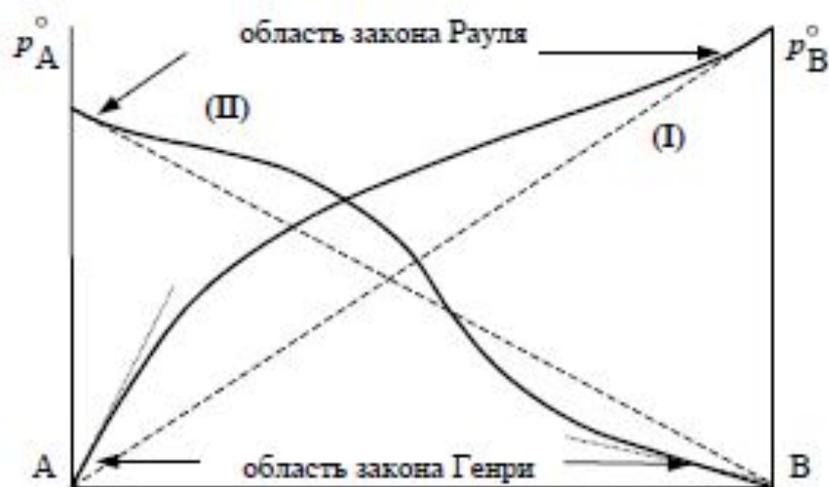
$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$$

$$x_A = 1 - x_B$$

$$p = p_A + x_B(p_B^0 - p_A^0)$$

Для идеальных смесей зависимость общего и парциальных давлений пара от состава является линейной

Бинарная система, состоящая из летучих компонентов



Изотермы давления пара в системе с положительными (I) и знакопеременными (II) отклонениями от закона Рауля

$$p_A = p_A^o x_A$$

$$p_B = p_B^o x_B$$

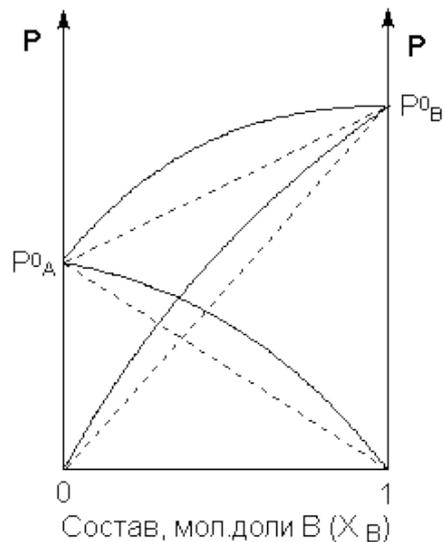
$$p = p_A + p_B = p_A^o x_A + p_B^o x_B$$

$$x_A = 1 - x_B$$

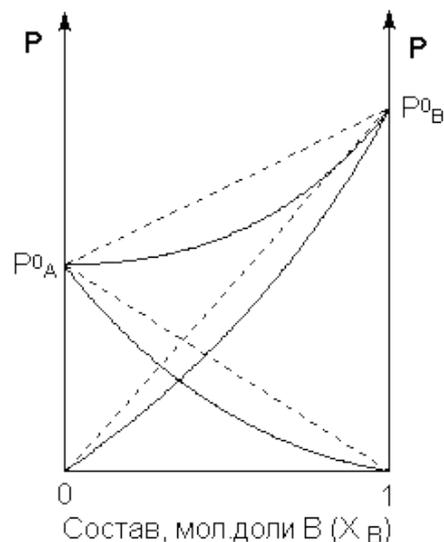
$$p = p_A + x_B(p_B^o - p_A^o)$$

Для идеальных смесей зависимость общего и парциальных давлений пара от состава является линейной

Неидеальные (реальные) бинарные системы



спирты – углеводороды



эфир – хлороформ

Если молекулы данного компонента взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, то истинные парциальные давления паров над смесью будут больше, чем вычисленные по первому закону Рауля (положительные отклонения). Если же однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем разнородные, парциальные давления паров компонентов будут меньше вычисленных (отрицательные отклонения). Реальные растворы с положительными отклонениями давления пара образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

Связь между составом жидкого раствора и пара. Законы Коновалова

Относительное содержание компонентов в паре, как правило, отличается от их содержания в растворе – пар относительно богаче компонентом, температура кипения которого ниже. Этот факт отражен в *первом законе Коновалова*:

Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором обогащён тем компонентом, температура кипения которого ниже.

Добавление этого компонента к жидкому раствору понижает температуру кипения раствора при некотором постоянном давлении (или, что то же самое, повышает общее давление пара над раствором).

На различии составов раствора и равновесного с ним пара основано разделение компонентов растворов с помощью перегонки. Для рассмотрения равновесия в таких системах удобно пользоваться диаграммами состояния раствор – пар в координатах температура кипения – состав или давление пара – состав.

Связь между составом жидкого раствора и пара. Законы Коновалова

- *Насыщенный пар содержит больше (по сравнению с раствором) того компонента, увеличение концентрации которого в растворе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.*

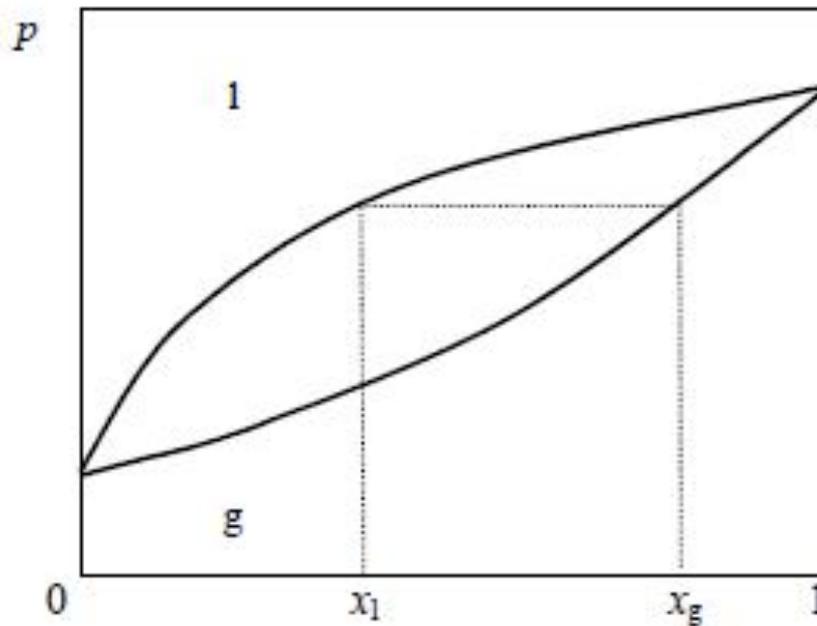
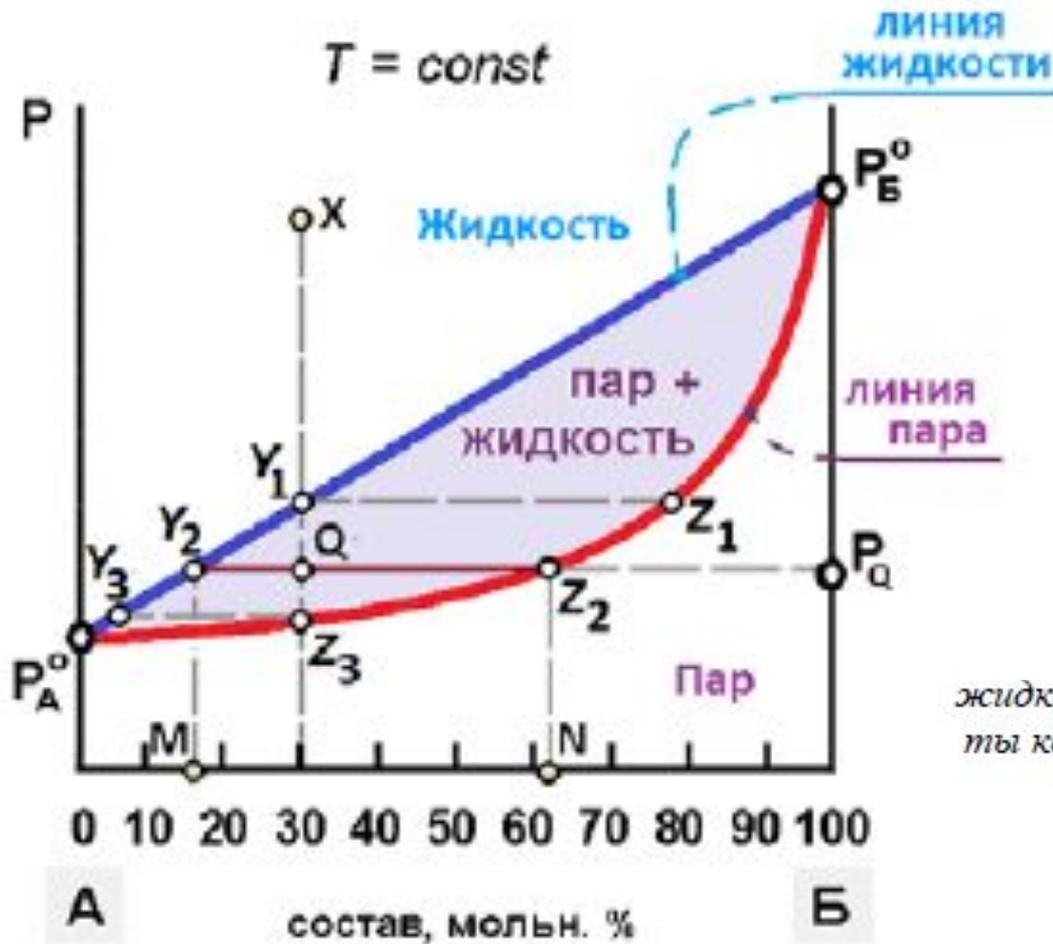


Иллюстрация первого закона Коновалова

Связь между составом жидкого раствора и пара. Законы Коновалова



- Фазовая диаграмма жидкость-пар для системы компоненты которой растворимы друг в друге при любых соотношениях

Связь между составом жидкого раствора и пара

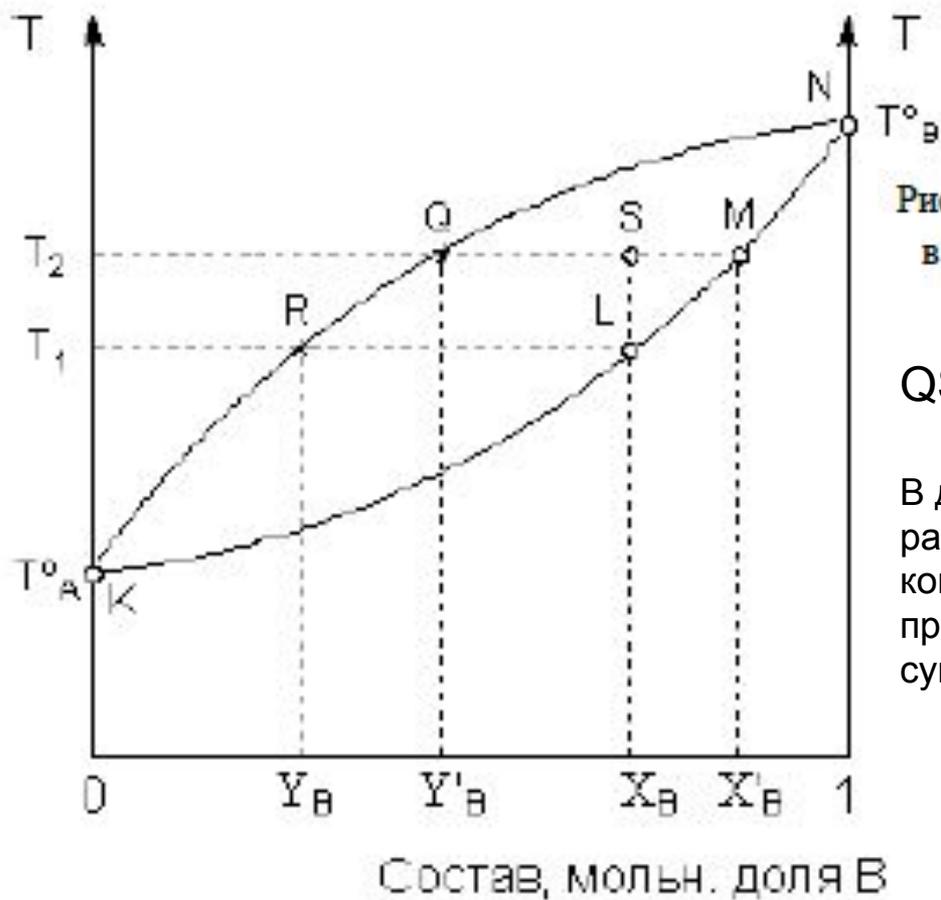


Рис. 12. Диаграмма состояния системы 1-го типа в координатах температура–состав ($p = \text{const}$)

QSM – коннода

В двухфазных областях фигуративная точка, располагающаяся на конноде, делит конноду на отрезки, длины которых обратно пропорциональны количеству существующих фаз.

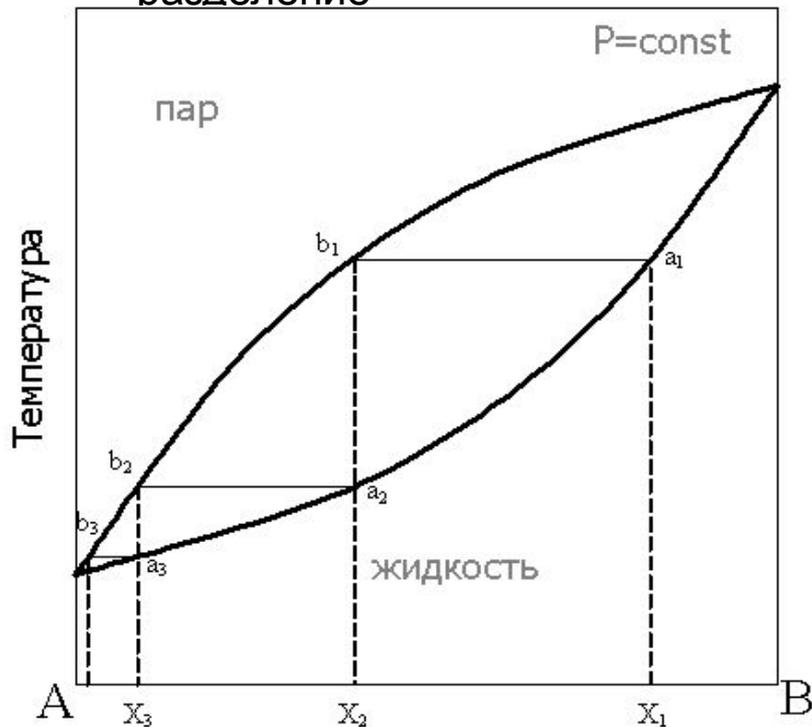
Связь между составом жидкого раствора и пара

Кривая KLMN представляет собой зависимость температуры начала кипения от состава раствора; под кривой находится область, отвечающая жидкой фазе. Кривая KRQN представляет собой зависимость температуры кипения раствора от состава пара; над кривой находится область, отвечающая газообразной фазе. Область между кривыми – область гетерогенности системы.

Как видно из диаграммы, раствор состава X_B начинает кипеть при T_1 (точка L), а находящийся с ним в равновесии пар имеет состав Y_B (точка R), т.е. пар обогащен по сравнению с жидкой фазой компонентом A, добавление которого к раствору понижает температуру начала кипения раствора. Диаграмма состояния позволяет не только определить состав равновесных фаз, но и рассчитать их относительные количества. Рассмотрим систему *общего* состава X_B , находящуюся при температуре T_2 (точка S). Равновесная жидкая фаза (точка M) будет иметь состав X_B , а равновесный пар – состав Y_B (точка Q). Относительные количества фаз определяются по правилу рычага: в данном случае количество жидкой фазы (в молях, поскольку состав выражен в мольных долях) будет относиться к количеству пара, как длина отрезка |QS| относится к длине отрезка |SM|.

Дистилляция двойных смесей

- ❑ **Дистилляцией** называют процесс разделения раствора на составляющие части путём перегонки (испарения части жидкости) с последующей конденсацией паров
- ❑ В основе метода лежит различие в составах равновесных жидкостей и пара
- ❑ Чем больше различаются по составу жидкость и пар, тем легче осуществить разделение

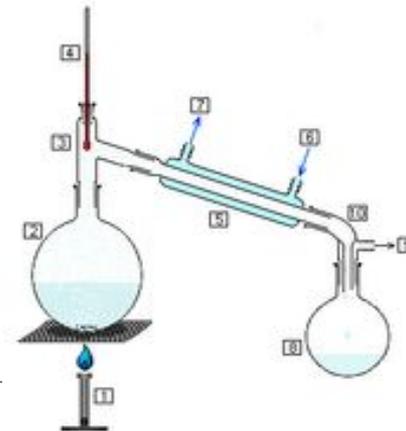


При нагревании исходной смеси состава X_1 кипение начнётся в точке a_1 . При этом состав первых порций пара соответствует точке b_1 .

При конденсации этого пара образуется смесь состава X_2 , в которой доля компонента А выше, по сравнению с исходной смесью.

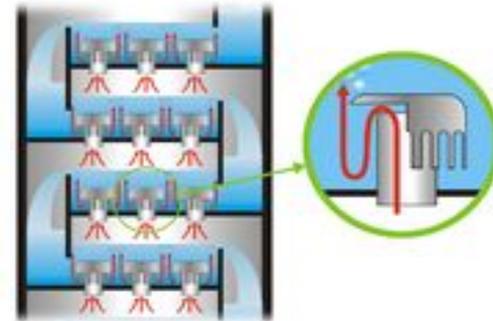
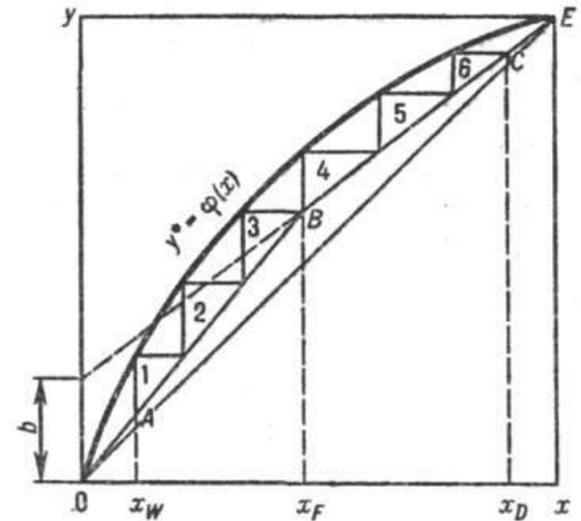
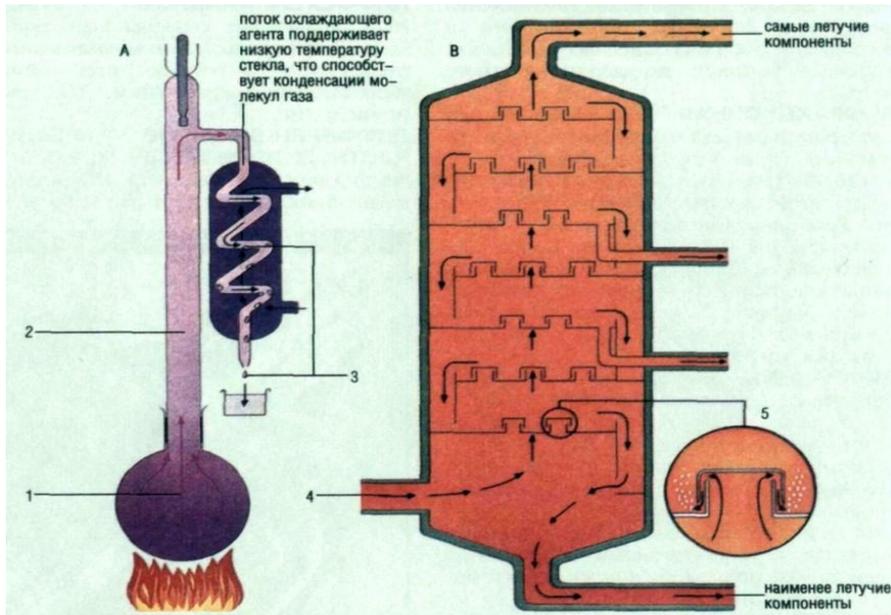
Нагрев этой смеси приведёт к получению конденсата состава X_3 и так далее, вплоть до выделения чистого компонента А.

При кипении смеси состава X_1 состав жидкости будет обогащаться компонентом В, соответственно температура кипящей жидкости будет повышаться до тех пор, пока в жидкости не останется только компонент В.

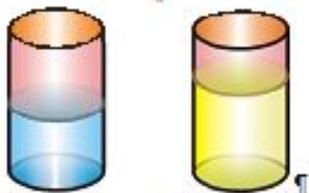


Ректификация

- ❑ **Ректификация** – непрерывный процесс фракционированной перегонки, в котором операции конденсации и дистилляции отдельных фракций проводят **множественно**.
- ❑ <http://www.homedistiller.ru/что-такое-ректификация-спирта.htm>
- ❑ http://www.youtube.com/watch?v=XPOOZX3_WBO
- ❑ http://www.youtube.com/watch?v=EbOlVG_he8M

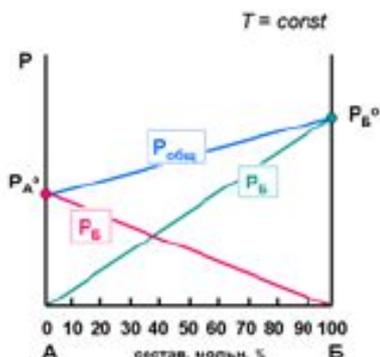


Берем некоторое количество жидкостей А и Б



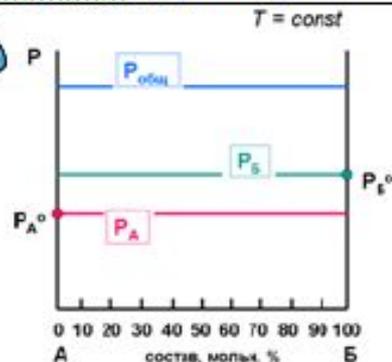
Сливаем компоненты. Система находится при постоянной температуре T и переменном давлении

I-Система смесь жидкостей А и Б — идеальный раствор

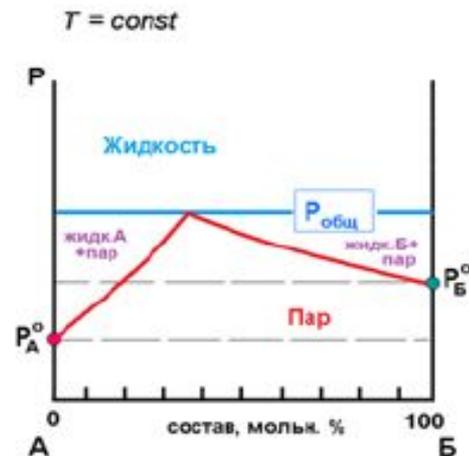
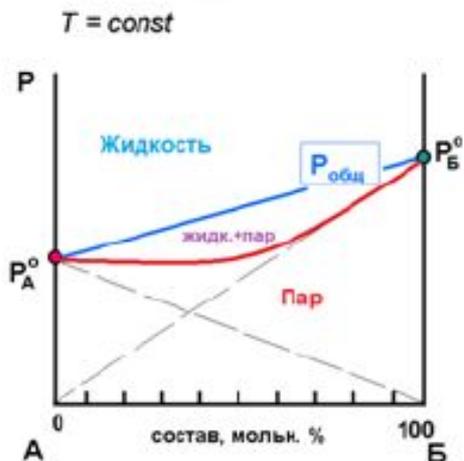


Парциальное давление компонента насыщенного пара линейно зависит от мольной доли этого компонента в жидком растворе

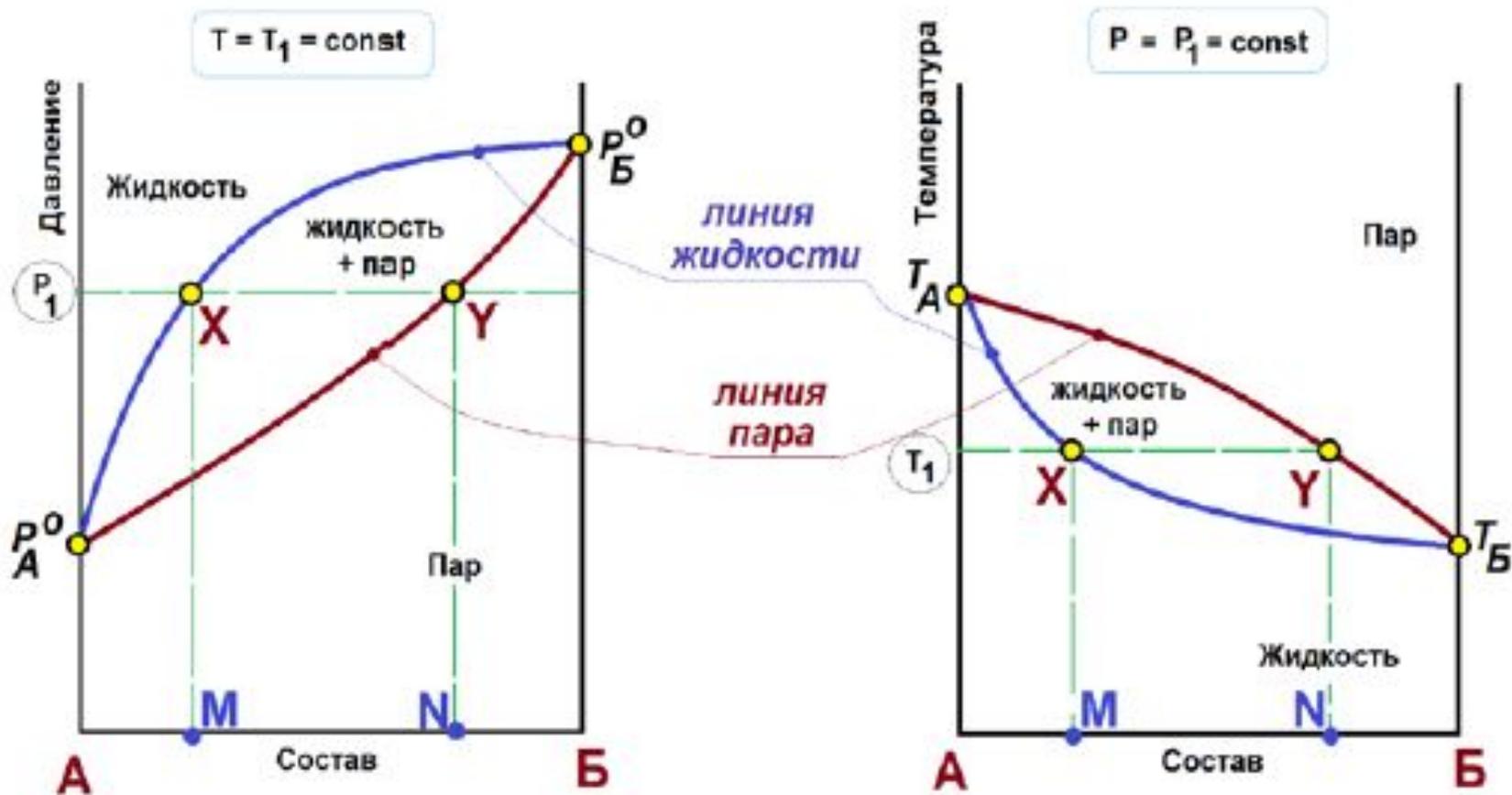
II-Система жидкости А и Б абсолютно не растворимы друг в друге



Парциальное давление каждого из компонентов насыщенного пара постоянно и не зависит от количеств жидкостей А и Б



Взаимосвязь диаграмм давление-состав и температура – состав



Взаимосвязь диаграмм давление-состав и температура – состав

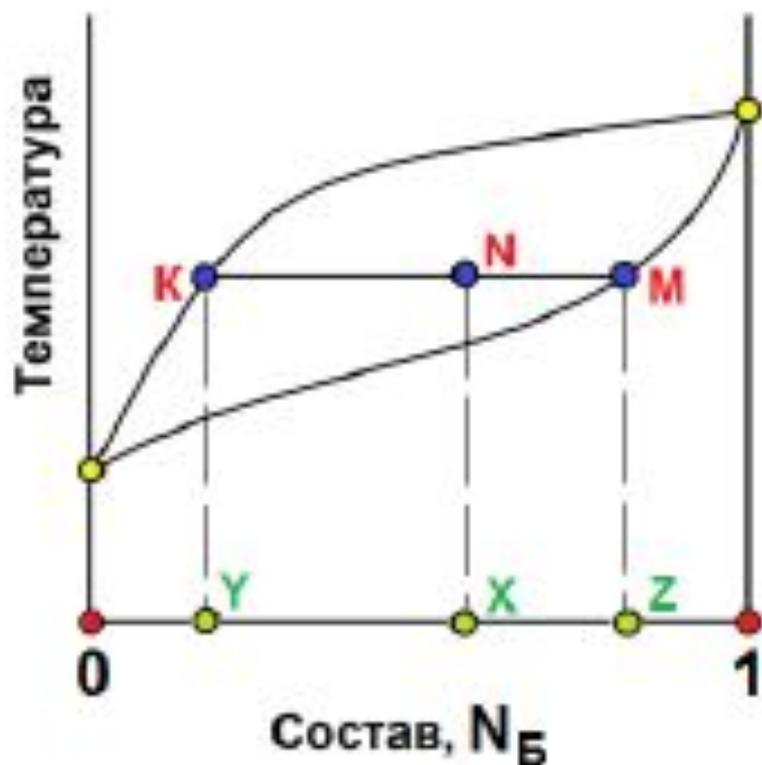
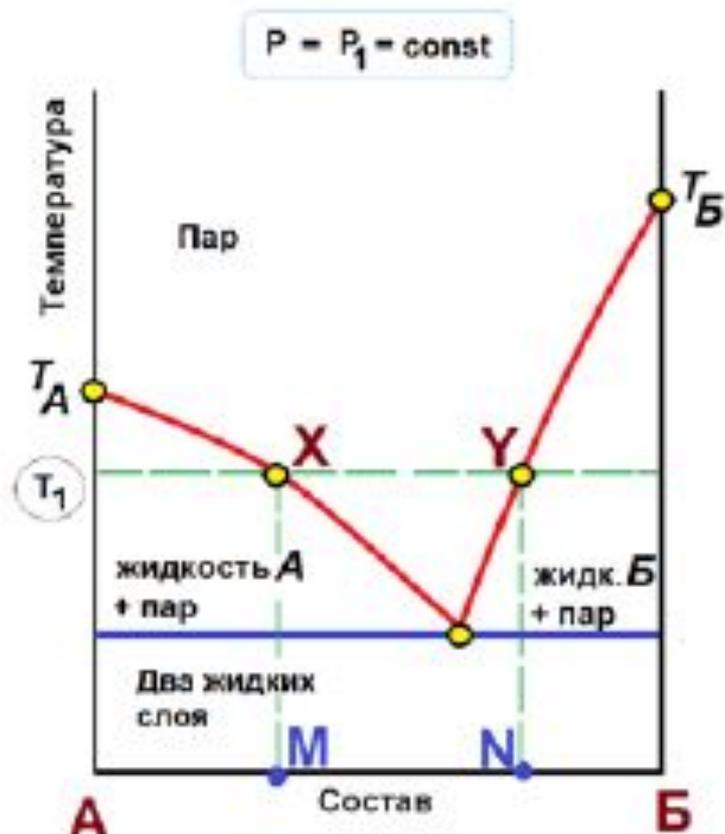
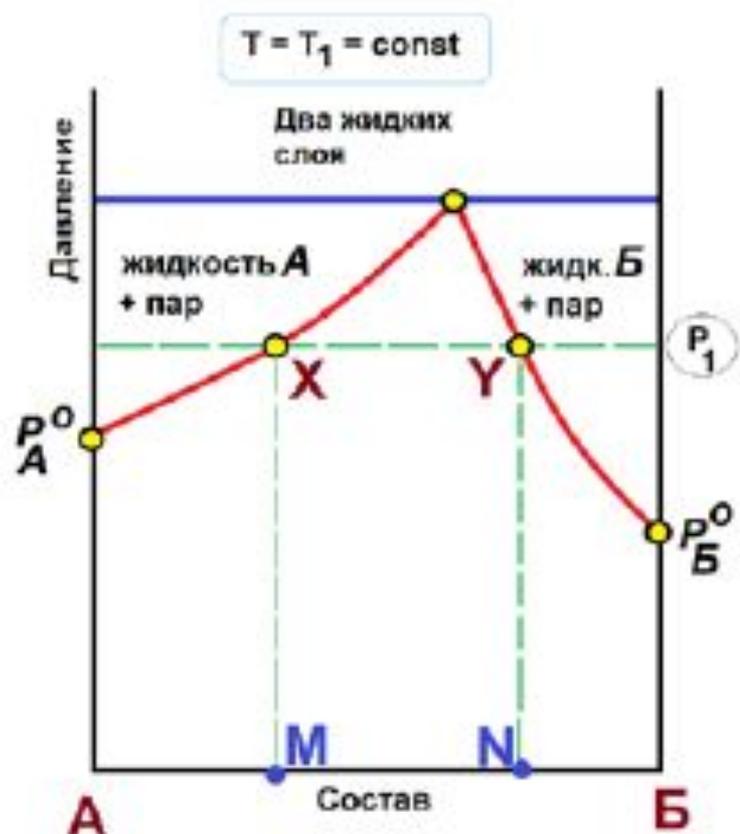


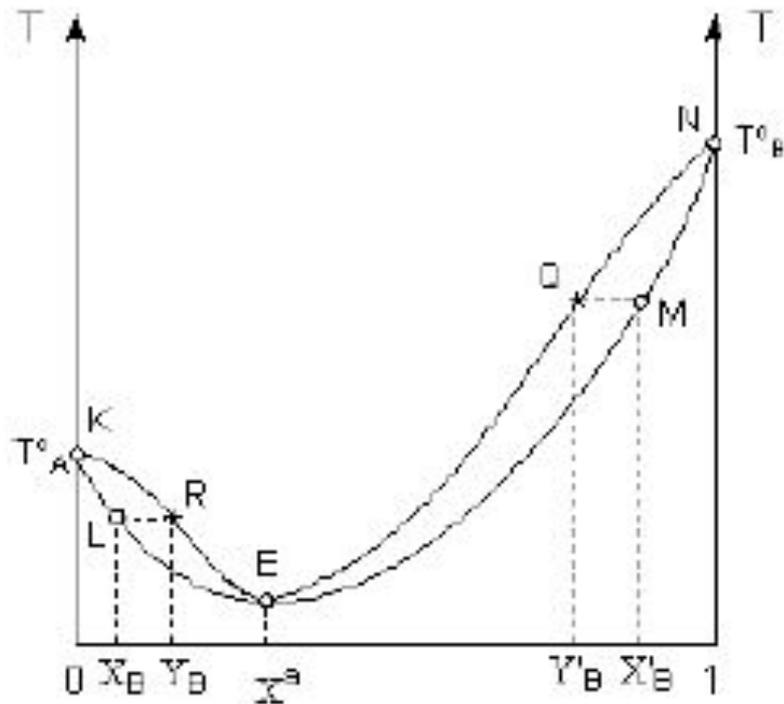
Рисунок . - Правило рычага

Взаимосвязь диаграмм давление-состав и температура – состав



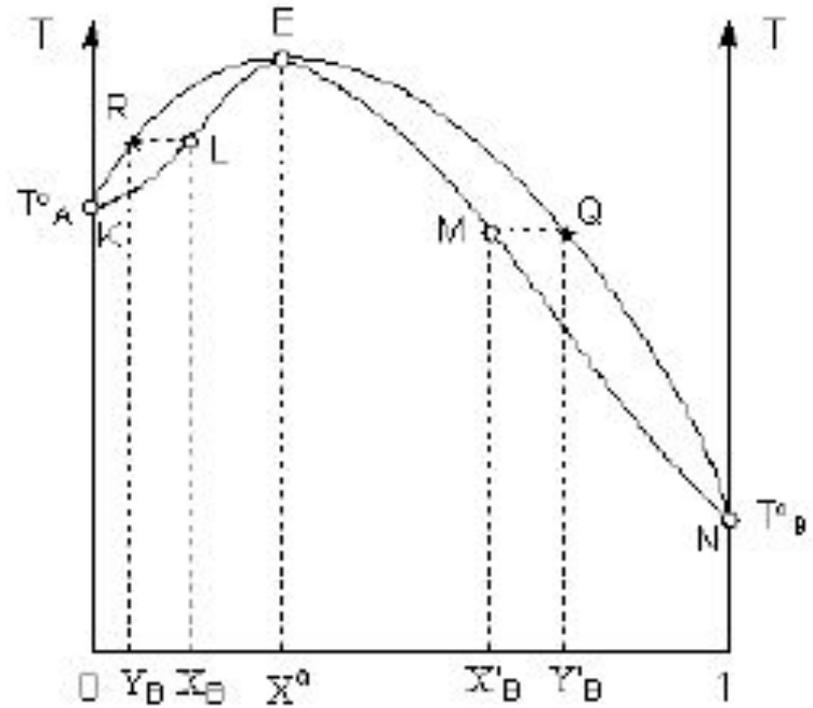
Бинарные системы с азеотропом

Растворы 2-го типа называются *азеотропными*. Состав, соответствующий экстремумам (минимуму или максимуму), называются *составом азеотропного раствора*. В точках, соответствующих минимуму или максимуму, состав пара совпадает с составом жидкости (*второй закон Коновалова*).



Состав, мольн. доля В

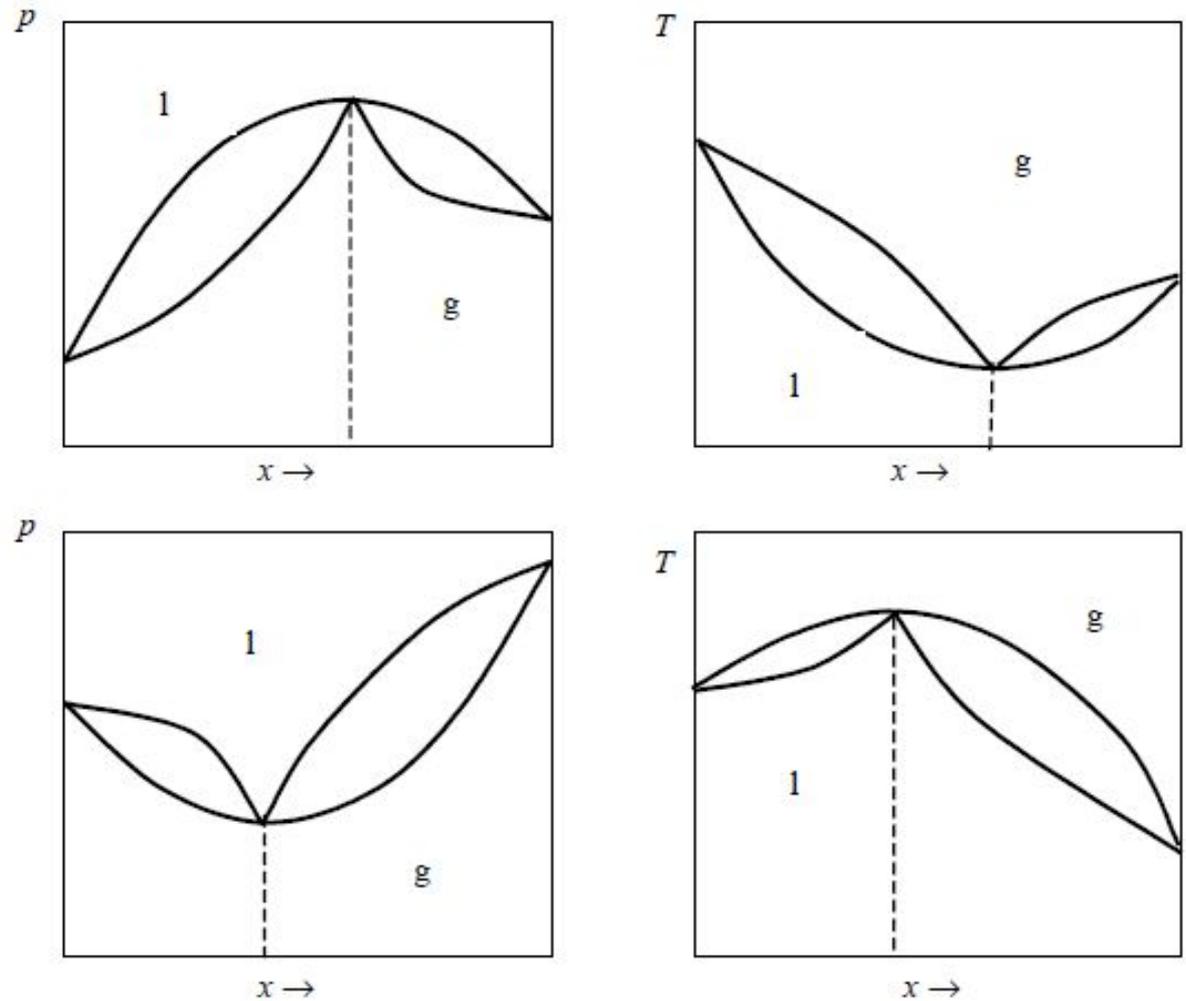
a



Состав, мольн. доля В

б

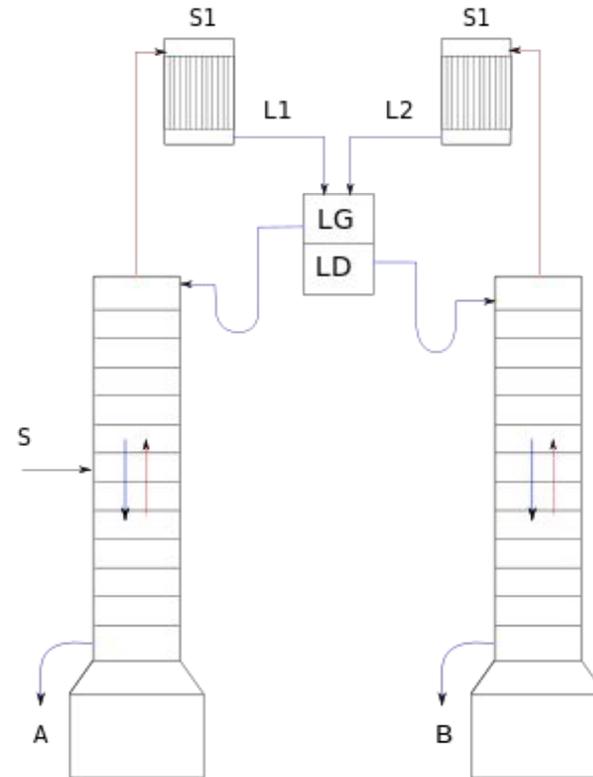
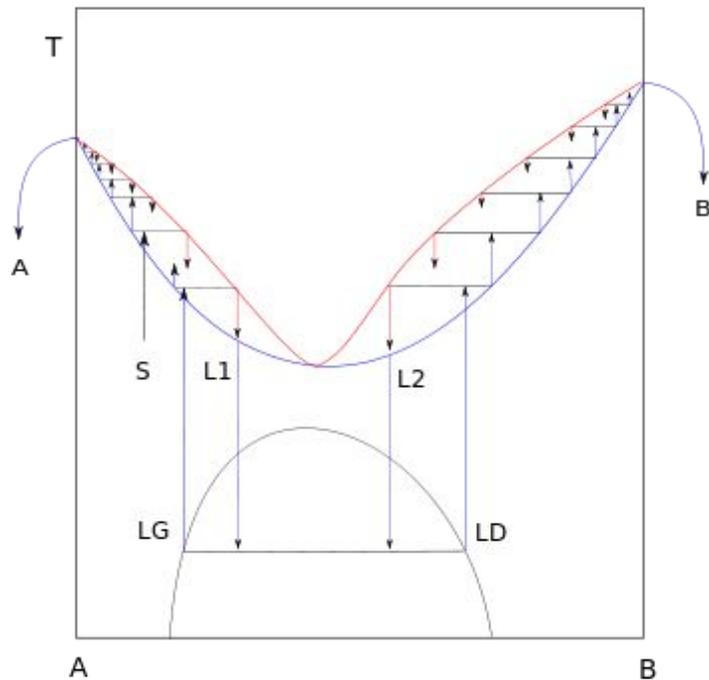
Бинарные системы с азеотропом



T - x и p - x диаграммы бинарных систем с верхним и нижним азеотропом, g – паровая фаза, 1 – жидкость



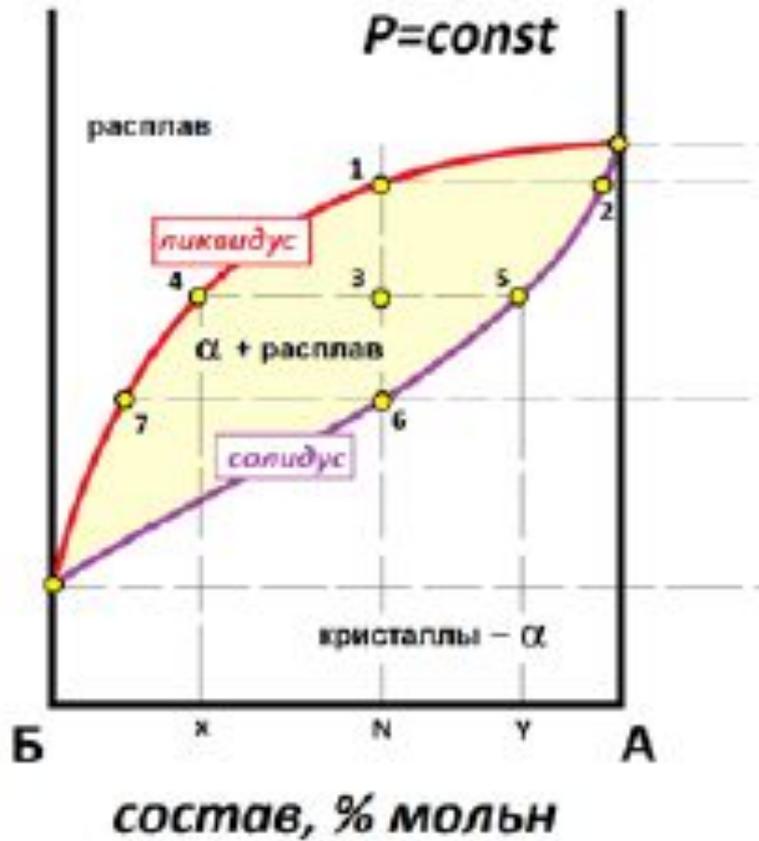
Бинарные системы с азеотропом



- ❑ Не удаётся разделить на чистые компоненты путём перегонки
- ❑ Для разделения используют специальные методы ректификации (например, экстрактивную ректификацию), мембранные методы, методы абсорбции и другие

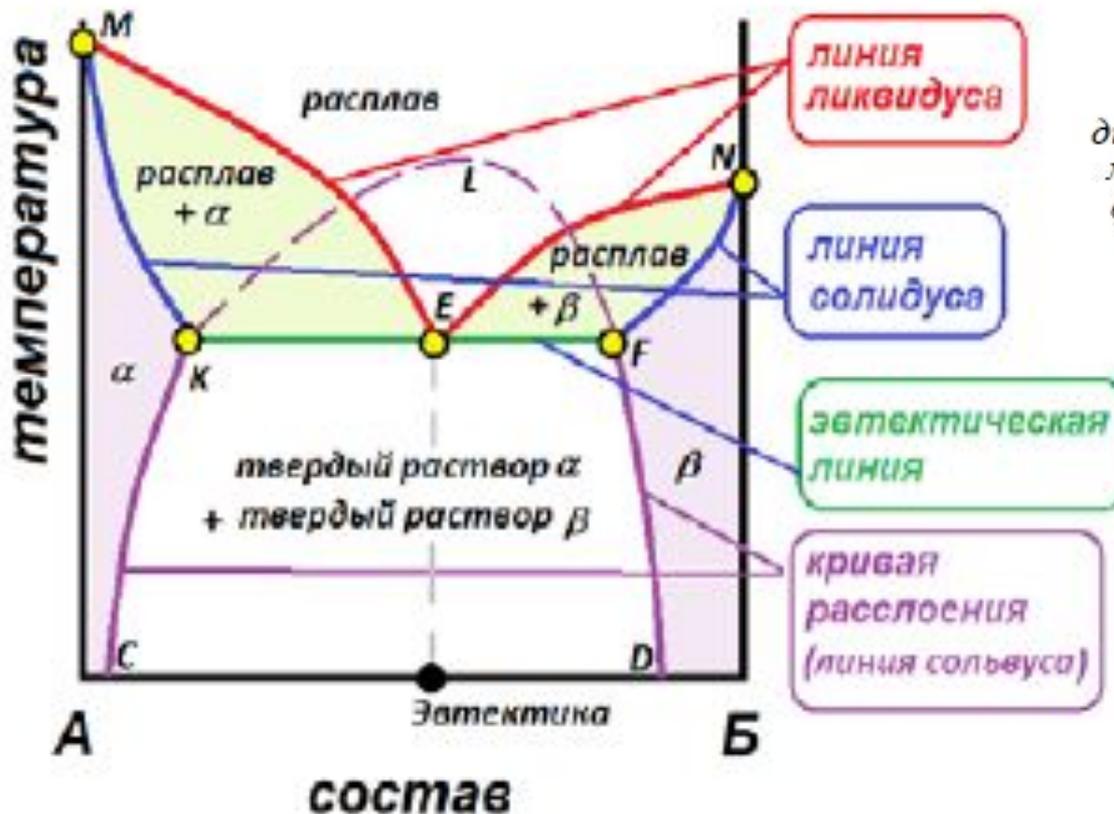
Фазовая диаграмма кристаллы-расплав

температура



Фазовая диаграмма кристаллы-расплав

Системы, температуры плавления компонентов которых близки (системы с эвтектикой)



Общий вид фазовой диаграммы кристаллы-расплав системы, компоненты которой в твердой фазе ограниченно растворимы (системы с эвтектикой)