

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 9

Діаграми стану двокомпонентних систем. Розчини

Харків 2024

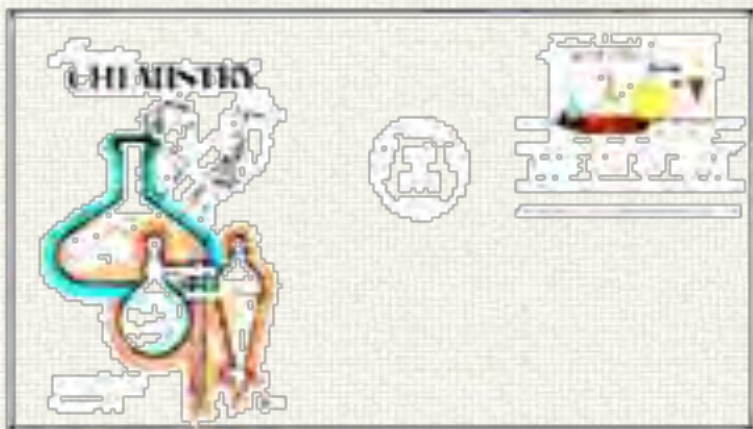
ЗМІСТ

1. *Класифікація розчинів*
2. *Способи надання концентрації розчинів*
3. *Закон Рауля.*
4. *Відхилення від закону Рауля*
5. *Кріоскопія та ебуліоскопія.*
6. *Розчинність газів. Закон Генрі.*
7. *Рівноваги у розчинах рідин*

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ



ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ - ПІДГРУНТЯ



Визначення

- **Розчинами** називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більшого числа компонентів, склад яких може змінюватися в межах, припустимих розчинністю.
- Розрізняють газоподібні, рідкі і тверді розчини.
- Газоподібні розчини – це суміші газів.
- Рідкі розчини – це суміші рідин (чи розчини твердих речовин і газів у рідинах).
- Тверді розчини являють собою тверді фази, які утворюються при охолодженні рідких розплавів.
- У розчині звичайно розрізняють **розчинник і розчинену речовину**, хоча з точки зору термодинаміки всі складові розчину однакові.
- **Розчинником** прийнято вважати ту речовину, яка в чистому вигляді існує в тому самому агрегатному стані, що й розчин. Якщо це справедливо для обох компонентів, - то речовина, що знаходиться в розчині в більшій кількості.

Способи вираження концентрації розчинів

- Масова частка ω_i – відношення маси компонента, що міститься в системі, до загальної маси розчину (безрозмірна величина)
- Мольна частка n_i – відношення кількості молів речовини компонента, що міститься в даній системі, до загального числа молів системи (безрозмірна величина)
- Молярна концентрація (або молярність) **C** – відношення кількості молів розчиненої речовини до об'єму розчину

Визначення

Виділяють наступні **типи розчинів**:

- **Ідеальні** - розчини, утворені компонентами, у яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами однакові.

Наприклад, у розчині, що складається з компонентів А і В, сили взаємодії між молекулами А – А, В – В і А – В однакові.

В ідеальних розчинах властивості окремих компонентів не відрізняються від їхніх властивостей у чистому індивідуальному вигляді, тому їх поведінку точно описують закони Вант-Гоффа і Рауля, які називають законами ідеальних розчинів.

- **Гранично розведені** - розчини, у яких мольна частка розчиненої речовини $x_B < 0,005$, отже, мольна частка розчинника x_A близька до одиниці. У зв'язку з цим сили, що утримують молекули розчинника в розчині, мало відрізняються від тих же сил у чистому розчиннику.
- **Реальні** (неідеальні) розчини, утворені компонентами (А і В), для яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами (А – А, В – В і А – В) неоднакові. Такі розчини не підкоряються законам ідеальних розчинів.

Закон Рауля

Закон Рауля

- Якщо пара перебуває в рівновазі з розчином, то $\mu_n = \mu_p$, і можна визначити хімічний потенціал розчину, визначаючи хімічний потенціал рівноважної суміші парів над розчином. Цей потенціал буде пов'язаний із тиском. У загальному випадку пара над розчином декількох компонентів також містить усі компоненти і загальний тиск пари буде складатися з їх парціальних тисків. У найпростішому випадку парціальний тиск будь-якого компонента над розчином буде пропорційний його мольній частці в розчині.

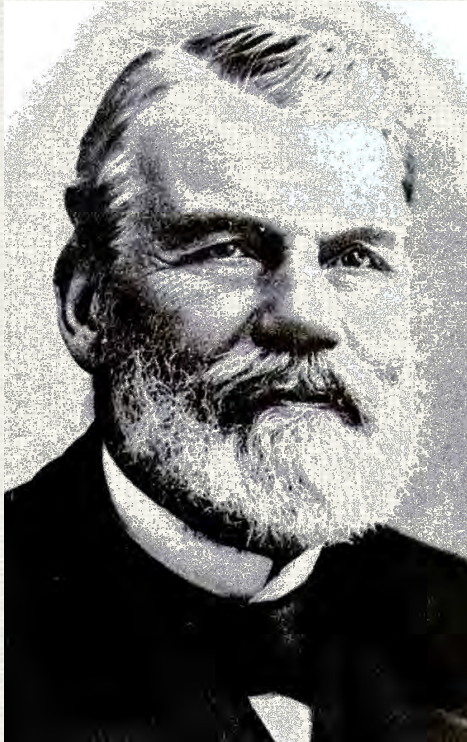
- Для розчинника $P_1 = k \cdot n_1$, де k – коефіцієнт пропорційності, n_1 – мольна частка розчинника у розчині. Але при $n_1 = 1$ $P_1 = P_1^0$, отже

$$P_1 = P_1^0 \cdot n_1.$$

де P_1^0 – тиск пари над чистими розчинниками.

Отриманий вираз є записом **закону Рауля**

Закон Рауля



РАУЛЬ Франсуа Марі
1830 – 1901 рр.

Закон Рауля був сформульований в 1887 р. :
парціальний тиск пари будь-якого компонента над розчином пропорційний мольній частці цього компонента у розчині й тиску пари чистого компонента

$$P_i = P_i^0 \cdot n_i.$$

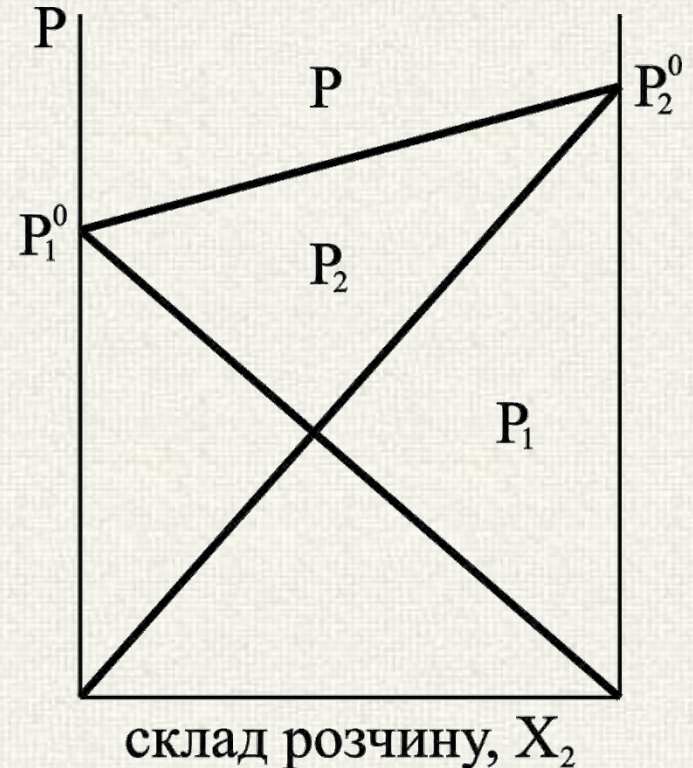
Закон Рауля

- Підставляючи в рівняння $n_1 = 1 - n_2$, отримуємо $P_1 = P_1^0(1 - n_2)$ і

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = n_2$$

- Відповідно до цієї формули можна надати **інше формулювання закону Рауля** : **відносне зниження тиску пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини у розчині.**
- Розчини, що підкоряються закону Рауля, називають **ідеальними.**
- Загальний тиск пари над розчином P буде лінійною функцією мольної частки будь-якого із компонентів розчину:

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot n_1 + P_2^0 \cdot n_2 = \\ &= n_1(P_1^0 - P_2^0) + P_2^0 = n_2(P_2^0 - P_1^0) + P_1^0. \end{aligned}$$



Ілюстрація закону Рауля

Закон Рауля (II)

- Інша залежність буде, якщо розглядати загальний тиск як функцію складу пари. Позначимо мольну частку в парі через Y , отримуємо для другого компонента (розчиненої речовини):

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 \cdot n_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)n_2}$$

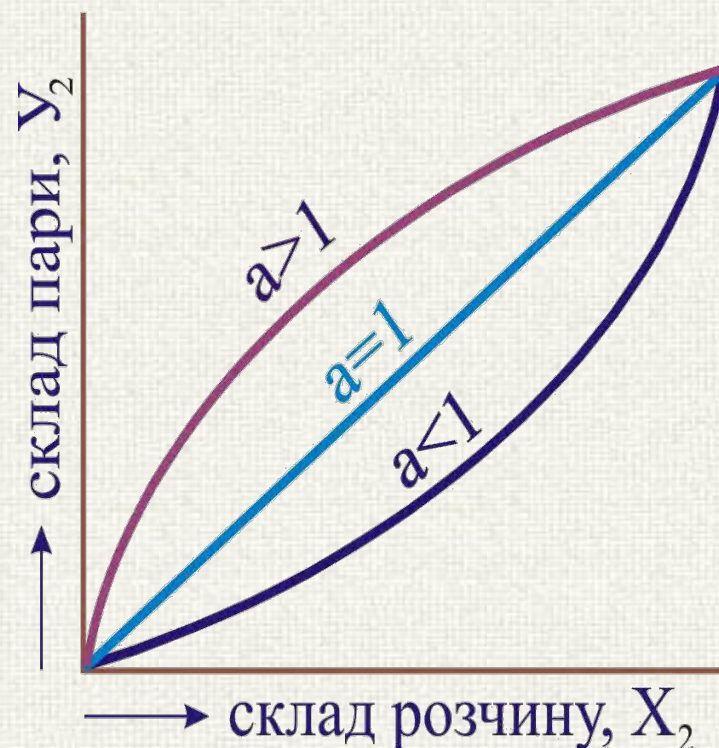
- Винесемо за дужки у знаменнику P_1^0 та позначимо $P_2^0/P_1^0 = a$, отримуємо

$$y_2 = \frac{a \cdot n_2}{1 + (a - 1)n_2}$$

тобто **склад пари та склад рідини в загальному випадку не збігаються**. Тільки коли $a = 1$ (тобто $P_1^0 = P_2^0$), $Y = X$ (**рис.**)

- Залежність загального тиску від складу пари:

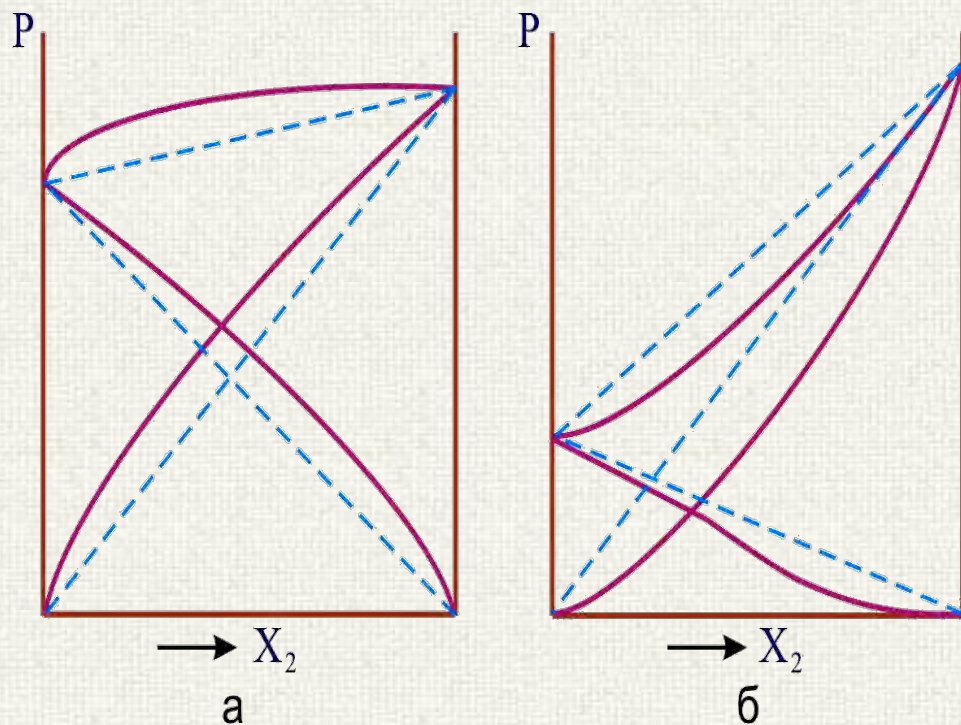
$$P = P_1^0 + \frac{(P_2^0 - P_1^0) \cdot Y_2}{a - (a - 1) \cdot Y_2}$$



Залежність складу пари від складу розчину

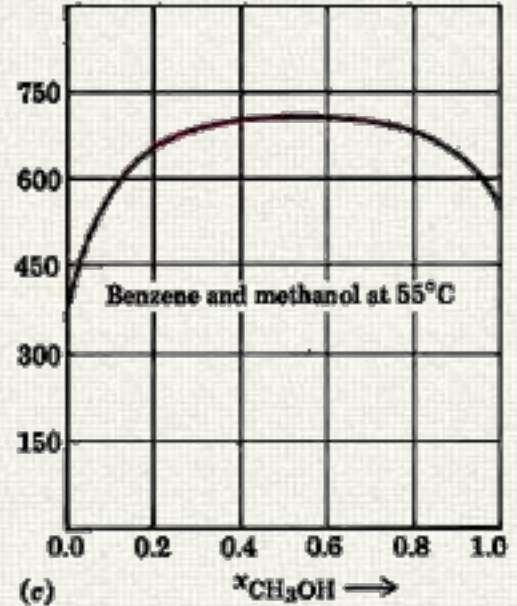
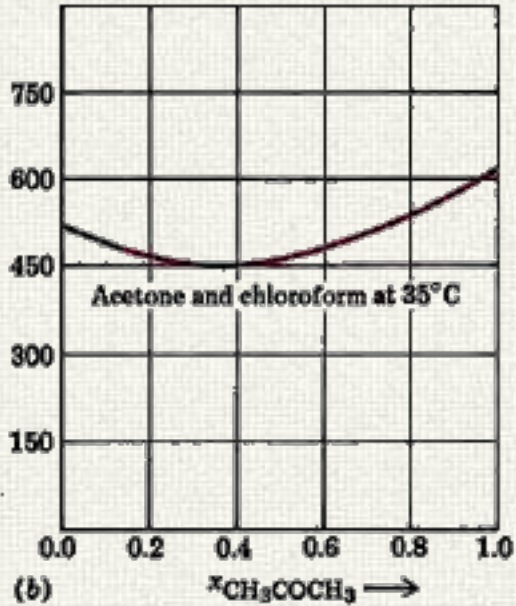
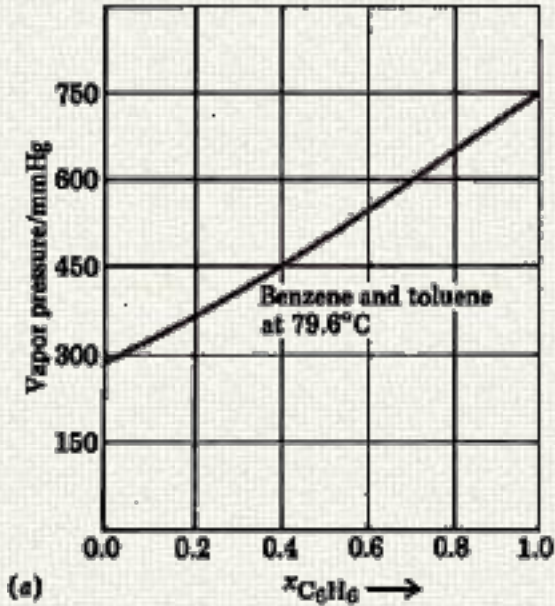
Закон Рауля: Відхилення

- Реальні розчини більше або менше відрізняються від ідеальних – у реальних розчинах спостерігаються позитивні або негативні відхилення від ідеальності. За позитивних відхилень криві тиску пари вище прямих, що властиві ідеальним розчинам (рис. а), за негативних відхилень – картина зворотна (рис.б).



Відхилення від закону Рауля:
а – позитивні; б – негативні.

Закон Рауля: приклади відхилень

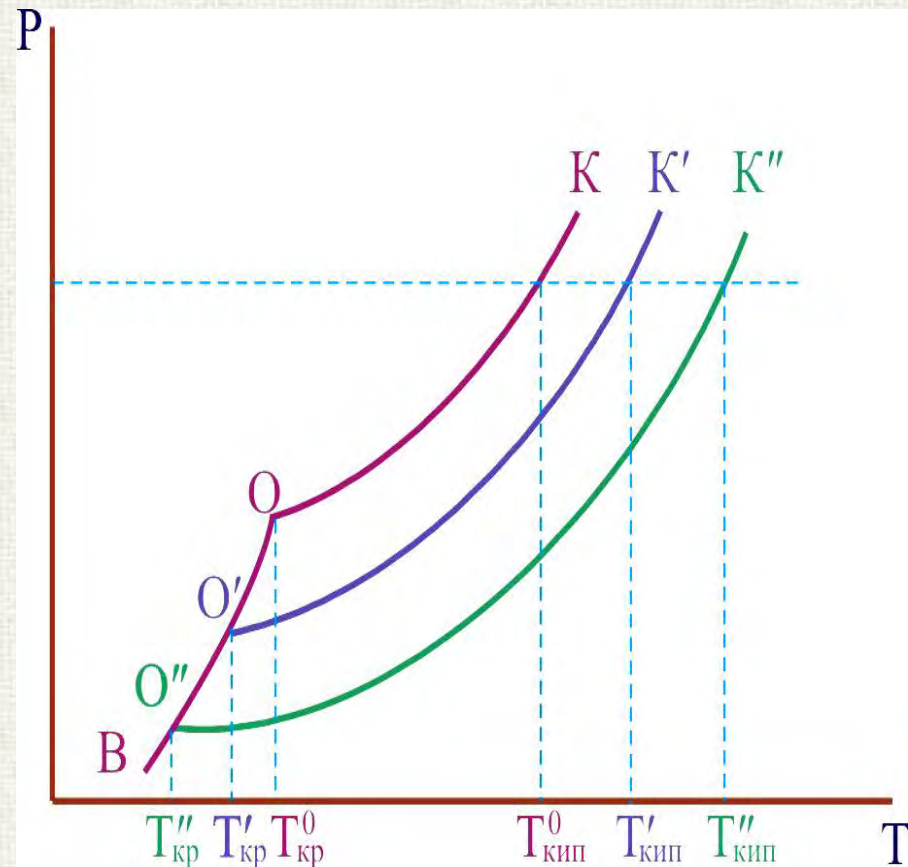


Закон Рауля: причини відхилення

- Утворення реальних розчинів супроводжується зміненням об'єму та виділенням або поглинанням тепла, тому відхилення пов'язані з багатьма причинами, найважливіша – зміни в **міжмолекулярній взаємодії при утворенні розчину**. Позначимо молекули одного компонента через А, іншого – В, до утворення розчину були тільки взаємодії А – А і В – В. При утворенні розчину частина з них замінюється на взаємодію А – В.
- **Якщо енергія взаємодії різних молекул менша від енергії взаємодії однакових**, то на утворення розчину необхідно витратити тепло, воно буде поглинатись, об'єм розчину збільшуватись і будуть спостерігатися **позитивні відхилення** від закону Рауля. **Якщо енергія взаємодії різних молекул вища, ніж однакових**, то при утворенні розчину тепло буде виділятися, об'єм зменшуватись і спостерігатимуться **негативні відхилення** від закону Рауля.
- В області малих концентрацій другого компонента крива парціального тиску близька до прямої для ідеального розчину, тобто розведений розчин підкоряється закону Рауля, а розчини називають **ідеально розведеними розчинами**.

Температури кристалізації та кипіння розведених розчинів неелектролітів

■ Чиста рідина кристалізується, коли тиск пари над нею буде дорівнювати тиску пари над її кристалами. Для води це відбудеться при температурі, що відповідає перетину кривих ОК і ОВ, тобто при температурі $T^0_{кр}$. Якщо додавати у воду речовину, що розчиняється, то тиск пари води над розчином відповідно до закону Рауля зменшиться порівняно з тиском пари над чистою водою (крива О'К'). Охолодження розведеного розчину призводить до того, що при **температурі кристалізації розчину** із нього починає виділятися твердий розчинник. Кристалізація розчинника почнеться в точці, де тиск пари розчинника над розчином дорівнює тиску пари над твердим розчинником (в точці О'), якій відповідає нижча температура кристалізації $T'_{кр}$.



Закон Рауля: криоскопія та ебуліоскопія

- Схоже явище відбувається і при кипінні розчинів неелектролітів - температура кипіння розчину вища, а різницю температур кипіння розчину і розчинника називають **підвищенням температури кипіння розчину** $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$. Чим вище концентрація розчину (C_m), тим більше $\Delta T_{\text{кип}}$:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m$$

де **E - ебуліоскопічна константа**, C_m – моляльна концентрація

Якщо $C_m = 1$, то **E = $\Delta T_{\text{кип}}$** . **Ебуліоскопічна стала розчинника чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1000 г. розчинника**, за умови, що розчин має властивості ідеального і розчинена речовина не дисоціює і не асоціює.

Зниження температури кристалізації $\Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}^0 - T_{\text{кр}}$ буде також залежати від концентрації розчину

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot c,$$

де **K – криоскопічна константа** розчинника; c – моляльна концентрація. Криоскопічна константа характеризує зниження температури кристалізації розчинника при розчиненні в 1000 г одного моля нелеткої речовини.

Кріоскопія та ебуліоскопія

- Отримані співвідношення є основою кріоскопічного та ебуліоскопічного **методів визначення молекулярних мас нелетких речовин**. При цьому вони використовуються у вигляді

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}$$

де m і m_1 – маси розчиненої речовини та розчинника;
 M – молекулярна маса розчиненої речовини.

Кріоскопія та ебуліоскопія

Розрахувати величини ебуліоскопічної та кріоскопічної констант можна за рівняннями:

- $$K = RT_0^2 M / 1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}$$

де T_0 – температура замерзання розчинника, M – молярна маса розчинника, $\Delta H_{\text{пл}}$ – мольна теплота плавлення розчинника

- $$E = RT_0^2 M / 1000 \cdot \Delta H_{\text{кип}}$$

де T_0 – температура кипіння розчинника, M – молярна маса розчинника, $\Delta H_{\text{кип}}$ – мольна теплота кипіння розчинника

Розчинник	K	E
Вода	1,859	0,52
Бензен	5,12	2,53
Циклогексан	20,22	2,75
Камфора	49,0	-