

Закон Рауля: кріоскопія 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** $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T^0_{\text{кип}}$. 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 $\Delta T_{\text{кр}} = T^0_{\text{кр}} - T_{\text{кр}}$ буде також залежати від концентрації розчину

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot c,$$

де **K – кріоскопічна константа** розчинника; c – моляльна концентрація. Кріоскопічна 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	-

Закон Генрі

Розчинність газів у рідинах

- Під **розчинністю газів** розуміють кількість газу, здатного розчинитися в одиниці об'єму рідини при даній температурі. Теоретично ідеальна розчинність газів визначається законом Рауля:
$$P_2 = P_2^0 \cdot X_2 \text{ або } X_2 = P_2/P_2^0,$$
де X_2 – мольна частка розчиненого газу. Тобто мольна частка розчиненого газу пропорційна його тиску й ідеальна розчинність газу не залежить від розчинника, а визначається тільки тиском пари розчиненої речовини.
- Для **реальних розчинів** спостерігаються **відхилення від закону Рауля**. У випадку **позитивних відхилень в області малих концентрацій** (малого вмісту розчиненого газу) крива для розчинника практично зливається з прямою для ідеального розчину, тобто для розчинника виконується **закон Рауля: $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$** .
- Для розчиненого газу в цій самій області також спостерігається лінійна залежність тиску пари від складу розчину, але коефіцієнт пропорційності вже не дорівнює тиску насиченої пари розчиненого газу:

$$P_2 = \kappa \cdot X_2 - \text{закон Генрі}$$

Закон Генрі



ГЕНРІ Уільям
1774–1836 рр.
англійський хімік і фізик

- **Закон Генрі** бул встановлений у 1803 р. У. Генрі і носить його ім'я : *при постійній температурі розчинність газу в рідині пропорційна тиску цього газу над розчином.*

$$P_2 = k \cdot X_2$$

- Коефіцієнт пропорційності **к** називають **константою Генрі** і використовують для характеристики розчинності газів у рідинах.

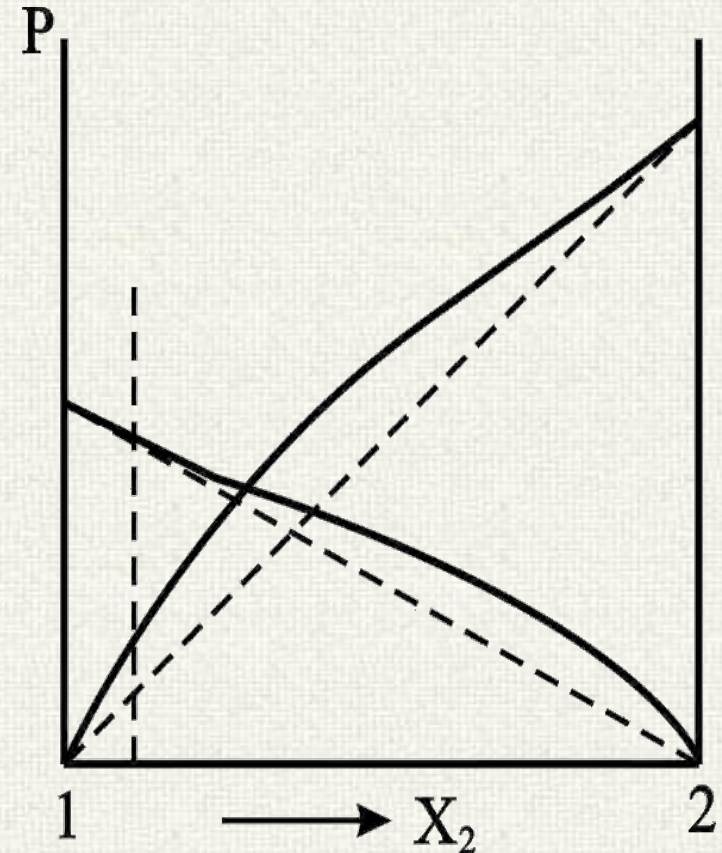
Закон Генрі

Константи закону Генрі для води при 25° С, л·атм·моль⁻¹

Газ	He	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	NH ₃
<i>k</i>	2703	1639	769	29.4	0.00129	57

Закон Генрі

- У випадку ідеальної розчинності $\kappa = P_2^0$. Для реальних розчинів ця константа відрізняється від тиску насиченої пари розчиненого газу.
- У хімічній технології розчинення газів у рідинах називають **абсорбцією** і характеризують **коефіцієнтом абсорбції α_i** - об'ємом газу, зведеного до нормальних умов, який розчиняється в одному об'ємі рідини за нормального тиску й заданій температурі.



Ілюстрація закону Генрі

Особливості рівноваг в розчинах рідин

Класифікація рідких сумішей:

- - Суміші з необмеженою взаємною розчинністю, а саме:
 - ідеальні суміші,
 - неідеальні з позитивним відхиленням від закону Рауля,
 - неідеальні з негативним відхиленням від закону Рауля
- - Взаємно нерозчинні;
- - Обмежено розчинні одне в одному.

Суміші з необмеженою взаємною розчинністю

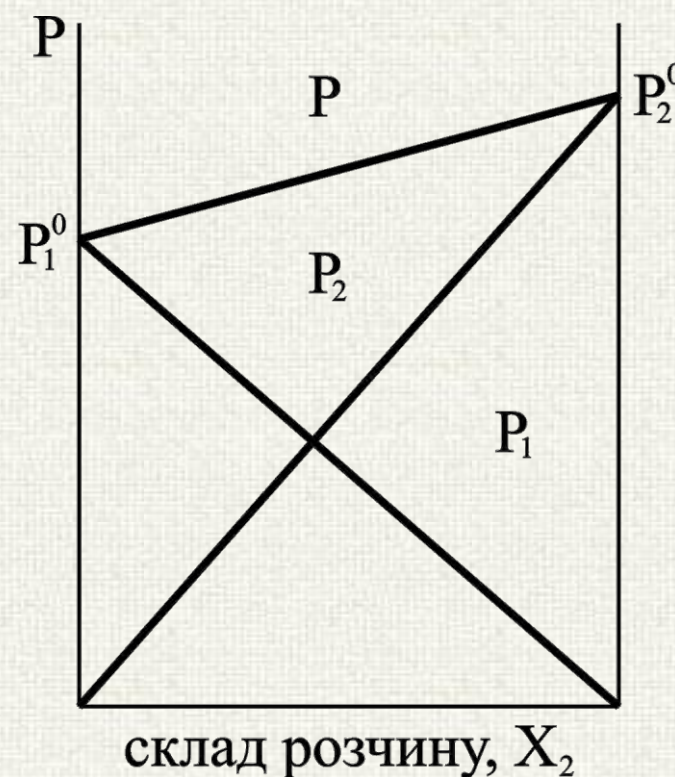
■ Ідеальні розчини. При змішуванні рідин А та В концентрацією n_a та n_b молів сумарний об'єм і ентальпія цих рідин до змішування:

$$V = V_A^0 n_a + V_B^0 n_b$$

$$H = H_A^0 n_a + H_B^0 n_b$$

Сили взаємодії f_{AA} , f_{BB} та f_{AB} , якщо $f_{BB} \sim f_{AB}$ то при змішуванні не змінюється відстань між молекулами, не виділяється і не поглинається теплота, тобто розчин є ідеальним і підкоряється закону Рауля

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A \text{ та } P_B = P_B^0 \cdot X_B$$



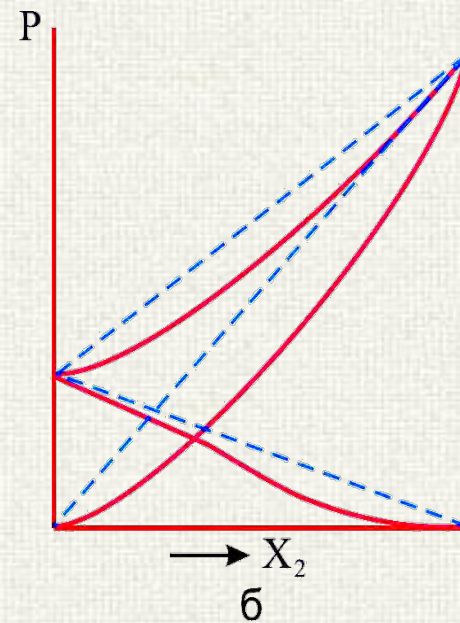
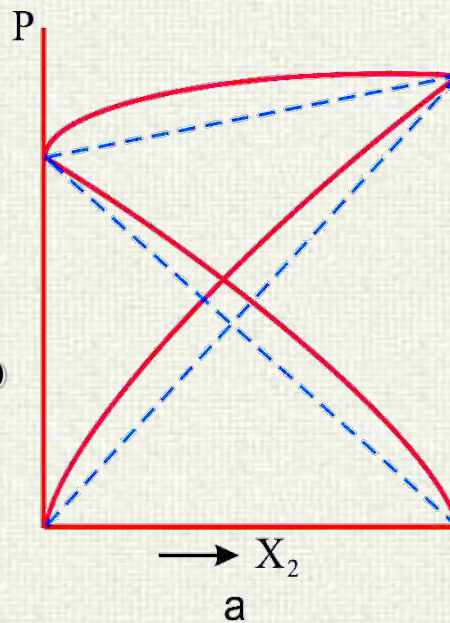
Суміші з необмеженою взаємною розчинністю

Неідеальні розчини

можуть бути двох типів:

1. Якщо сили взаємодії між однорідними молекулами більші, ніж різнорідними $f_{AA} > f_{AB}$ і $f_{BB} > f_{AB}$, то $\Delta V > 0$, $\Delta H > 0$,
теплота при змішуванні поглинається.
Оскільки $P_A > P_A^0 \cdot X_A$ і $P_B > P_B^0 \cdot X_B$
то закон Рауля не виконується і маємо **позитивне відхилення** (рис.а).

2. Якщо $f_{AA} < f_{AB}$ і $f_{BB} < f_{AB}$, то $\Delta V < 0$ і $\Delta H < 0$,
теплота при змішуванні виділяється,
а закон Рауля також не виконується – **негативне відхилення** (рис.б).



Загальний тиск пари над рідиною



Джон Дальтон
(1766 —1844)

Закон Дальтона : Загальний тиск пари над рідкою сумішшю дорівнює сумі парціальних тисків компонентів :

$$P = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$$

З урахуванням $X_A^P + X_B^P = 1$, маємо:

$$P_{\text{заг}} = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A^P + P_B^0 \cdot X_B^P$$

Загальний тиск пари над рідиною

- Загальний тиск пари над рідкою сумішшю дорівнює сумі парціальних тисків компонентів (**закон Дальтона**):

$$P_{\text{заг}} = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A^P + P_B^0 \cdot X_B^P$$

З урахуванням $X_A^P + X_B^P = 1$, одержимо

$$P_{\text{заг}} = P_B^0 \cdot X_B^P + P_A^0(1 - X_B^P) = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)X_B^P$$

Рівняння свідчить, що загальний тиск змінюється лінійно із зміненням складу рідини X_B^P , але склад пари відрізняється від складу рідини, що знаходиться в рівновазі, парціальні тиски компонентів у парі мають вигляд

$$P_A = P_{\text{заг}} X_A^P \text{ та } P_B = P_{\text{заг}} X_B^P,$$

де X_A^P та X_B^P - мольні долі компонентів А і В в парі над сумішшю.

Загальний тиск пари над рідиною

- З вищенаведеного отримаємо:

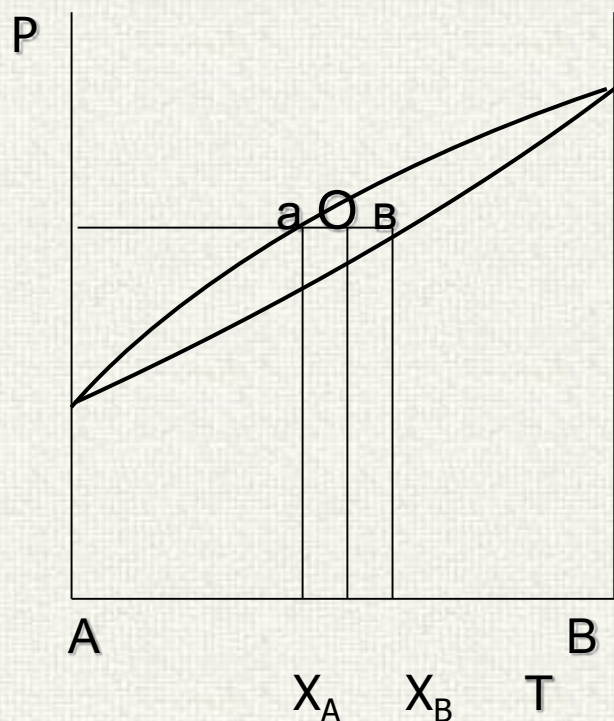
$$X_B^П = (P_B^0 \cdot X_B^P) / (P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)X_B^P), \text{ а } X_A^П = 1 - X_B^П$$

За допомогою одержаного рівняння можна зв'язати склад пари компонентів А і В зі складом рідини:

$$\begin{aligned} P_{\text{заг}} &= P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)X_B^P = \\ &= P_A^0 + [(P_B^0 - P_A^0) P_A^0 X_B^П] / [P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) X_B^П] \end{aligned}$$

Однак доволі часто, особливо при аналізі процесів розділення рідин методом дистиляції, необхідно знати залежність між складом пари і складом рідини, тому обидві фазові діаграми поєднують в одну.

Загальний тиск пари над рідиною



На цій діаграмі верхня лінія носить назву **лінія рідини**, а нижня – **лінія пари**. Цими лініями площа діаграми розділена на три поля: верхнє поле – рідина, нижнє – пара. Будь яка фігуративна точка відбиває склад двох фаз, що знаходяться у рівновазі рідина – пара. Склад цих фаз визначається координатами точок, що лежать на перетині ізобари, що проходить через фігуративну точку системи, та лініями рідини і пари.

Така ізобара носить назву **коннода**, тобто коннода - **це відрізок ab** , яка відбиває той факт, що у фігуративній точці O знаходяться в рівновазі (співіснують) дві фази – рідина складу X_A , та пара складу X_B .

Загальний тиск пари над рідиною: правило важеля

- Відносну кількість пари та рідини загального складу X_0 можна визначити *за правилом важеля*, за яким відносні кількості співіснуючих фаз обернено пропорційні відріzkам, на які фігуративна точка ділить конноду ав, тобто

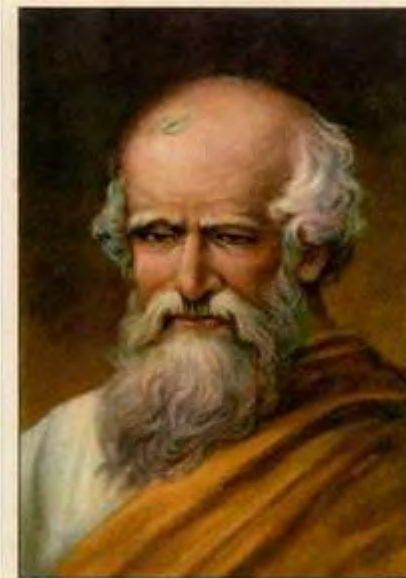
$$n_p/n_r = Ov/aO,$$

- де n_p та n_r – число молів рідини та пари, відповідно.

Правило важеля

- **Важіль** – тверде тіло, здатне обертатись навколо нерухомої опори.
- «Важіль знаходиться в стані рівноваги, коли сили, що діють на нього, зворотно пропорційні плечам цього важеля»

$$\frac{F_2}{F_1} = \frac{l_1}{l_2}$$



Архімед
287 – 212 до н.е.

“Дайте мені точку опори
і я переверну Землю”

