

Курский государственный медицинский университет

Кафедра общей химии

Тема

**Системы с
неограниченной
растворимостью**

План лекции

- Свойства идеальных и неидеальных растворов.
- Законы Дальтона и Рауля.
- Диаграммы систем, подчиняющихся и не подчиняющихся закону Рауля
- I закон Коновалова.

Свойства идеальных растворов

1. Смешивание компонентов происходит без выделения или поглощения теплоты, т.е. $\Delta H = 0$
2. Не происходит изменения объёмов, общий $V = \sum V$ компонентов

$$V_{\text{см}} = V_A + V_B$$

3. Силы взаимодействия между разнородными и однородными молекулами равны:

$$F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$$

4. Не происходит изменения размеров частиц.
5. Теплота испарения каждого компонента из смеси такая же как и из чистого компонента.

Системы с неограниченной взаимной растворимостью летучих компонентов

По характеру зависимости $p_{\text{насыщ. пара}} - f(\text{состав раствора})$ (при $T = \text{const}$) неограниченно растворимые жидкости делятся на 3 вида:

- 1) Идеальные, подчиняющиеся закону Рауля.
- 2) С “+” или “-” отклонением от закона Рауля, но без max или min на кривой зависимости $p_{\text{насыщ. пара}} - \text{состав раствора}$.
- 3) С “+” или “-” отклонением от закона Рауля, с max или min на кривой зависимости $p_{\text{насыщ. пара}} - \text{состав раствора}$.

- **Насыщенный пар** - пар, находящийся в равновесии с жидкостью.

Давление насыщенного пара —
давление пара, находящегося в
равновесии с жидкостью.

Дальтон (Dalton) Джон (1766-1844)



английский химик и физик, создатель химического атомизма. Установил (1803) закон кратных отношений, ввел понятие «атомный вес», первым определил атомные веса (массы) ряда элементов. Открыл газовые законы, названные его именем. Первым (1794) описал дефект зрения, которым страдал сам, позже названный дальтонизмом.

Закон Дальтона

Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений насыщенного пара компонентов:

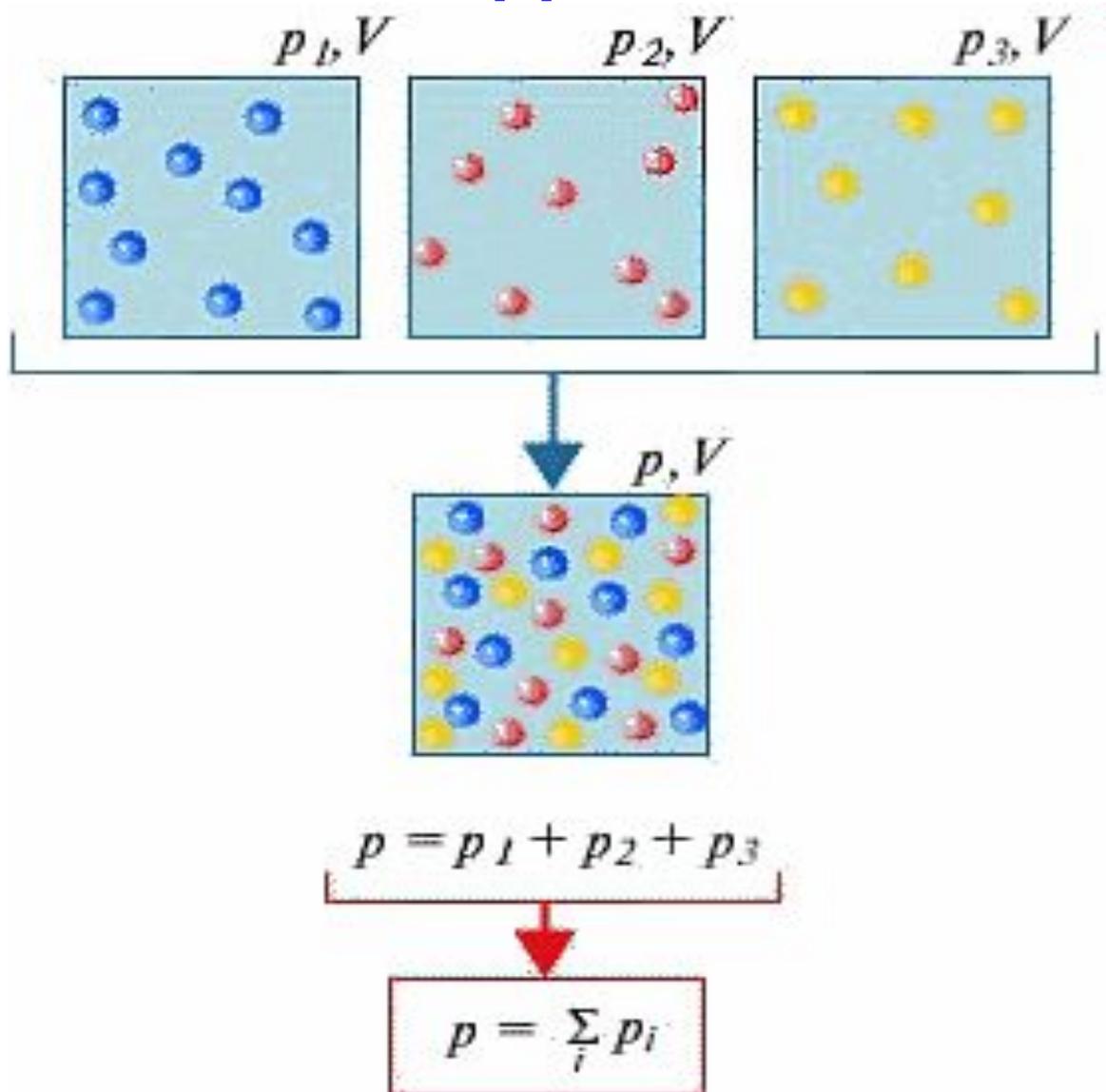
$$P_{\text{общ}} = \sum P_i$$

Если оба компонента раствора летучи, то

$$p = p_A + p_B$$

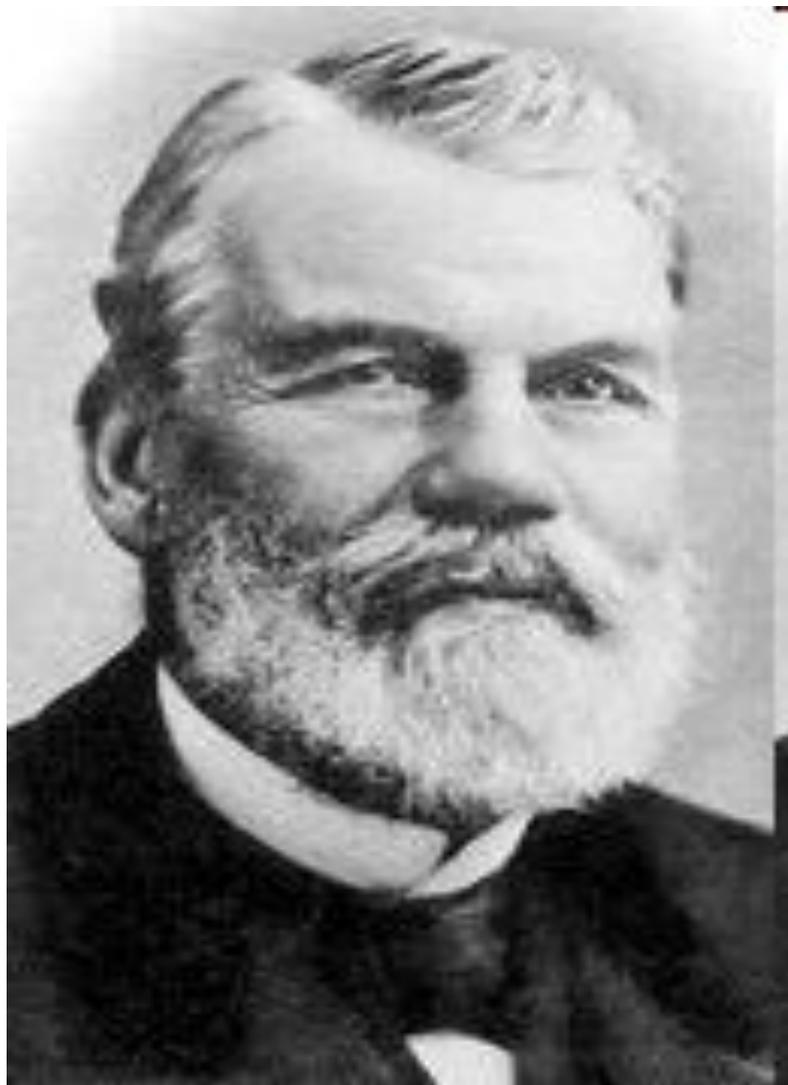
где p_A – парциальное давление А,
 p_B – парциальное давление В

Закон Дальтона



Франсуа Мари Рауль

(1830-1901)



— французский химик и физик, член-корреспондент Парижской АН (1890). С 1867 — в Гренобльском университете (профессор с 1870). Член-корреспондент Петербургской АН (1899). Исследуя в 1882—88 понижение температуры кристаллизации, а также понижение давления пара (или повышение температуры кипения) растворителя при введении в него растворённого вещества, открыл закон Рауля, применяемый для определения молекулярных масс веществ в растворённом состоянии.

Закон Рауля (1887 г)

Парциальное давление насыщенного пара компонента над раствором прямопропорционально мольной доле вещества в растворе:

$$p_A = p_A^0 X_A \quad \text{и} \quad p_B = p_B^0 X_B$$

*p_A^0, p_B^0 – давления насыщенного пара над чистыми компонентами
(при $T = \text{const}$)*

Общее давление пара над идеальным раствором:

$$p = p_A + p_B = p_A^0 \chi_B + p_B^0 \chi_B$$

$$\chi_A + \chi_B = 1$$

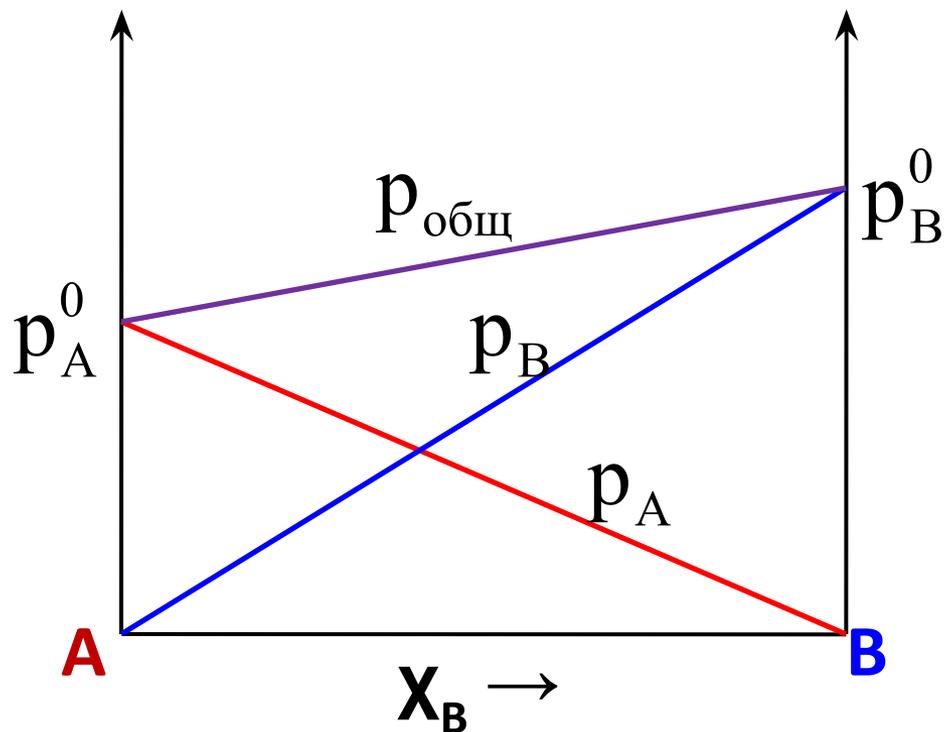
$$p = p_A^0 (1 - \chi_B) + p_B^0 \chi_B = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) \chi_B$$

Вывод: парциальное давление пара компонентов раствора, а также общее давление пара над идеальным раствором линейно зависят от состава раствора.

Зависимость общего давления пара и парциального давления пара отдельных компонентов от состава:

$$p = f(\text{состав раствора}) \quad p_A = f(\text{состав раствора}) \\ p_B = f(\text{состав раствора})$$

Идеальный
раствор



Системы с «+» и «-» отклонением от идеальности.

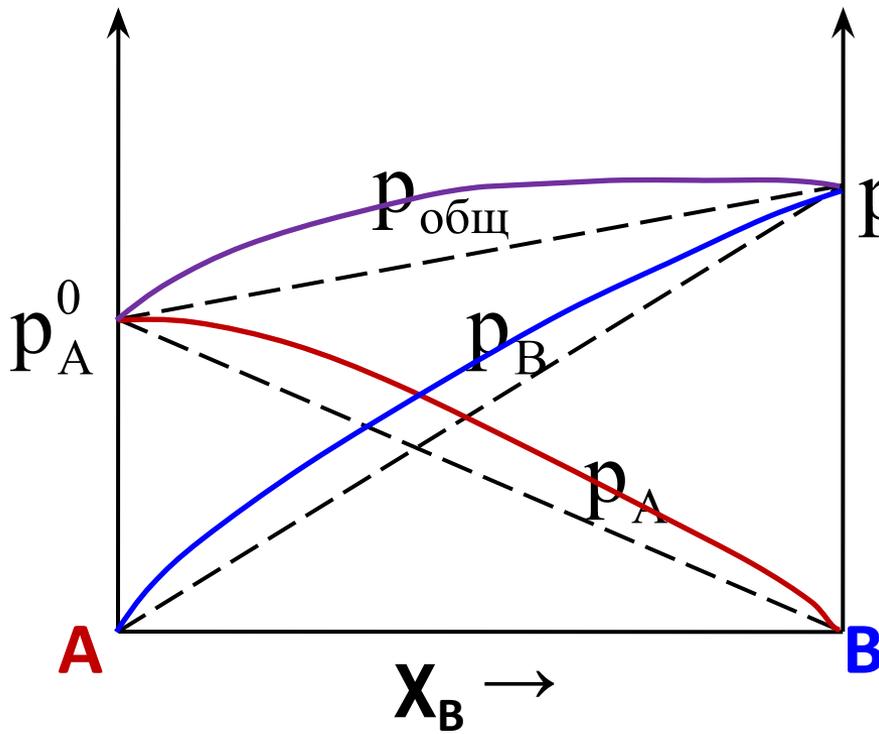
«+» отклонения — давление пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором такого же состава.

«-» отклонения — давление пара над реальным раствором меньше, чем над идеальным раствором такого же состава.

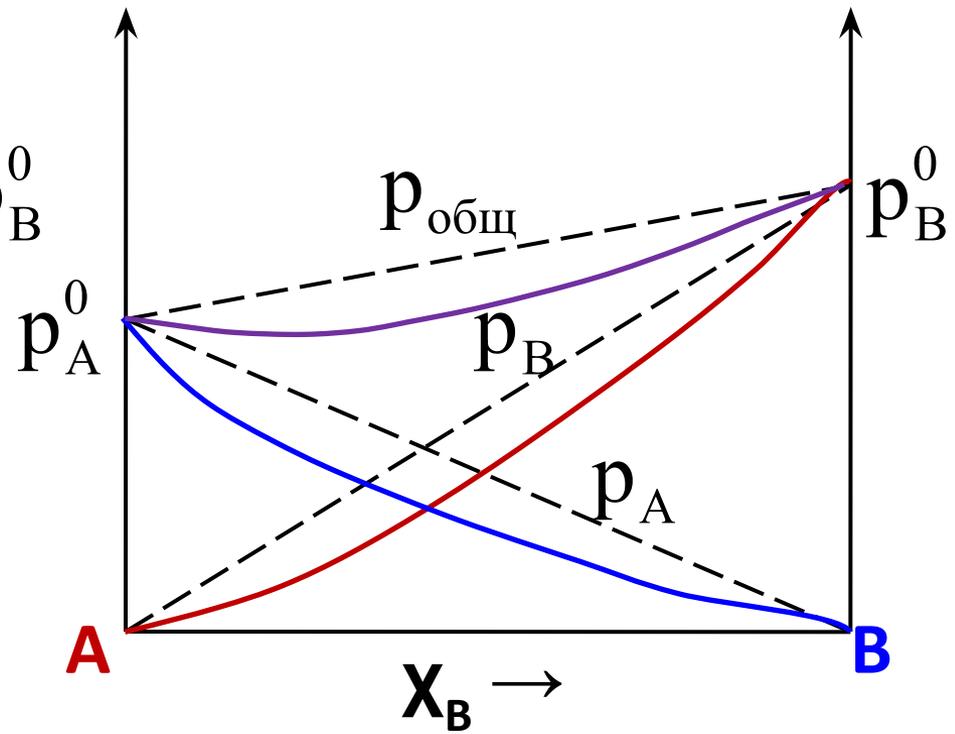
Знак и величина отклонения зависят от природы компонентов раствора.

Системы с отклонениями от закона Рауля.

«+» ОТКЛОНЕНИЕ



«-» ОТКЛОНЕНИЕ



Системы с отклонениями от закона Рауля.

| Параметры | Идеальный | «+» ОТКЛ | «-» ОТКЛ |
|---------------------|---|---|---|
| Тепловой эффект | $\Delta H = 0$ | $\Delta H > 0$ | $\Delta H < 0$ |
| Изменение объема | $V_{\text{см}} = V_A + V_B$ | $V_{\text{см}} > V_A + V_B$ | $V_{\text{см}} < V_A + V_B$ |
| Силы взаимодействия | $F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$ | $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ | $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$ |
| Теплота испарения | $\Delta H_{\text{исп}}(A) = \Delta H_{\text{исп}}^0(A)$ | $\Delta H_{\text{исп}}(A) < \Delta H_{\text{исп}}^0(A)$ | $\Delta H_{\text{исп}}(A) > \Delta H_{\text{исп}}^0(A)$ |
| Размер частиц | не изменяется | уменьшается | увеличивается |

Типы диаграмм состояния неограниченно растворимых жидкостей

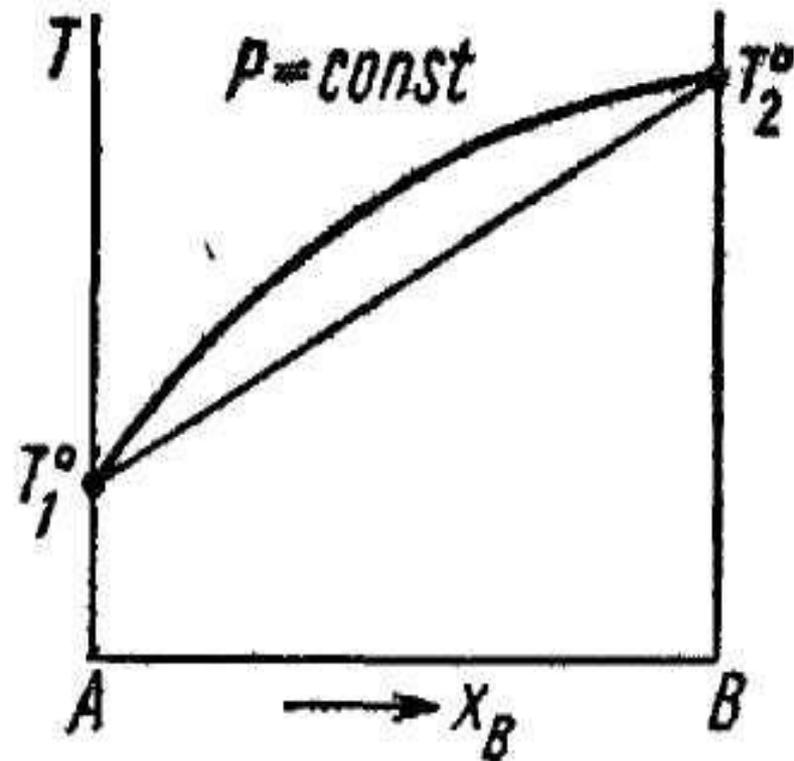
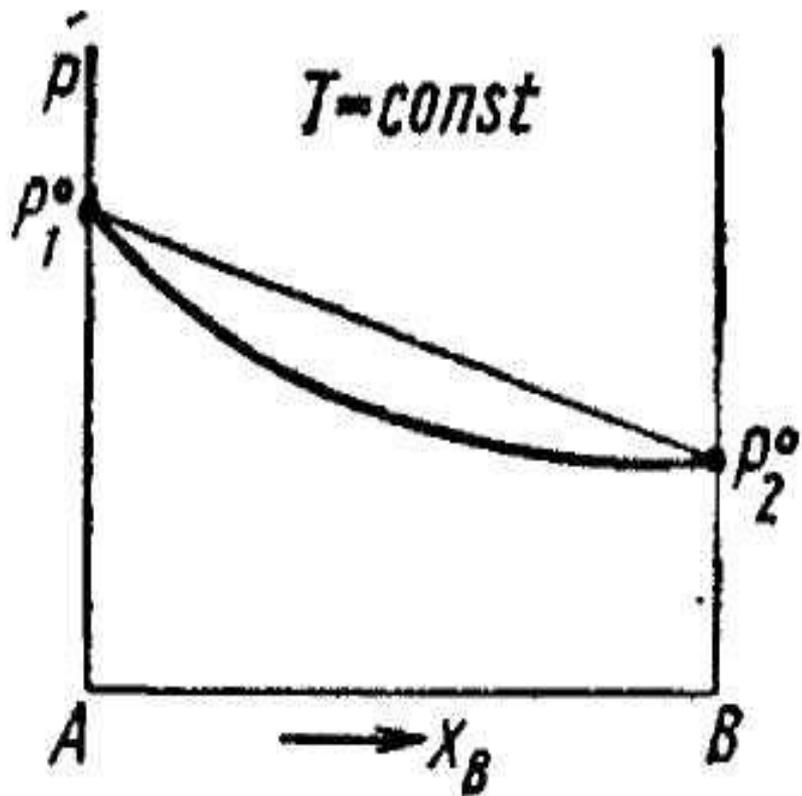
Для изучения равновесия пар \rightleftharpoons раствор:

- 1) **Давление пара - состав раствора**
($T = \text{const}$)
 - 2) **Температура кипения – состав раствора**
($p = \text{const}$)
- В общем случае (исключая азеотроп):

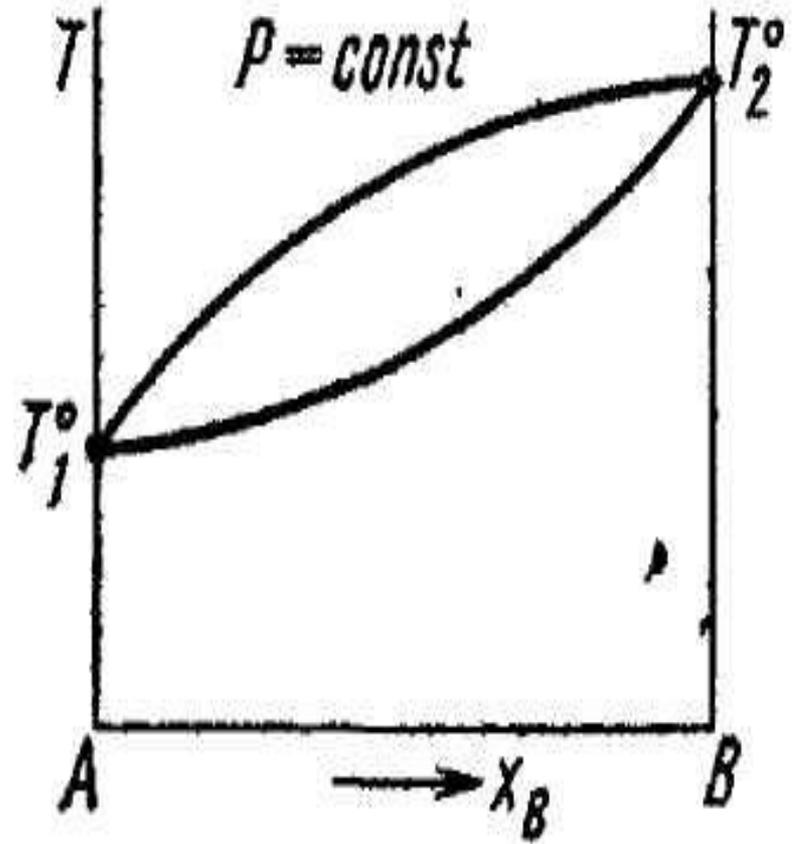
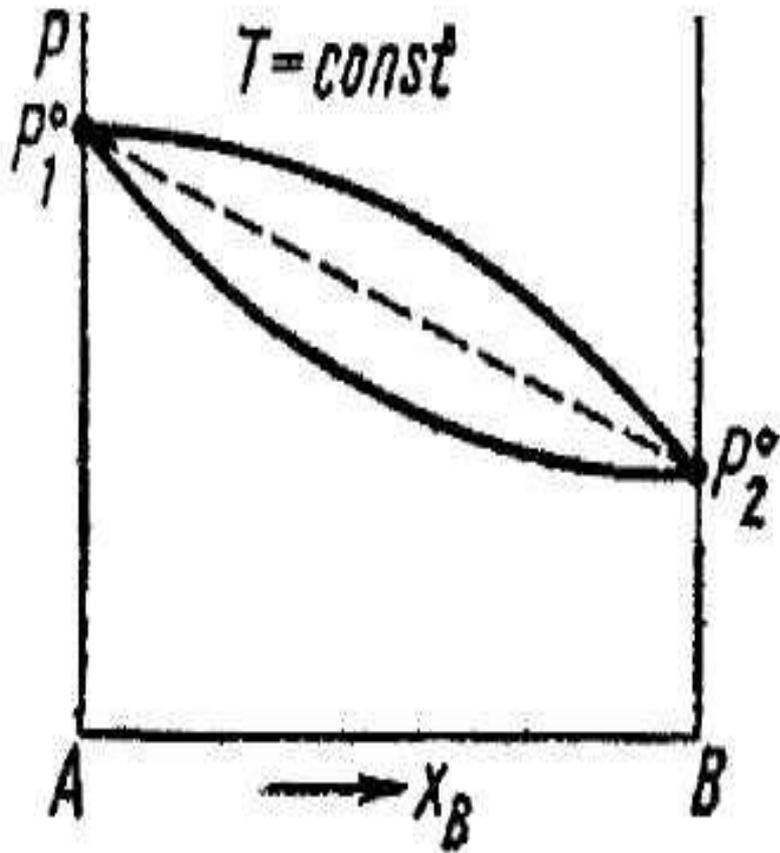
Состав пара отличается от состава жидкого раствора, из которого он

получен

Идеальный раствор



Система с «+» отклонением



Система с «-» отклонением

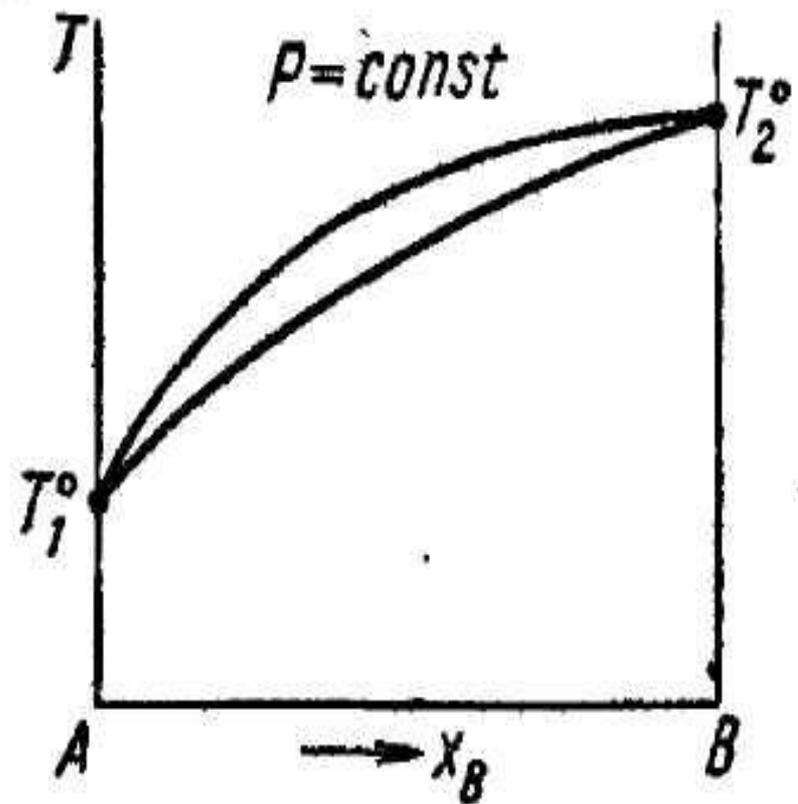
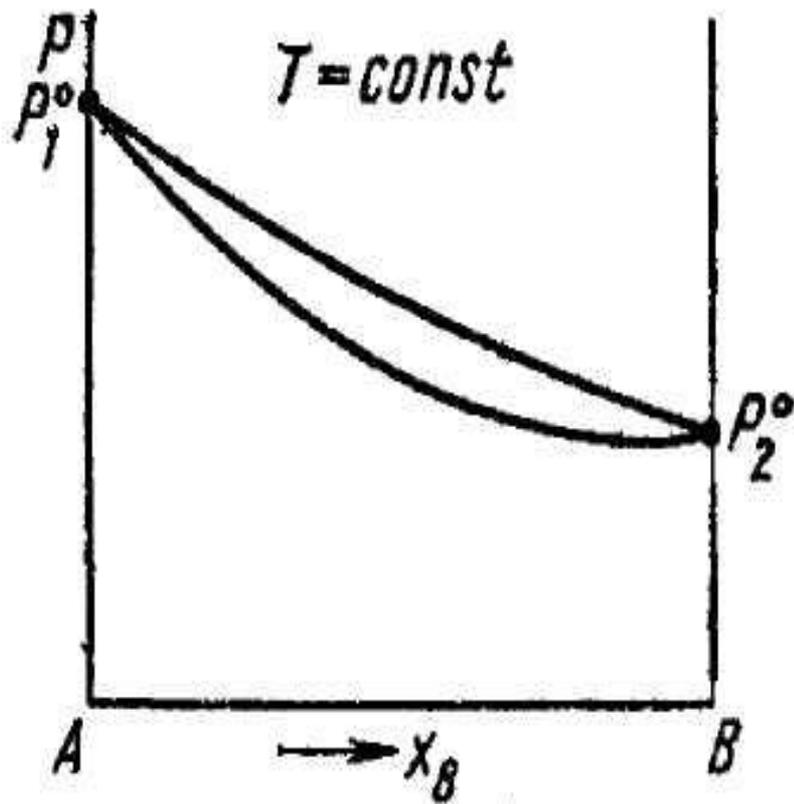
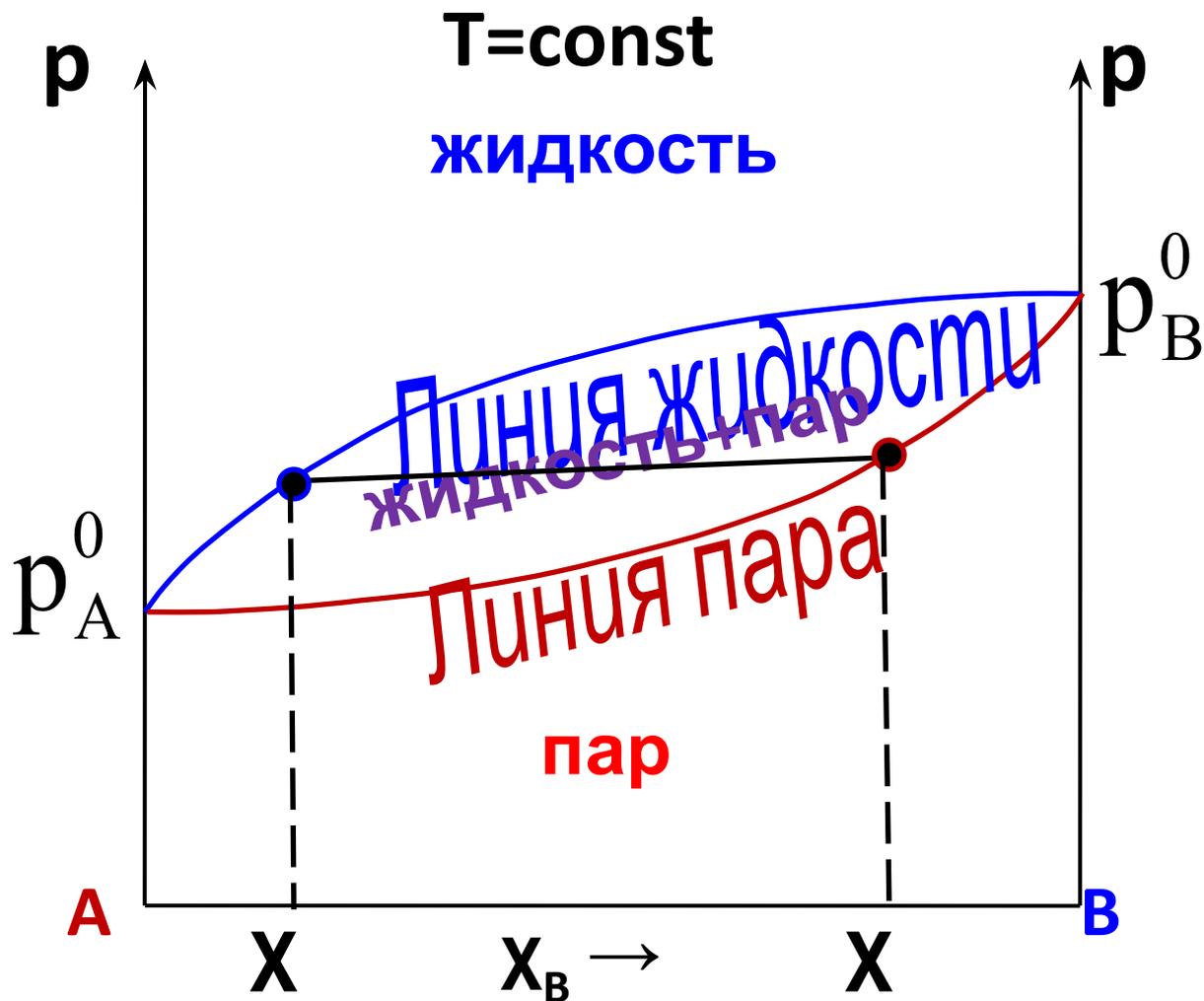
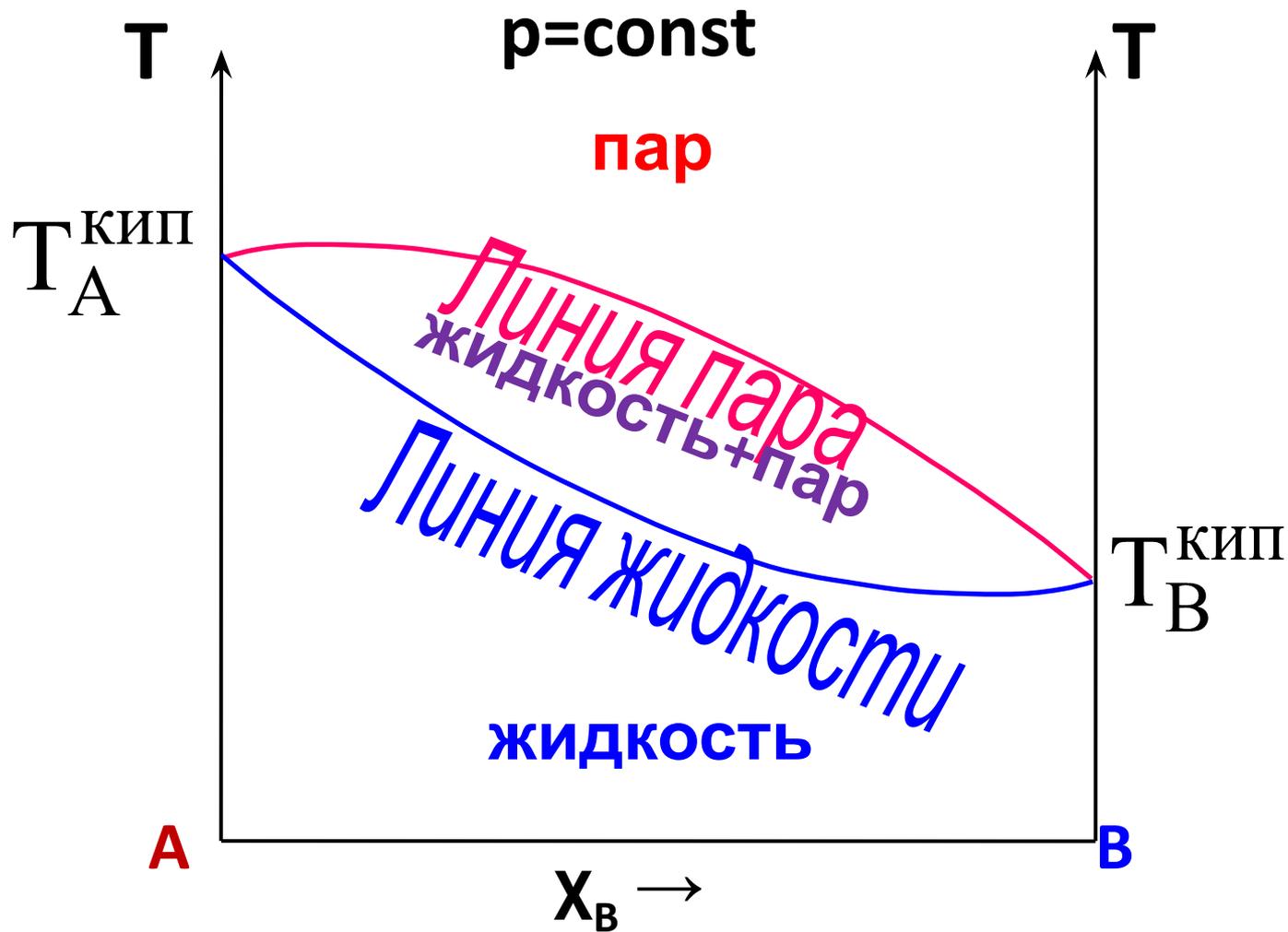


Диаграмма p – состав (T=const)



Состав жидкости \neq составу пара!

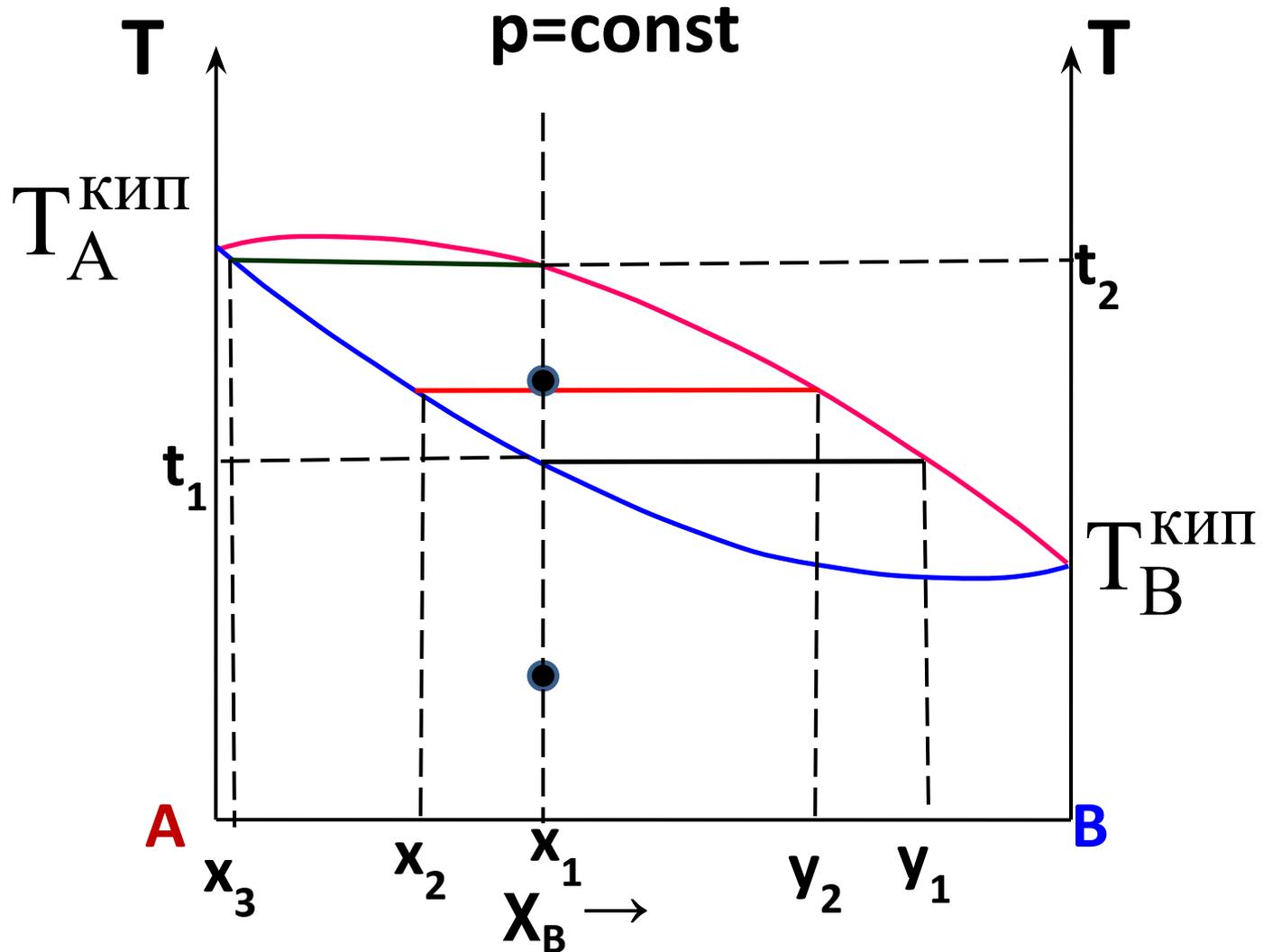
Диаграмма T – состав (p=const)



Первый закон Коновалова:

пар по отношению к равновесной жидкой фазе обогащен тем компонентом, добавление которого к жидкости увеличивает давление насыщенного пара или понижает температуру кипения.

Анализ диаграммы кипения



Список литературы

- 1. Физическая и коллоидная химия: Учебник/Под ред. Проф. А.П. Беляева. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704с.
- 2. Физическая химия. В 2 кн. Кн.1/Под ред. К.С. Краснова - М: Высшая школа, 2001.-512с.
- 3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М : Высшая школа, 1999 .
- 4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высшая школа, 1988

Благодарю за внимание!