

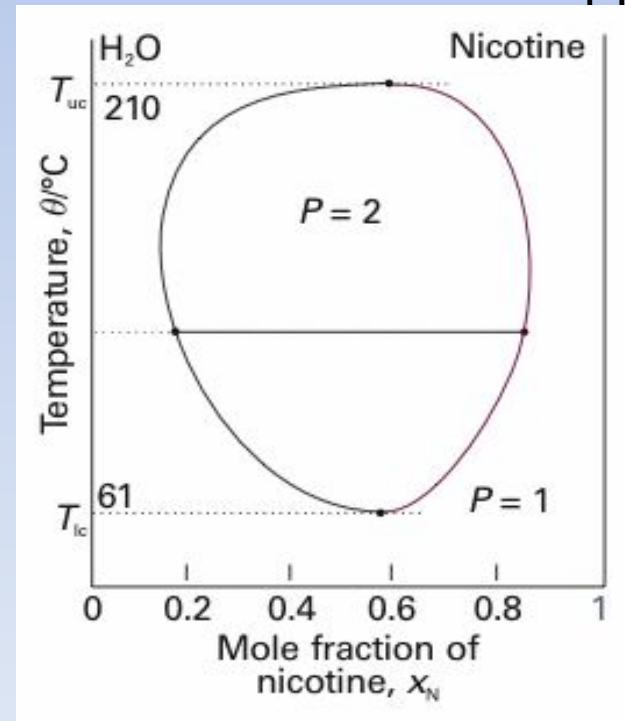
# **Тема 1.7. Растворы (часть 3)**

# Смеси веществ с ограниченной взаимной растворимостью

- Ограниченная растворимость двух жидкостей А и В наблюдается, когда силы сцепления между разнородными молекулами (А – В) **значительно меньше** сил сцепления между однородными (А – А и В – В), т.е. при **значительных положительных отклонениях от закона Рауля**.
- Когда эти отклонения превосходят некоторую предельную величину, возникает **трехфазная система**, состоящая из двух насыщенных растворов (А в В и В в А) и насыщенного пара над ними.
- Примеры: анилин – вода, фенол – вода, анилин – гексан.

# Критическая температура растворения

С изменением температуры взаимная растворимость жидкостей, как правило, растет. При **критической температурой растворения** обе жидкие фазы становятся одинаковыми по составу, наблюдается полная смешиваемость двух жидкостей



# Классификация смесей в зависимости от наличия критической растворения

- 1) смеси, у которых обнаруживается **только верхняя** критическая температура растворения;
- 2) смеси, у которых обнаруживается **только нижняя** критическая температура растворения;
- 3) смеси, у которых опытным путем обнаруживается **верхняя и нижняя** критические температуры растворения;
- 4) смеси, у которых не обнаруживаются **ни верхняя, ни нижняя** критические температуры растворения (диэтиловый эфир – вода).

# Системы из двух несмешивающихся жидкостей

- Испарение каждой из жидкостей протекает независимо от присутствия другой, парциальные давления их паров равны давлениям насыщенных паров каждой отдельно взятой жидкости при данной температуре:

$$P_A = P_A^0, P_B = P_B^0$$
$$P = P_A + P_B = P_A^0 + P_B^0$$

- Двухслойные системы из 2 взаимно нерастворимых жидкостей **обладают более низкими температурами кипения, чем каждая жидкость смеси в отдельности**, поскольку

$$P_A^0 + P_B^0 > P_A^0 \text{ и } P_A^0 + P_B^0 > P_B^0$$

## Перегонка с водяным паром

В основе лежит явление **понижения температуры кипения жидкостей** при возникновении двухслойных систем.

В перегоняемую жидкость вводят струю горячего пара. Жидкость при этом начинает перегоняться при более **низкой** температуре.

Пары жидкости совместно с водяными парами поступают в холодильник, конденсируются и стекают в приемник, где обе жидкости расслаиваются и отделяются друг от друга.

# Количество перегоняемых воды и жидкости

- 

$$P_A = \frac{m_A RT}{M_A V}$$

$$P_B = \frac{m_B RT}{M_B V}$$

А – пар жидкости, В - водяной пар, m – масса пара,  
М – молекулярная масса, Р – парциальное давление  
пара при температуре кипения.

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

# Содержание компонентов в перегоняемой жидкости

$$\frac{m_A}{m_A + m_B} = G_A$$
$$\frac{m_B}{m_A + m_B} = G_B$$

Преобразовав выражение  $m_A/m_B$ , получим:

$$G_A = \frac{P_A M_A}{P_B M_B + P_A M_A} 100$$
$$G_B = \frac{P_B M_B}{P_B M_B + P_A M_A} 100$$

Этот состав **постоянен в течение всего процесса перегонки** и зависит только от давления пара отгоняемых паров и воды и их молярных масс.



# Закон распределения (Нернста-Шилова)

При растворении различных веществ в двухслойных системах, состоящих из 2 практически нерастворимых друг в друге жидкостей соблюдается следующая закономерность:

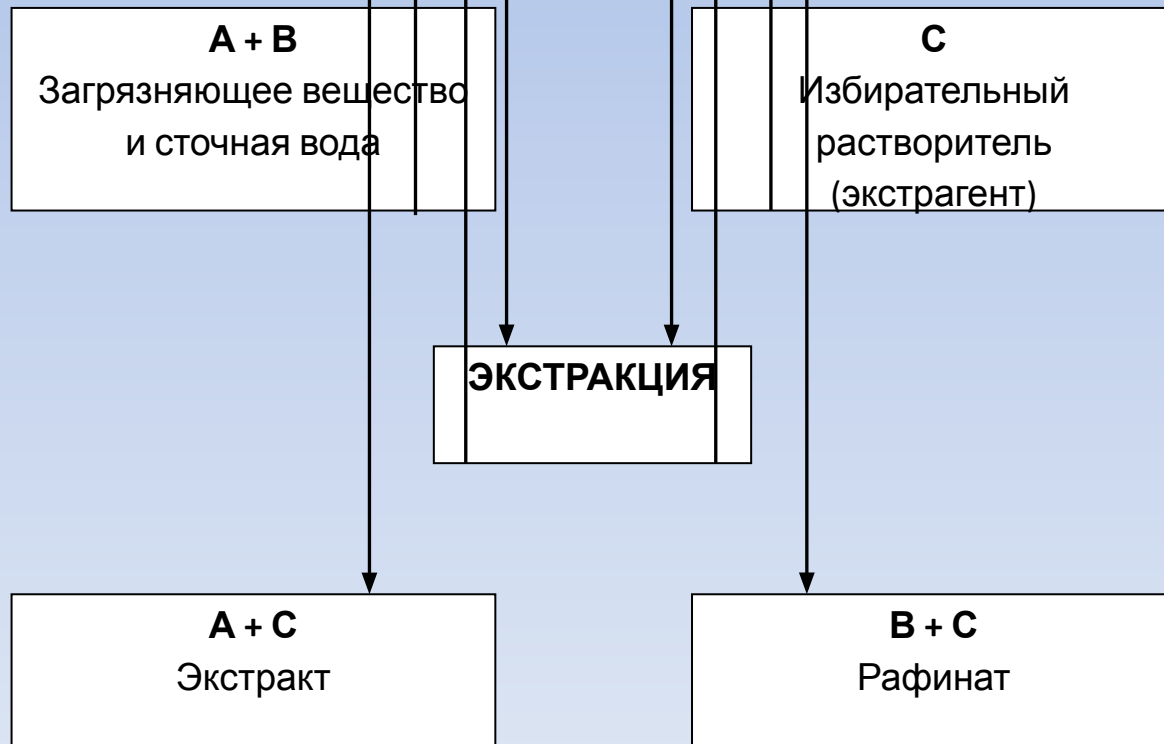
**отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, является для каждой температуры величиной постоянной, независимой от абсолютных и относительных количеств каждого из растворителей и определяемого вещества.**

$$C_1/C_2 = K$$

- **$K$  – коэффициент распределения**, изменяется с изменением температуры.  $C$  – молярная доля или

# Экстрагирование (экстракция)

Метод извлечения растворенного вещества взбалтыванием с другим несмешивающимся растворителем, в котором данное вещество растворяется гораздо лучше.



# Равновесие в системе жидкость - газ

*Отношение концентрации газа в газовой фазе  $C_g$  к концентрации его в жидкости  $C_{ж}$  при постоянной температуре есть величина постоянная (закон Генри):*

$$C_g / C_{ж} = \text{const}$$

Закон Генри является частным случаем закона распределения.

# Закон Генри

Концентрация газа в газообразной фазе пропорциональна его давлению:

$$C_r = K'P$$

$$\frac{K'P}{C_{\text{ж}}} = \text{const}$$

$$C_{\text{ж}} = KP$$

где  $K = K'/\text{const}$  и зависит от природы газа и растворителя.

**Концентрация газа, растворенного в жидкости, пропорциональна давлению газа над раствором.**

# Отклонения от закона Генри

Отклонения от закона Генри наблюдаются:

- при высоких давлениях;
- если газы вступают с растворителем в химическое взаимодействие или подвергаются при растворении диссоциации (в этом случае отклонения наблюдаются даже при низких давлениях).

# Закон Генри-Дальтона

Растворимость *смеси газов* в жидкости подчиняется *закону Генри – Дальтона*.

При постоянной температуре концентрация каждого из газов смеси ( $C_A$ ), растворенного в данной массе жидкости, пропорциональна его парциальному давлению ( $P_A$ ) и зависит от природы газа:

$$C_A = bP_A$$

$b$  – коэффициент пропорциональности.