ЛЕКЦИЯ 1. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

- Раствор – это термодинамически устойчивая гомогенная система (фаза) переменного состава

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

- Мольная доля – отношение числа молей i-го компонента раствора к общему числу молей:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

  - *ВОПРОС: чему равна сумма мольных долей всех компонентов?*

- Молярная концентрация (молярность) – число молей растворенного вещества в одном литре (кубическом дециметре) раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V_{р-ра}}$$

  - *ВОПРОС: какова размерность молярности раствора?*

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

- Моляльность – число молей i-го компонента, приходящееся на 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{g_{р-ля}}, \text{ моль/г}$$

масса растворителя

- *ВОПРОС: какова размерность моляльности раствора?*

ИДЕАЛЬНЫЙ РАСТВОР

- раствор, в котором молекулы растворителя взаимодействуют с растворенным веществом так же, как взаимодействуют между собой молекулы растворителя и между собой - молекулы растворенного вещества

- энергия взаимодействия разнородных молекул равна средней энергии взаимодействия однородных молекул:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2}$$

ОБРАЗОВАНИЕ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

- не сопровождается тепловым эффектом

$$\Delta H_{смеш}=0$$

- не сопровождается изменением объема

$$\Delta V_{смеш}=0$$

- изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов

$$\Delta S_{смеш}=\Delta S_{ид}$$

МОДЕЛИ НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

- предельно разбавленный раствор, в котором растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется
- регулярный раствор, в котором взаимодействие частиц приводит к изменению энтальпии и объема системы, в то время как изменение энтропии соответствует изменению при смешении идеальных газов

МОДЕЛИ НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

- атермальный раствор, в котором взаимодействие частиц приводит к изменению объема, к изменени энтропии, не отвечающему смешению идеальных газов, в то время как тепловой эффект смешения равен нулю
- ассоциированный раствор, в котором наряду с ван-дер-ваальсовыми межмолекулярными взаимодействиями имеются специфические, близкие по характеру к слабой химической связи

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ И НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

- 1. Давление пара летучего компонента (например, растворителя) над идеальным раствором пропорционально мольной доле этого компонента в растворе (закон Рауля)

  - *ЗАДАНИЕ. Запишите уравнение закона Рауля и рассчитайте давление пара растворителя над раствором, в котором мольная доля растворенного вещества равна 0,01, а давление пара чистого растворителя равно 6000 Па.*

1А. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

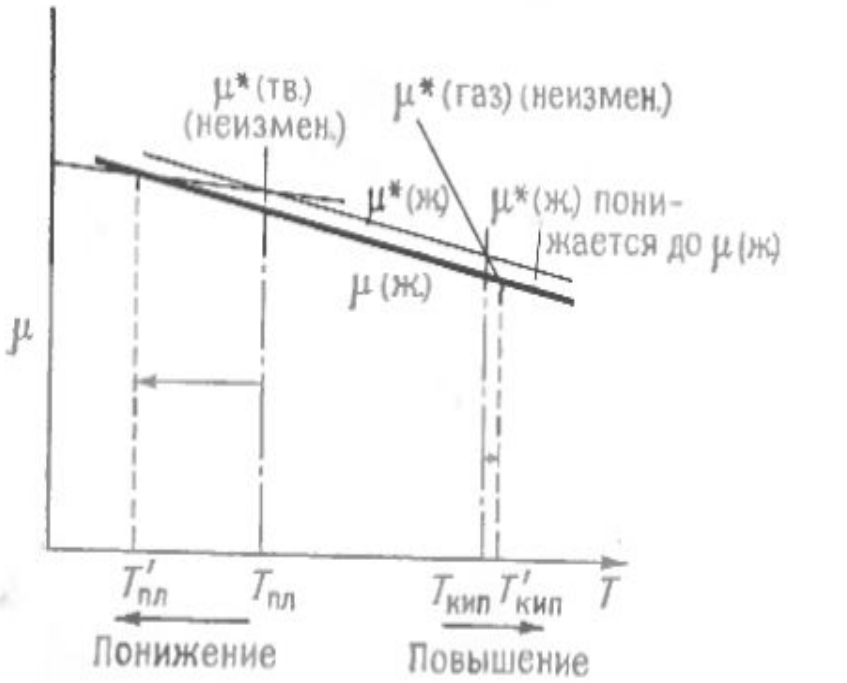
- Положительные: давление пара летучего компонента превышает рассчитанное по закону Рауля
  - *ВОПРОС: каким тепловым эффектом сопровождается образование неидеального раствора с положительными отклонениями от идеальности? Почему?*
- Отрицательные: давление пара летучего компонента ниже рассчитанного по закону Рауля
  - *ВОПРОС: каким тепловым эффектом сопровождается образование неидеального раствора с положительными отклонениями от идеальности? Почему?*

2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

- Растворимость двухатомных газов в металлах пропорциональна корню квадратному из их парциального давления (закон Сивертса)
  - *ЗАДАНИЕ: Выведите уравнение закона Сивертса.*
- Растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению (закон Генри)
  - *ЗАДАНИЕ: Объясните, как меняется растворимость газа в воде при повышении температуры*

3. ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ И ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРА

- Изменение химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества



3А. КРИОСКОПИЧЕСКИЙ И ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ

$$\Delta T(\text{замерзания}) = Km$$

- K – криоскопическая константа (зависит только от свойств растворителя)
- m – моляльность раствора

$$\Delta T(\text{кипения}) = Em$$

- E – эбулиоскопическая константа (зависит только от свойств растворителя)
- m – моляльность раствора

- *ВОПРОС: каково практическое значение этих эффектов? Приведите два-три примера.*

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

- При изменении активностей вещества, растворяющегося в двух контактирующих несмешивающихся фазах, их соотношение при равновесии должно оставаться постоянным (закон распределения Нернста)

  - *ЗАДАНИЕ. Запишите закон распределения для иода, растворяющегося в несмешивающихся воде и толуоле. Учтите, что растворимость иода в воде очень мала.*
  - *ВОПРОС: Каково практическое значение закона распределения? Приведите два-три примера.*