



# **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**:

$$c_i = \frac{n_i}{V_{p-ра}}$$

- *ВОПРОС: какова размерность молярности раствора?*



# СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

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

$$\frac{n_i}{m_{\text{р-ля}}}$$

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

$$\Delta H_{\text{смеш}} = 0$$

- не сопровождается изменением объема

$$\Delta V_{\text{смеш}} = 0$$

- изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{ид}}$$



# 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 изменению энтропии, не отвечающему смешению идеальных газов, в то время как тепловой эффект смешения равен нулю
- ассоциированный раствор, в котором наряду с вандер-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?*



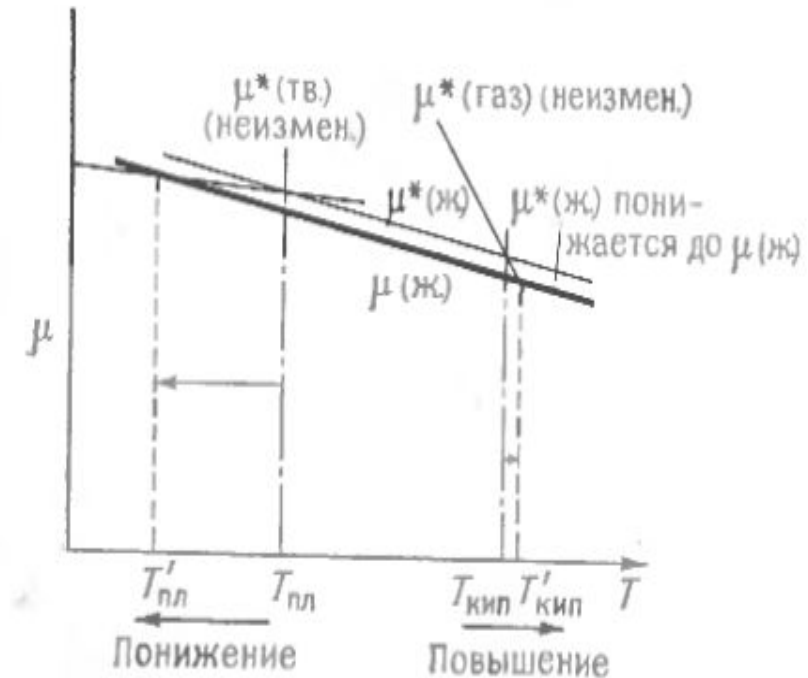
## 2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

- 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



# ЗА. КРИОСКОПИЧЕСКИЙ И ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ

$$\square \Delta T(\text{замерзания}) = K m$$

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

$$\square \Delta T(\text{кипения}) = E m$$

- E – эбулиоскопическая константа (зависит только от свойств растворителя)
- m – моляльность раствора
- *ВОПРОС: каково практическое значение этих эффектов? Приведите два-три примера.*



# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И 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.*

