

Курс лекций:

Физическая химия

ЛЕКЦИЯ 9

Трёхкомпонентные системы.

Закон распределения. Экстракция.

Свойства разбавленных

растворов неэлектролитов.

Эбулиоскопия. Криоскопия.

Осмоз.

8. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

8.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

ПРИ РАВНОВЕСИИ: $\mu_i' = \mu_i''$

$$\mu_i' = \mu_i'^{\circ} + RT \ln a_i'; \quad \mu_i'' = \mu_i''^{\circ} + RT \ln a_i''$$

$$\mu_i'^{\circ} + RT \ln a_i' = \mu_i''^{\circ} + RT \ln a_i''$$

$$\ln \frac{a_i'}{a_i''} = \frac{\mu_i''^{\circ} - \mu_i'^{\circ}}{RT}$$

ПРИ $T = \text{const}$, $\mu_i''^{\circ} - \mu_i'^{\circ} = \text{const}$

$$\ln \frac{a_i'}{a_i''} = \text{const}; \quad \frac{a_i'}{a_i''} = \text{const} = P$$

$$\boxed{\frac{a_i'}{a_i''} = P}$$

← ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

P - КОНСТАНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

$$\frac{C_i'}{C_i''} = P$$

$P = \text{const}$ ПРИ $T = \text{const}$

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

$$D = \frac{\sum C_i'}{\sum C_i''}$$

$D \neq \text{const}$ ПРИ $T = \text{const}$

2.2. ЭКСТРАКЦИЯ

ЭКСТРАКЦИЯ - ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ, ОСНОВАННЫЙ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЗАКОНА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ (ФАКТОР ИЗВЛЕЧЕНИЯ, ПРОЦЕНТ ЭКСТРАКЦИИ) R

$$R = \frac{n_{\text{орг}}}{n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}}} \cdot 100\% = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} \cdot 100\%$$

ДЛЯ ОДНОКРАТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ:

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\%$$

ДЛЯ МНОГОКРАТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ:

$$R = \left[1 - \frac{1}{\left(1 + D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} \right)^n} \right] \cdot 100\%$$

n - ЧИСЛО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКЦИЙ

9.СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ:

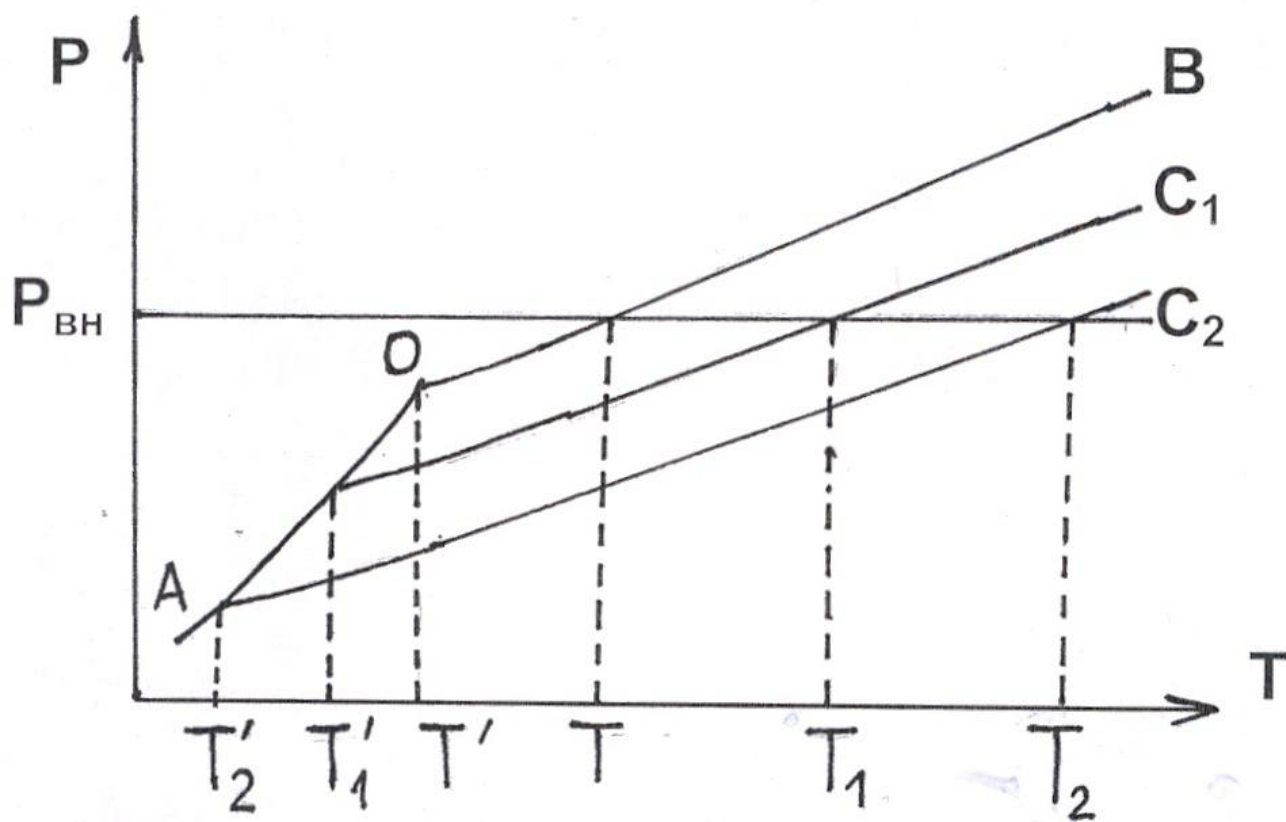
ПОВЫШЕНИЕ Т-РЫ КИПЕНИЯ Р-РА НЕЛЕТУЧЕГО В-ВА ПО СРАВНЕНИЮ С Т-РОЙ КИПЕНИЯ ЧИСТОГО РАСТВОРИТЕЛЯ;

ПОНИЖЕНИЕ Т-РЫ ЗАМЕРЗАНИЯ Р-РА НЕЛЕТУЧЕГО В-ВА ПО СРАВНЕНИЮ С Т-РОЙ ЗАМЕРЗАНИЯ ЧИСТОГО РАСТВОРИТЕЛЯ;

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ (ЯВЛЕНИЕ ОСМОСА);

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ПОНИЖЕНИЕ УПРУГОСТИ ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД Р-РОМ ПО СРАВНЕНИЮ С УПРУГОСТЬЮ ПАРА НАД ЧИСТЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

1) ПОВЫШЕНИЕ Т-РЫ КИПЕНИЯ Р-РА НЕЛЕТУЧЕГО
В-ВА ПО СРАВНЕНИЮ С Т-РОЙ КИПЕНИЯ ЧИСТОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ. ЭБУЛИОСКОПИЯ



РАСТВОРЫ КИПЯТ ПРИ БОЛЕЕ ВЫСОКОЙ Т-РЕ, ЧЕМ
ЧИСТЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ:

$$T_1 > T, \quad \Delta T_1 = T_1 - T$$

$$T_2 > T, \quad \Delta T_2 = T_2 - T$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m$$

E - ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ,

m - МОЛЯЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРА

ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ Р-РОВ НЕЛЕТУЧИХ В-В ПОВЫ-
ШЕНИЕ Т-РЫ КИПЕНИЯ Р-РА ПРОПОРЦИОНАЛЬНО ЕГО
МОЛЯЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ Р-РОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E m$$

i - ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ; $i > 1$.

ПРИ АССОЦИАЦИИ ЧАСТИЦ $i < 1$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT_{\text{ф.п.}}^2} P; \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}^2} P; \quad \Delta H_{\text{ф.п.}} = \lambda_{\text{исп}}$$

ДЛЯ КОНЕЧНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}^2} P; \quad \Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\lambda_{\text{исп}}} \cdot \frac{\Delta P}{P}; \quad \lambda_{\text{исп}} = I_{\text{исп}} M_1$$

$I_{\text{исп}}$ - УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ Р-ЛЯ,

M_1 - МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА Р-ЛЯ

В СООТВЕТСТВИИ С ЗАКОНОМ РАУЛЯ: $\Delta P/P = N_2$

N_2 - МОЛЬНАЯ ДОЛЯ РАСТВОРЁННОГО В-ВА.

$$\frac{\Delta P}{P} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = n_2 \frac{M_1}{G}$$

n_1, n_2 - ЧИСЛО МОЛЕЙ Р-ЛЯ И РАСТВОРЁННОГО В-ВА,

G - МАССА РАСТВОРИТЕЛЯ, Г.

$$m_2 = \frac{1000 n_2}{G}, \quad n_2 = m_2 \frac{G}{1000}$$

$$\frac{\Delta P}{P} = m_2 \frac{G}{1000} \cdot \frac{M_1}{G} = \frac{m_2 M_1}{1000 n_2}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\lambda_{\text{исп}}} \cdot \frac{m_2 M_1}{1000} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{I_{\text{исп}} M_1} \cdot \frac{m_2 M_1}{1000} = \frac{\overbrace{RT_{\text{кип}}^2}^E}{1000 I_{\text{исп}}} m_2$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m_2 \quad m_2 = m \quad \Delta T_{\text{кип}} = E m$$

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{1000 I_{\text{исп}}} \leftarrow \text{ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ}$$

ЕСЛИ $m = 1$, ТО $\Delta T_{\text{кип}} = E$

E - ПОВЫШЕНИЕ Т-РЫ КИПЕНИЯ Р-РА, МОЛЯЛЬНОСТЬ КОТОРОГО РАВНА ЕДИНИЦЕ,

E ЗАВИСИТ ОТ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ, НО НЕ ЗАВИСИТ ОТ СВОЙСТВ И ПРИРОДЫ РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА.

ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛ. МАССЫ

РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m_2 ; \quad m_2 = 1000 n_2 / G ; \quad n_2 = g / M_2$$

$$m_2 = \frac{1000 g}{G M_2} ; \quad \Delta T_{\text{кип}} = \frac{1000 g E}{G M_2}$$

$$M_2 = \frac{1000 g E}{G \Delta T_{\text{кип}}}$$

2) ПОНИЖЕНИЕ Т-РЫ ЗАМЕРЗАНИЯ Р-РА НЕЛЕТУЧЕГО В-ВА ПО СРАВНЕНИЮ С Т-РОЙ ЗАМЕРЗАНИЯ ЧИСТОГО РАСТВОРИТЕЛЯ. КРИОСКОПИЯ

T' - Т-РА ЗАМЕРЗАНИЯ ЧИСТОГО Р-ЛЯ,

T_1', T_2' - Т-РЫ ЗАМЕРЗАНИЯ Р-РОВ C_1, C_2 .

$$T_1' < T', \quad \Delta T_1 = T' - T_1'$$

$$T_2' < T', \quad \Delta T_2 = T' - T_2'$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m$$

K - КРИОСКОПИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ,

m - МОЛЯЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРА.

ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ Р-РОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K m$$

i - ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ; $i > 1$

ДЛЯ СЛУЧАЕВ АССОЦИИИ: $i < 1$

МОЖНО ПОКАЗАТЬ:

$$K = \frac{RT_{\text{зам}}^2}{1000 I_{\text{пл}}}$$

$I_{\text{пл}}$ - УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ЧИСТОГО Р-ЛЯ

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m$$

ЕСЛИ $m = 1$, ТО $\Delta T_{\text{зам}} = K$

K - Понижение T -ры замерзания р-ра, моляльность которого равна единице.

K зависит от свойств р-ля, но НЕ ЗАВИСИТ от свойств и природы растворённого вещества.

КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛ. МАССЫ

РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m_2$$

МОЖНО ПОКАЗАТЬ:

$$M_2 = \frac{1000 \text{ g } K}{G \Delta T_{\text{зам}}}$$

M_2 - МОЛ. МАССА РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА

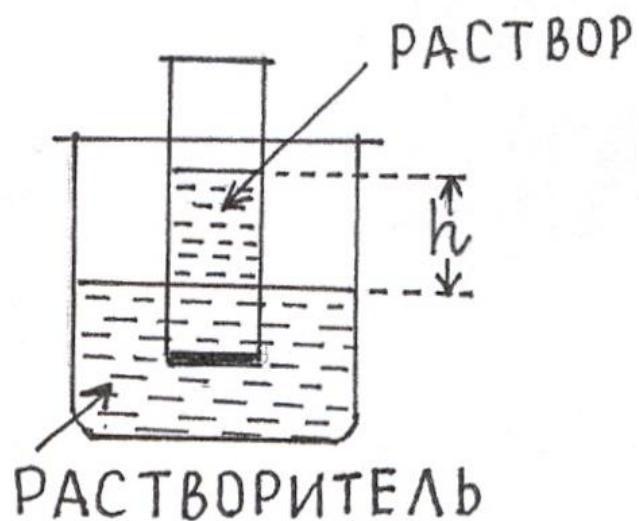
СРАВНИМ ВЕЛИЧИНЫ K И E :

<u>РАСТВОРИТЕЛЬ</u>	E	K
ВОДА	$0,52^\circ$	$1,85^\circ$
БЕНЗОЛ	$2,57^\circ$	$5,07^\circ$
КАМФОРА	$6,09^\circ$	40°

ПОСКОЛЬКУ $E < K$, ТО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛ.
МАССЫ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНА КРИОСКОПИЯ, А НЕ
ЭБУЛИОСКОПИЯ

3) ОСМОС

ОСМОС - СПОСОБНОСТЬ Р-ЛЯ САМОПРОИЗВОЛЬНО ПЕРЕХОДИТЬ ЧЕРЕЗ ПОЛУПРОНИЦАЕМУЮ ПЕРЕГОРОДКУ



УРАВНЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА:

$$\pi = CRT$$

$$C = n_2 / V, \quad \pi = n_2 RT / V$$

$$\pi V = n_2 RT$$

π - ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ,
 n_2 - КОЛ-ВО МОЛЕЙ РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА,
 V - ОБЪЁМ РАСТВОРА

УР-НИЕ ВАНТ-ГОФФА ДЛЯ ДИССОЦИИРУЮЩИХ В-В:

$$\pi = i C R T$$

i - ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

ОСМОТИЧ. ДАВЛЕНИЕ: $\pi V = n_2 R T$

ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ: $P V = n R T$

ОСМОТИЧ. ДАВЛЕНИЕ - ДАВЛЕНИЕ РАЗБ. ИДЕАЛЬНОГО Р-РА, РАВНОЕ ТОМУ ДАВЛЕНИЮ, К-РОЕ ОКАЗЫВАЛО БЫ РАСТВОРЁННОЕ В-ВО НА СТЕНКИ СОСУДА, ЕСЛИ БЫ ОНО В ВИДЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПРИ ТОЙ ЖЕ Т-РЕ ЗАНИМАЛО ОБЪЁМ, РАВНЫЙ ОБЪЁМУ Р-РА (ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛ. МАССЫ РАСТВОРЁННОГО В-ВА НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЯ ОСМОТИЧ. ДАВЛЕНИЯ

ОСМОМЕТРИЯ

$$\pi = n_2 R T / V; \quad n_2 = g / M_2; \quad \pi = g R T / M_2 V$$

$$M_2 = \frac{g R T}{\pi V}$$

ПРИМЕРЫ:

РАСТВОР

	π , Па
6% ВОДН. Р-Р САХАРА	$6,06 \cdot 10^4$ (0,6 атм)
МОРСКАЯ ВОДА	$\sim 2,83 \cdot 10^6$ (28 атм)
ОЗЁРНЫЕ РАССОЛЫ	$> 2,02 \cdot 10^7$ (200 атм)
ВНУТРИКЛЕТОЧНЫЙ СОК	$\sim 4 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$ (4 - 20 атм)

4) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛ. МАССЫ РАСТВОРЁННОГО В-ВА ПО ОТНОСИТЕЛЬНОМУ УМЕНЬШЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД РАСТВОРОМ

ПО ЗАКОНУ РАУЛЯ:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{P - P_1}{P} = N_2$$

ПОСКОЛЬКУ $n_2 \ll n_1$, ТО

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g M_1}{G M_2}; \quad \frac{\Delta P}{P} = \frac{g M_1}{G M_2}$$

g - МАССА РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА,
 G - МАССА РАСТВОРИТЕЛЯ

$$M_2 = \frac{g M_1}{G \Delta P} P$$

5) ИЗМЕРЕНИЕ КОЛЛИГАТИВНЫХ СВОЙСТВ РАЗБ. Р-РОВ НЕЛЕТУЧИХ В-В ПОЗВОЛЯЕТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЯТЬ ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФ-Т