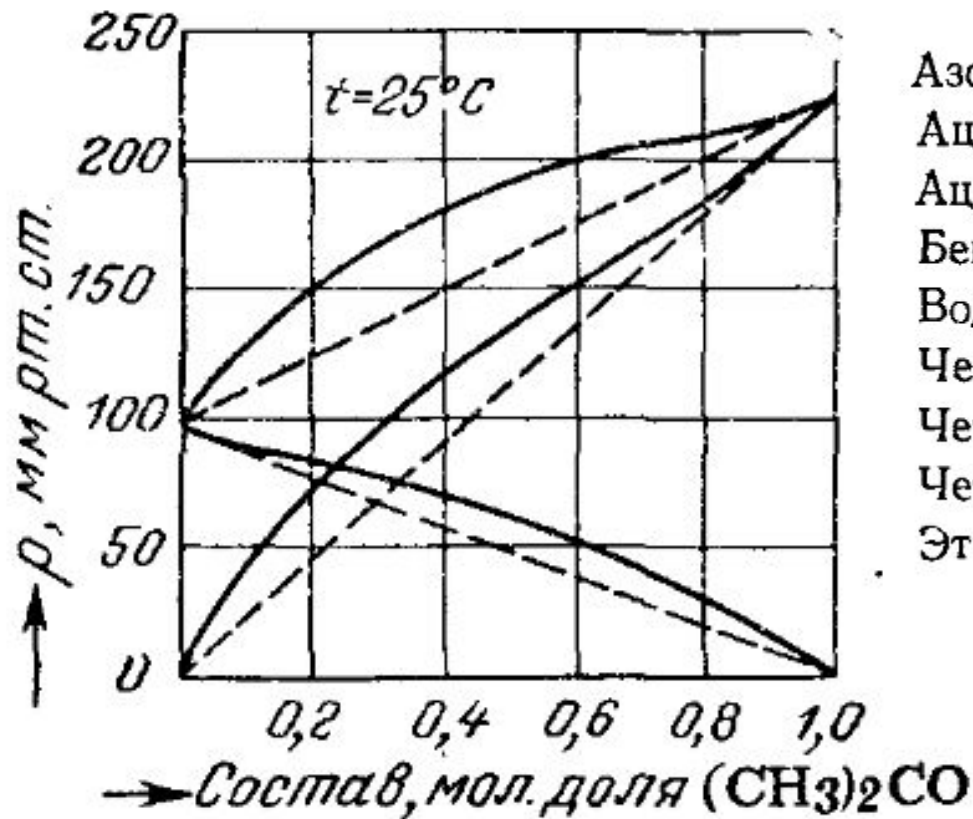


Неидеальные растворы

Положительные отклонения от закона Рауля – парциальные давления компонентов и общее **давление пара выше**, чем по закону Рауля. Энергия однородных взаимодействий больше, чем разнородных. $\Delta H_{смеш} > 0$

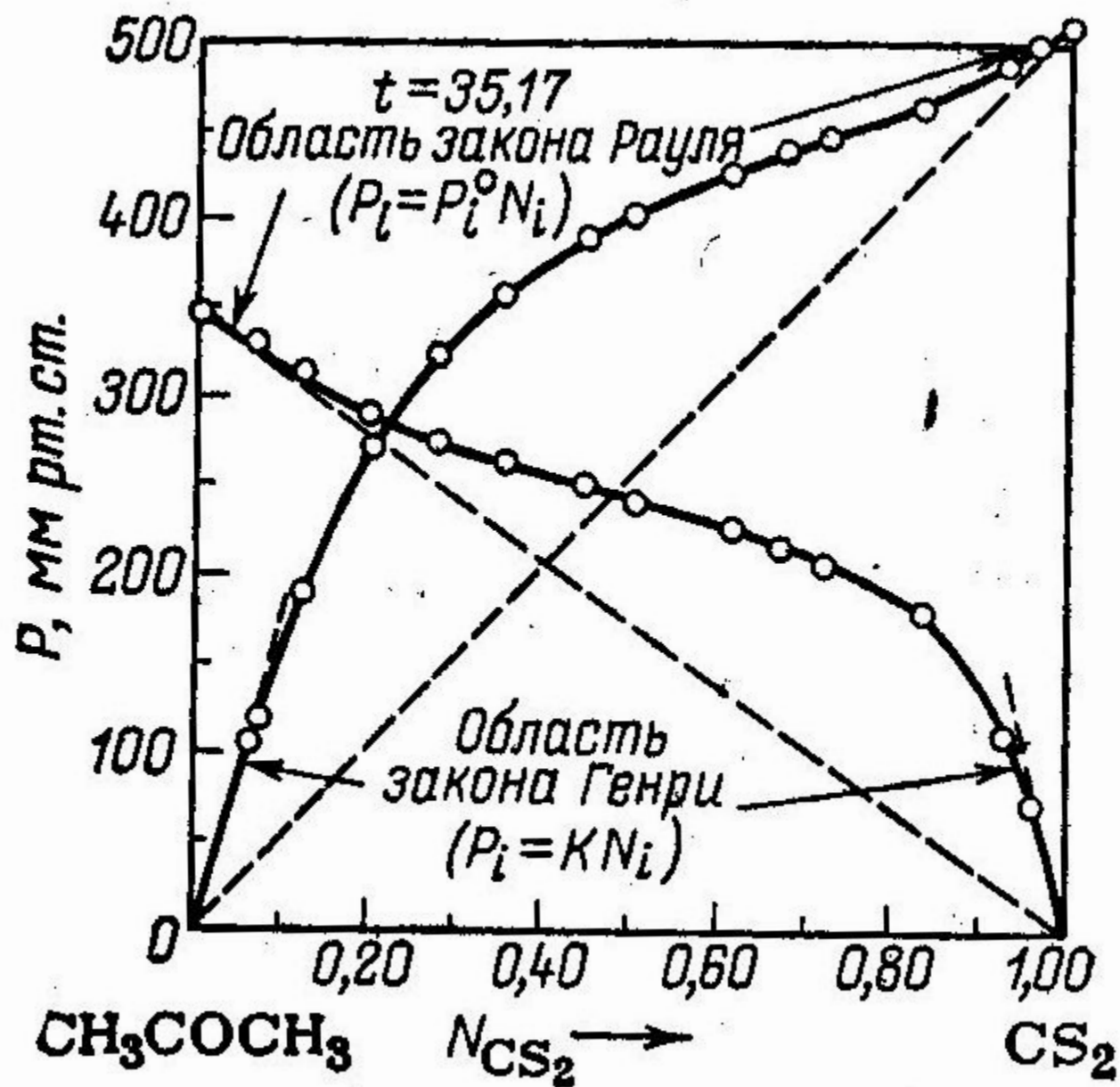
Отрицательные отклонения от закона Рауля – парциальные давления компонентов и общее **давление пара ниже**, чем по закону Рауля. Энергия однородных взаимодействий меньше, чем разнородных. $\Delta H_{смеш} < 0$

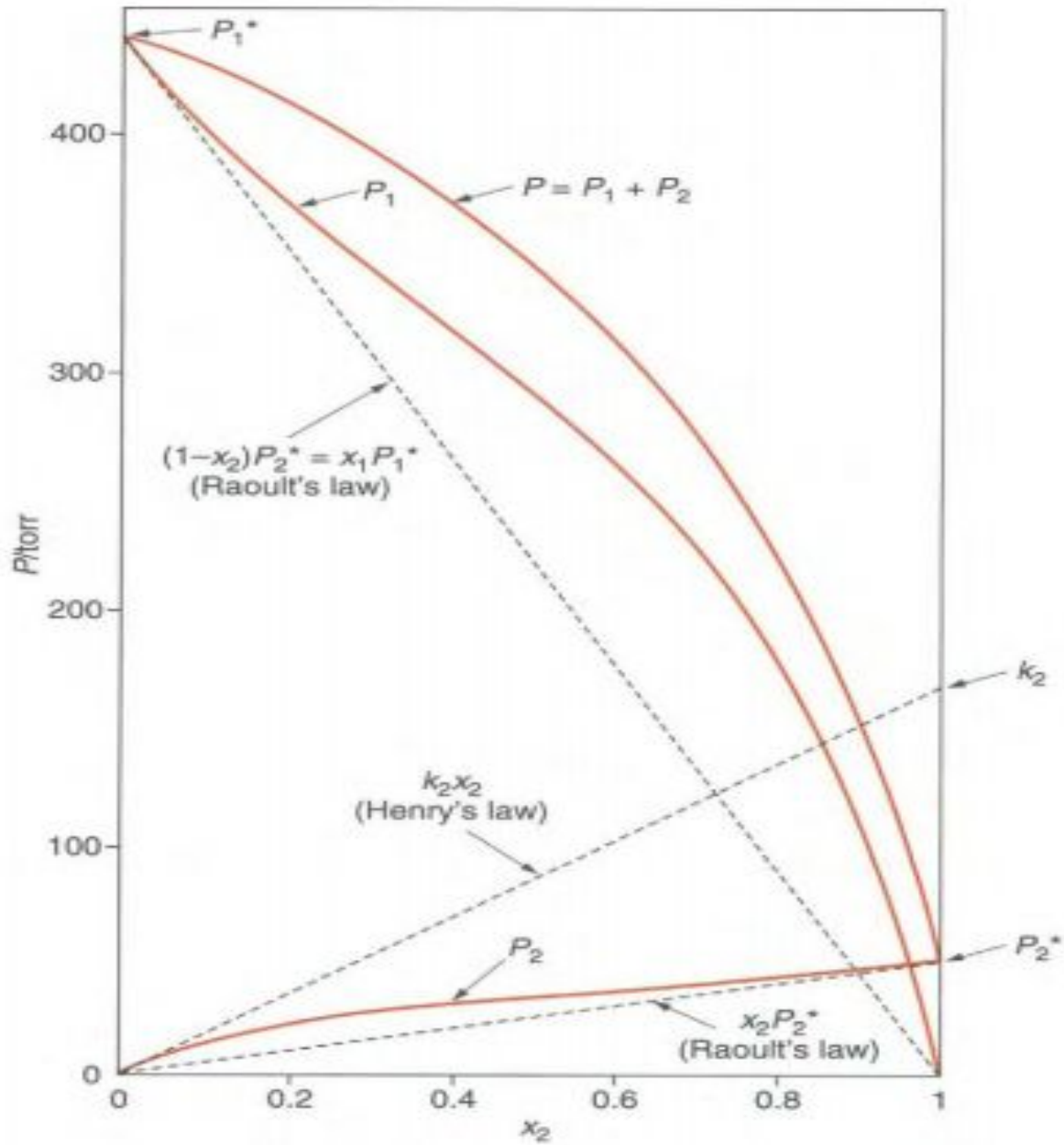
Примеры систем с положительными отклонениями



- Азот — кислород
- Ацетон — сероуглерод
- Ацетон — этиловый спирт
- Бензол — ацетон
- Вода — метиловый спирт
- Четыреххлористый углерод — бензол
- Четыреххлористый углерод — толуол
- Четыреххлористый углерод — хлороформ
- Этиловый спирт — этиловый эфир

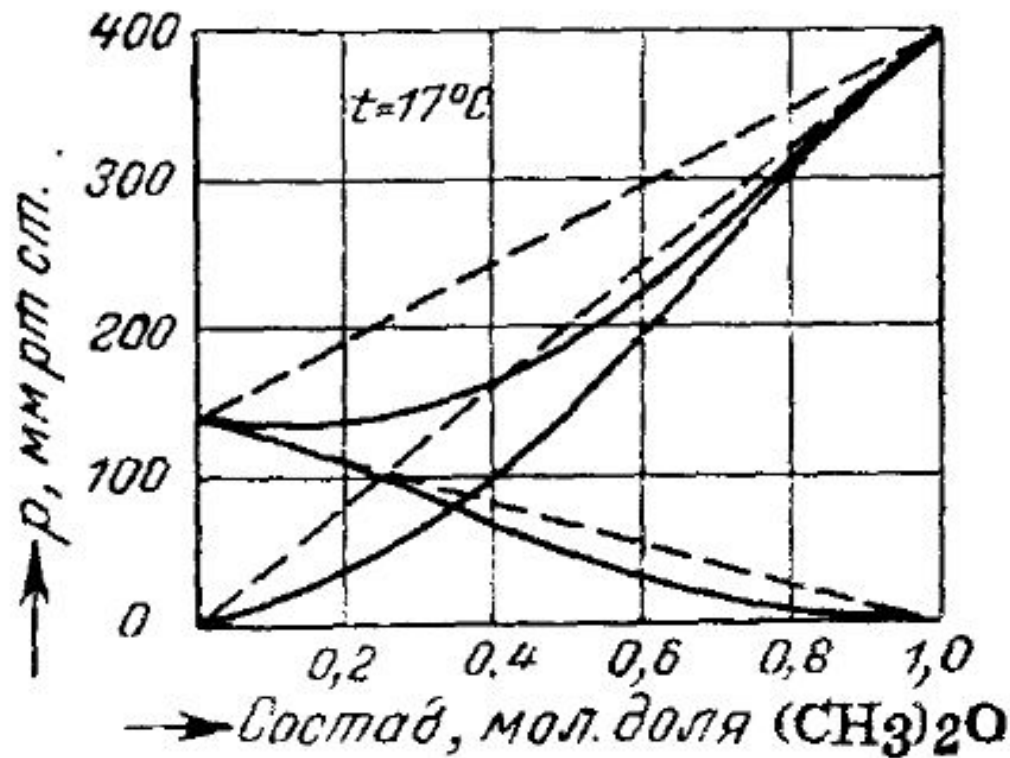
Бензол - ацетон





Диэтиловый эфир - этанол

Примеры систем с отрицательными отклонениями



Хлороформ — этиловый эфир

Вода — азотная кислота

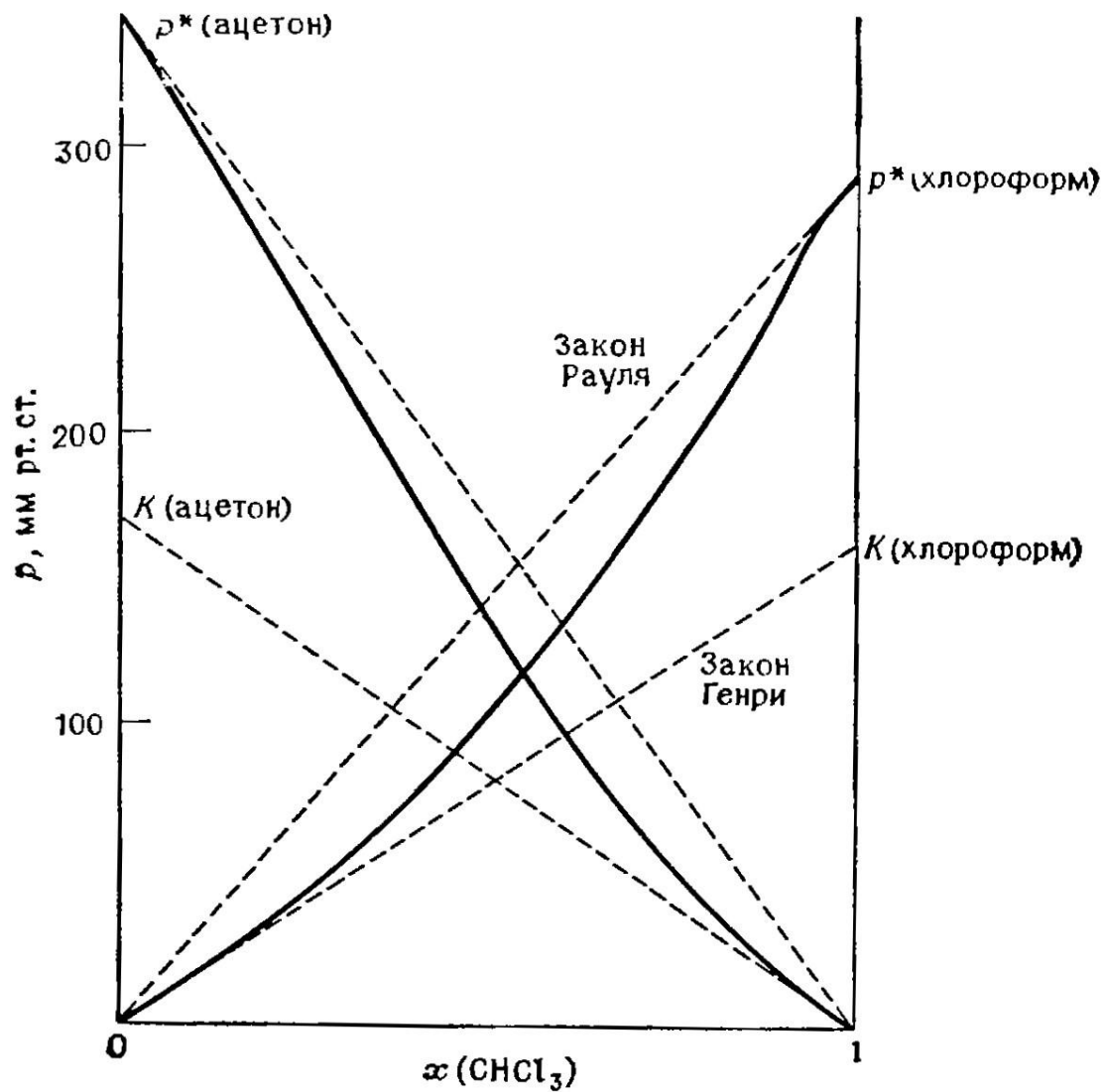
Вода — хлористый водород

Уксусная кислота — пиридин

Хлороформ — ацетон

Хлороформ — бензол

Хлороформ — этиловый эфир



Парциальные давления компонентов над жидким раствором ацетон - хлороформ

АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

$$\mu_i = \mu_i^\boxtimes + RT \ln x_i \quad \mu_i \equiv \mu_i^\boxtimes + RT \ln a_i$$

$$\mu_i^{газ} = \mu_i^\boxtimes + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\boxtimes}$$

$$a_i = p_i / p_i^\circ$$

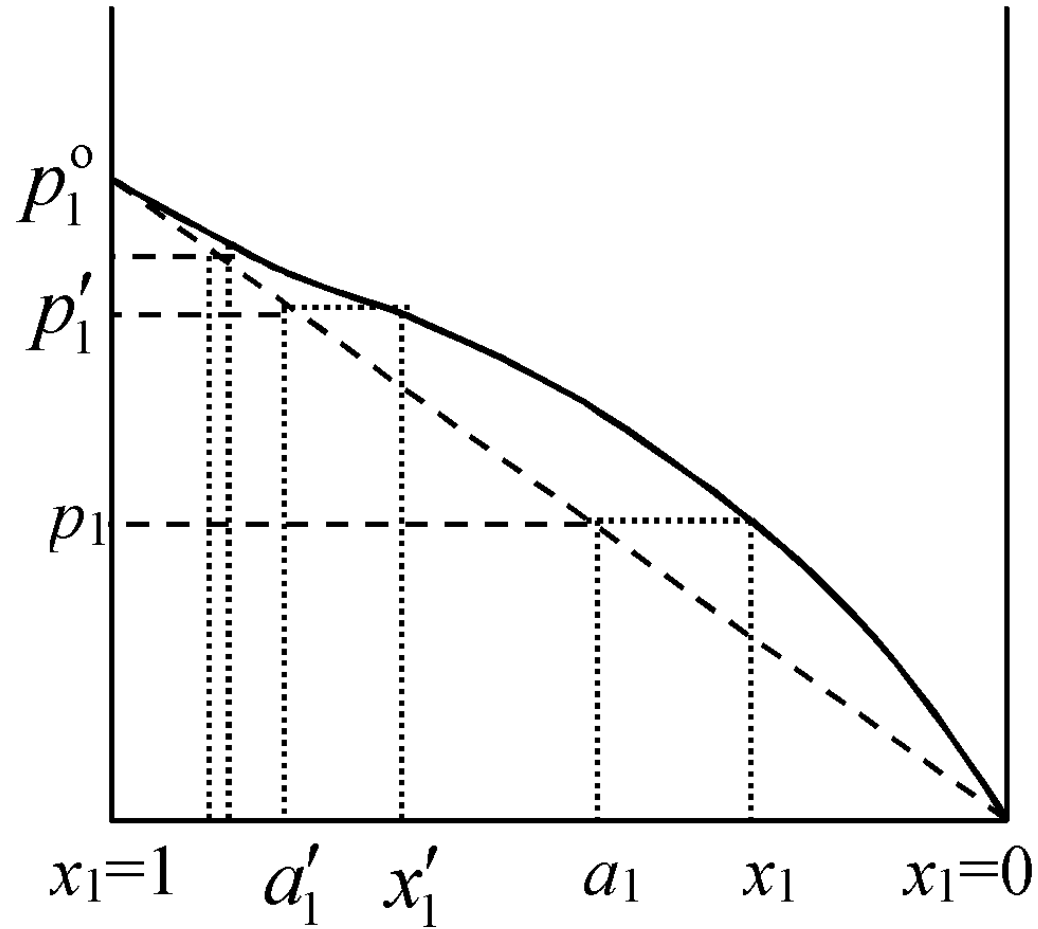
$$a_i = f_i / f_i^\circ$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^\circ x_i}$$

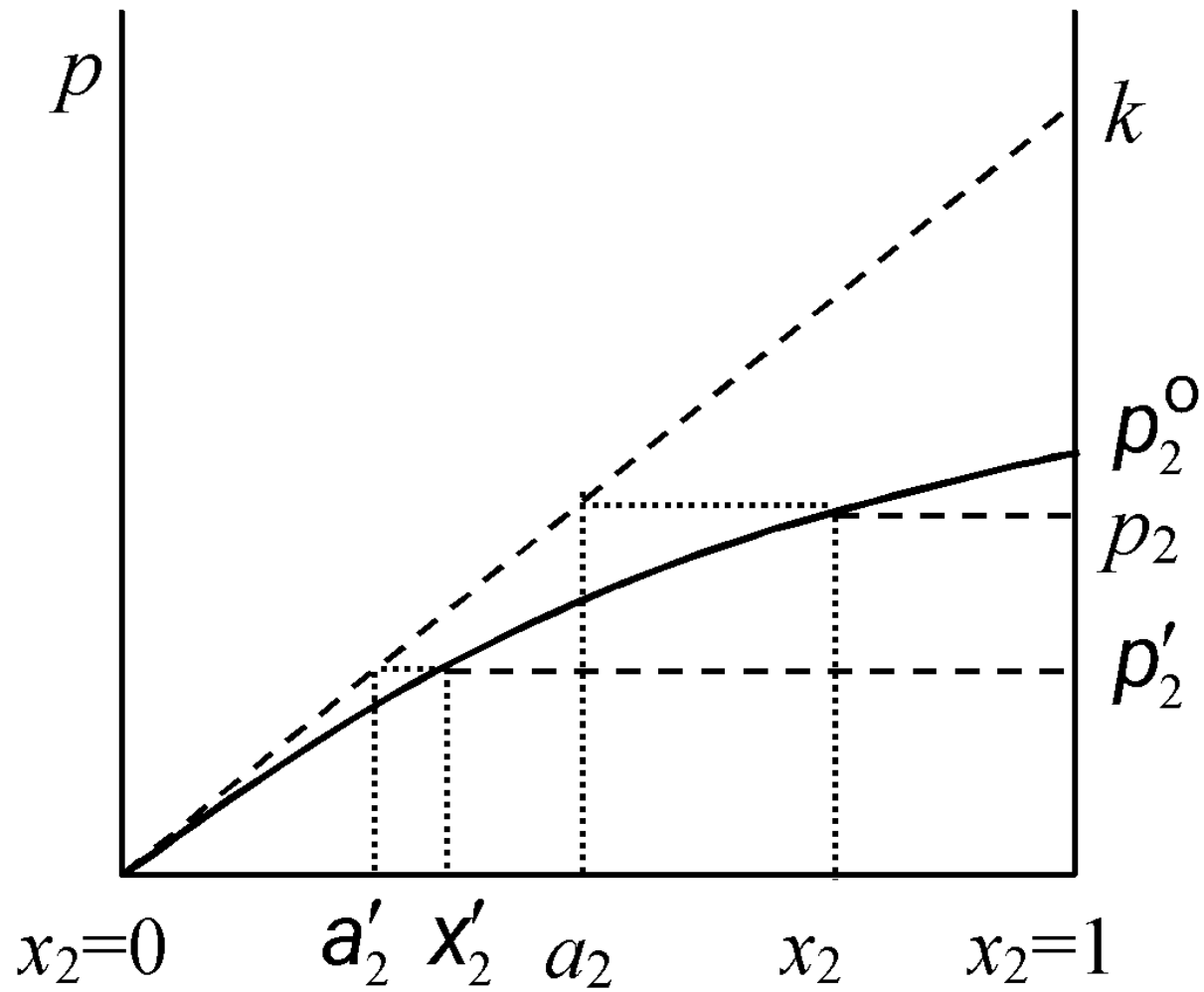
Стандартизация активности

$$a_i^\circ = 1; \quad \gamma_i^\circ = 1$$

Стандартизация по закону Рауля



Стандартизация по закону Генри



Растворимость газов в жидкостях

$$x = kp_2 \qquad x = f_2 / f_2^0 = p_2 / f_2^0 = 1 / f_2^0$$

$$\mu_2^{\text{нас.р-р}} = \mu_2^{\text{газ}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{нас.р-р}}}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{нас.р-р}}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{газ}}}{\partial T} \right)_{p,x} dT$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p,T} = - \bar{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{нас.р-р}}}{\partial x} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_{p,\text{нас.р-р}} = \bar{S}_2^{\text{нас.р-р}} - \bar{S}_2^{\text{газ}}$$

$$\mu_2^{\text{нас.р-р}} = \mu_2^{\boxtimes} + RT \ln a_2^{\text{нас.р-р}}$$

$$\mu_2^{\text{нас.р-р}} = \mu_2^{\boxtimes} + RT \ln x^{\text{нас.р-р}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{нас.р-р}}}{\partial x} \right)_{p,T} = RT \left(\frac{\partial \ln x}{\partial x} \right)_{p,T} = RT \left(\frac{\partial x}{x \partial x} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x}$$

$$\bar{S}_2^{\text{нас.р-р}} - \bar{S}_2^{\text{газ}} = \frac{\bar{H}_2}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_{p, \text{нас. p-p}} = \frac{\bar{H}_2}{RT^2}$$

$$\ln x^{\text{нас. p-p}} = -\frac{\bar{H}_2}{RT} + \text{const}$$

$$\ln \frac{x^{(2)}}{x^{(1)}} = \frac{\bar{H}_2(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Равновесие жидкость – пар в бинарных системах

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0(1 - x) + p_2^0 x$$

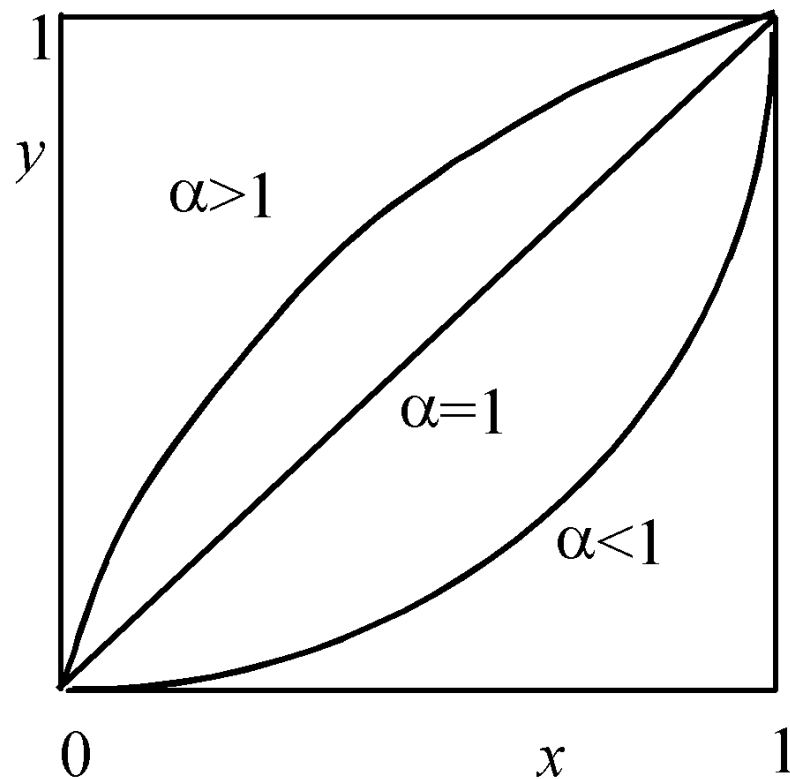
$$y = p_2/P = p_2^0 x/P; \quad y_1 = (1 - y) = p_1^0(1 - x)/P$$

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{p_2^0 x / P}{p_1^0(1 - x) / P} = \frac{\alpha x}{1 - x}$$

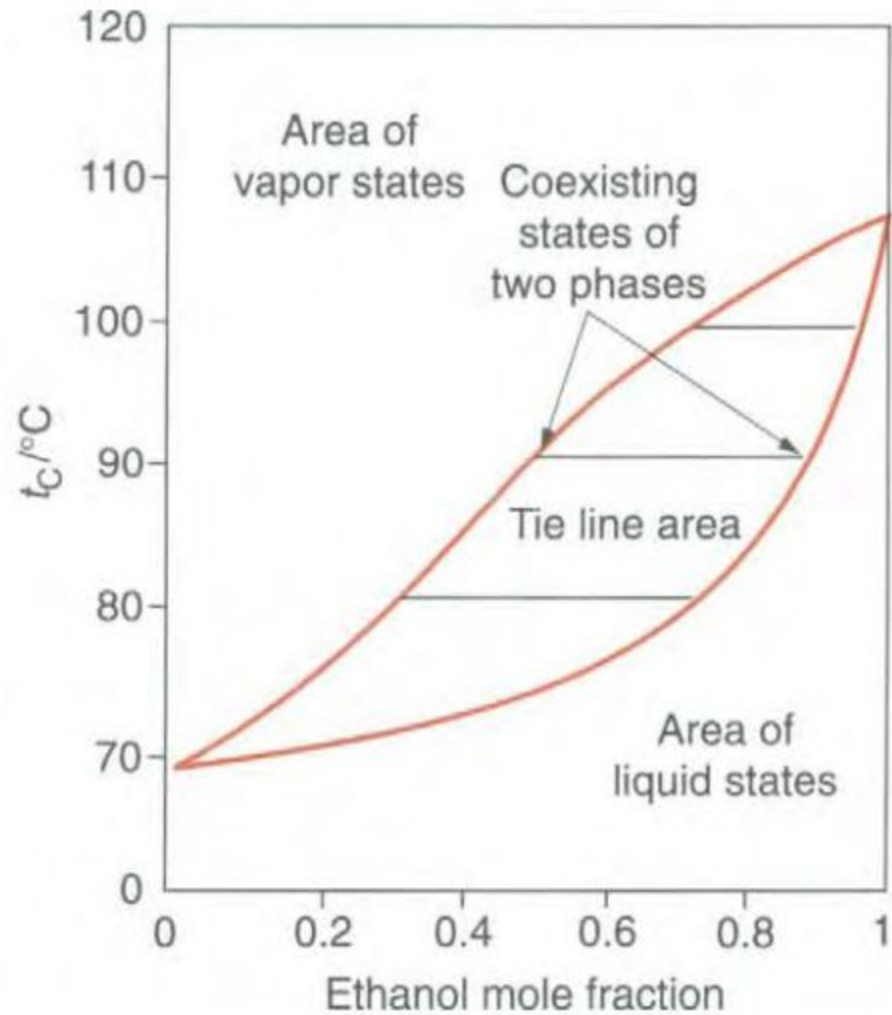
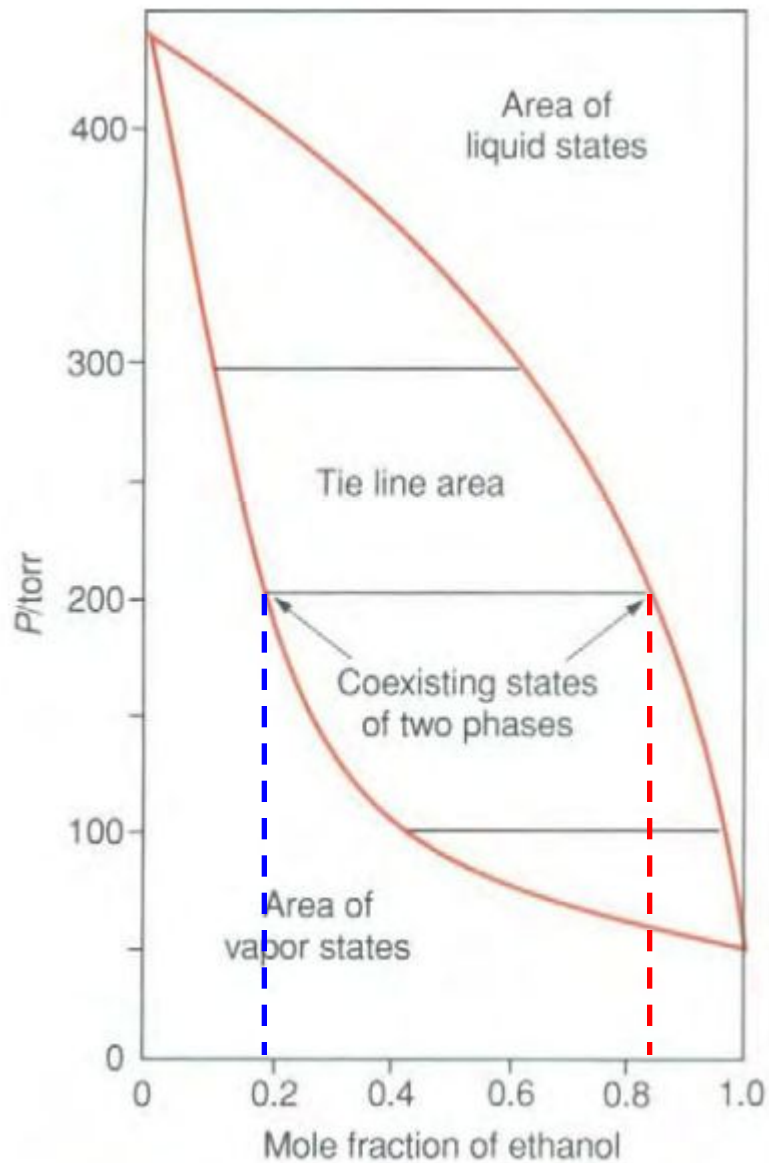
$$\alpha = p_2^0 / p_1^0$$

$$\alpha = 1 \quad y = x; \quad \alpha > 1 \quad y > x; \quad \alpha < 1 \quad y < x;$$

первый закон Коновалова

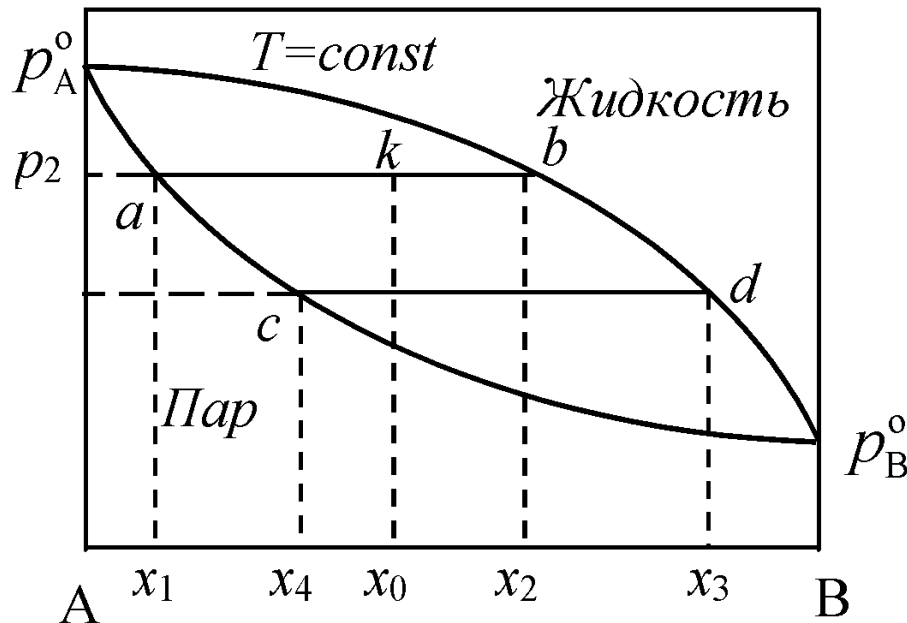


Зависимость состава пара от состава
жидкости при разных значениях α



Диэтиловый эфир – этанол

Правило рычага (правило химических моментов)



k - **фигуративная точка**
СИСТЕМЫ

$a - b, c - d$ - **фигуративные**
ТОЧКИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ
ФАЗ

ab, cd - **НОДЫ**

n - общее количество компонентов А и В
(или m - общая масса) в системе

x_0 (ω_0) - мольная (массовая) доля В в исходной
системе

$$n^I + n^{II} = n \quad (m^I + m^{II} = m)$$

$$x_1 n^{\text{I}} + x_2 n^{\text{II}} = x_1 n^{\text{I}} + x_2 (n - n^{\text{I}}) = x_0 n$$

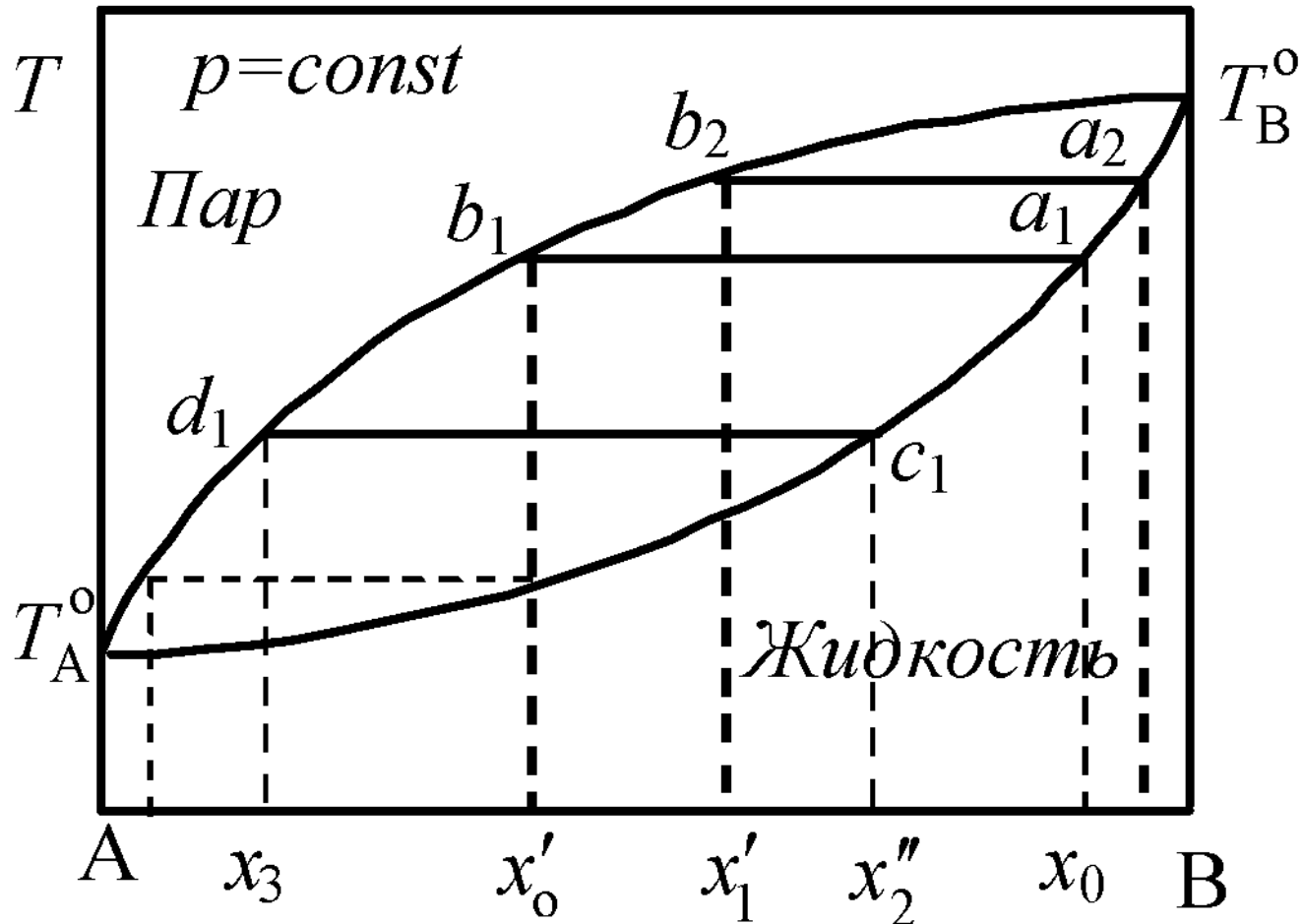
$$\omega_1 m^{\text{I}} + \omega_2 m^{\text{II}} = \omega_1 m^{\text{I}} + \omega_2 (m - m^{\text{I}}) = \omega_0 m.$$

$$\frac{n^{\text{I}}}{n^{\text{II}}} = \frac{n^{\text{I}}}{n - n^{\text{I}}} = \frac{x_0 - x_2}{x_1 - x_0} = \frac{kb}{ak}$$

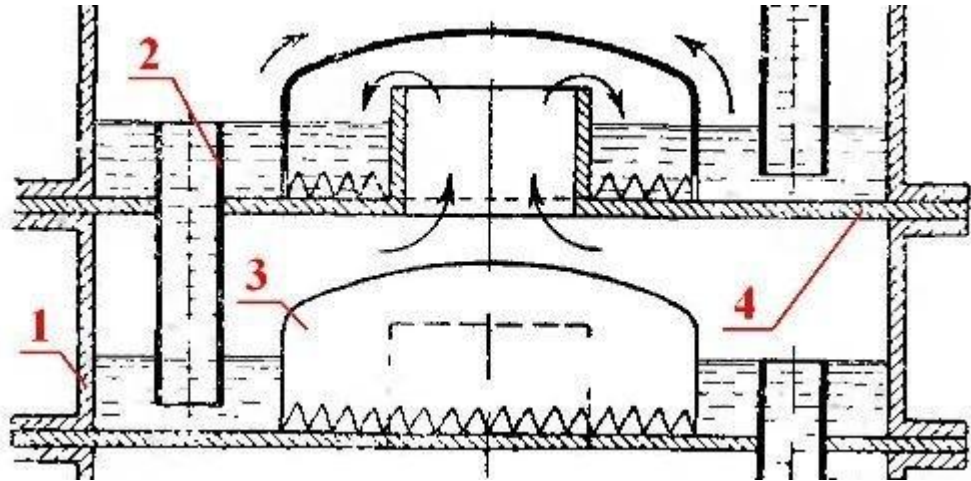
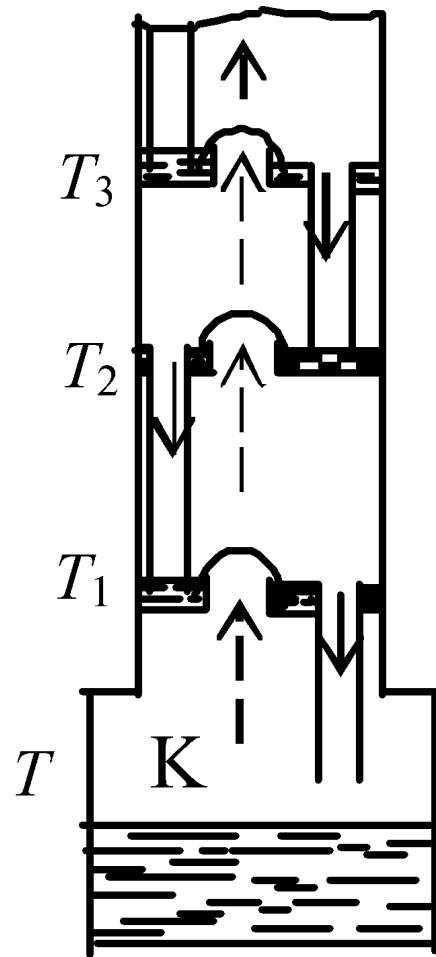
$$\frac{m^{\text{I}}}{m^{\text{II}}} = \frac{m^{\text{I}}}{m - m^{\text{I}}} = \frac{\omega_0 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_0} = \frac{kb}{ak}$$

Разделение компонентов раствора

Фракционная перегонка



Ректификация

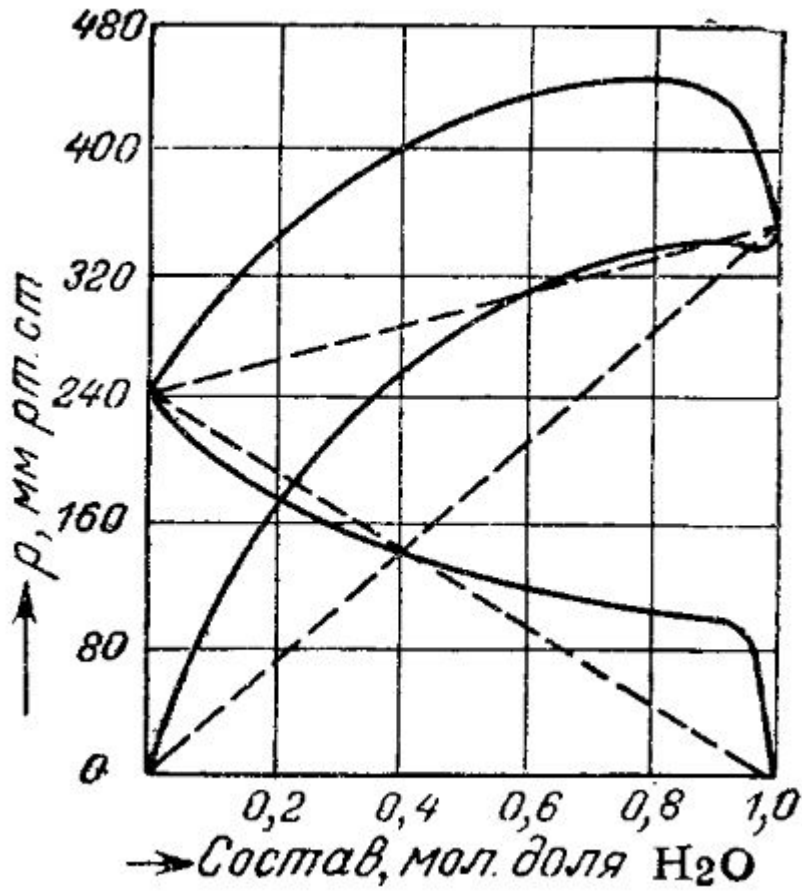


Упрощенная схема колпачковой
ректификационной колонны:

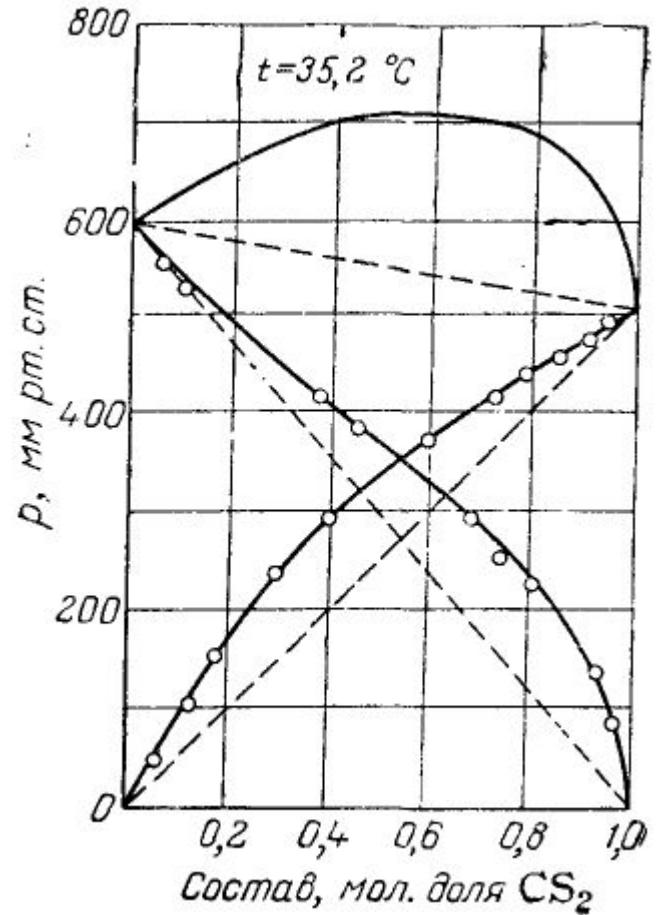
1 – корпус; 2 – переливное устройство;
3 – колпачок (для простоты показан один,
на практике их несколько десятков на
тарелку); 4 – основание тарелки.



Азеотропные растворы



Пиридин - вода



Метилаль - сероуглерод

Второй закон Коновалова

$$(1 - x) d \ln p_1 = -x d \ln p_2$$

$$(1 - x) \frac{dp_1}{p_1} = -x \frac{dp_2}{p_2}$$

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2$$

$$p_2 = yP ; \quad p_1 = (1 - y)P$$

$$dp_1 = -\frac{x(1-y)}{(1-x)y} dp_2$$

$$dP = dp_1 + dp_2$$

$$dP = \left[1 - \frac{x(1-y)}{(1-x)y} \right] dp_2 = \frac{y-x}{(1-x)y} dp_2$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx}$$

$$(dP/dx)_{\text{ex}} = 0,$$

$$x_{\text{ex}} = y_{\text{ex}}$$

I закон:

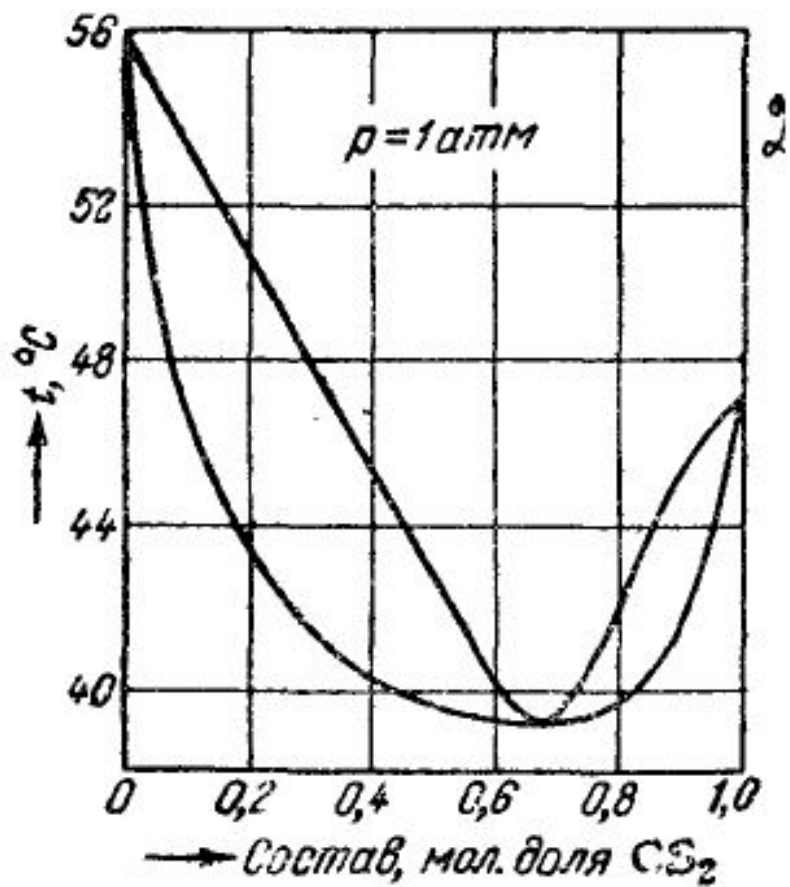
$$dP/dx > 0;$$

$$dp_2/dx > 0;$$

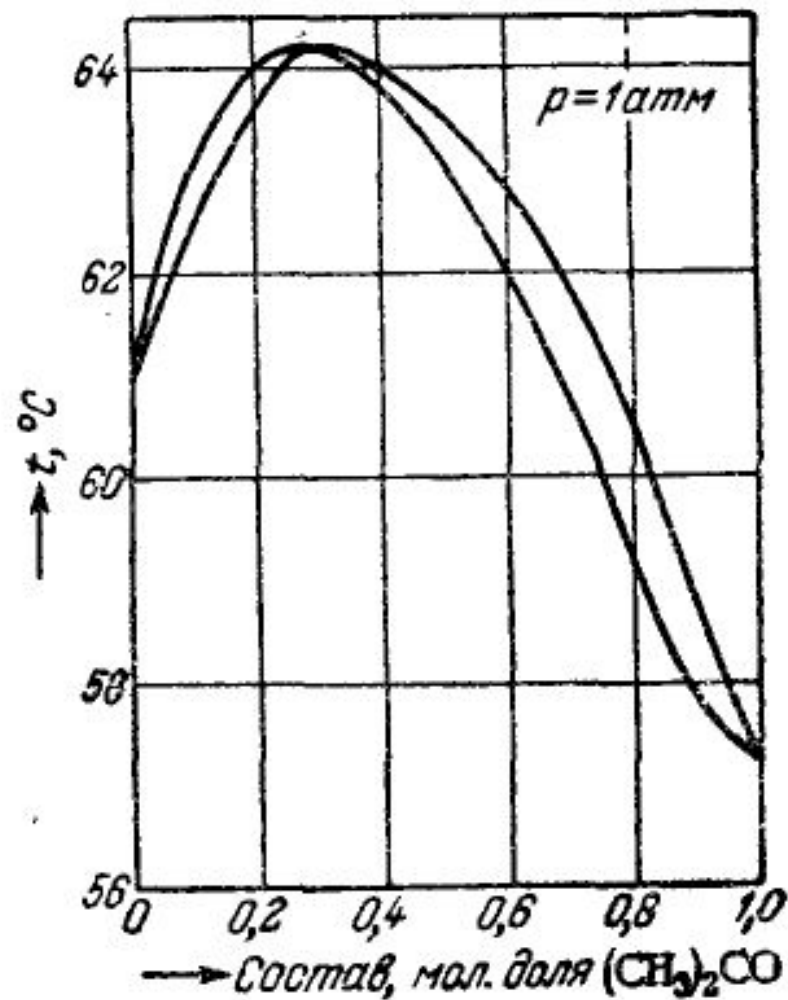
$$y > x$$

Азеотропные (нераздельно-кипящие) растворы

Компоненты		Точки кипения			Состав азеотропа на вес. % В
А	В	А	В	азеотропа	
Минимум температур кипения					
H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	100	78,30	78,15	95,57
H ₂ O	n-C ₃ H ₇ OH	100	97,19	87,72	71,69
(CH ₃) ₂ CO	CS ₂	56,25	46,25	39,25	67
CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	61,2	78,2	59,3	6,8
Максимум температур кипения					
H ₂ O	HCl	100	-85	110	20,3
H ₂ O	HJ	100	-34	127	57
H ₂ O	HNO ₃	100	86	120,5	68
H ₂ O	HCl	100	110	203	71,6

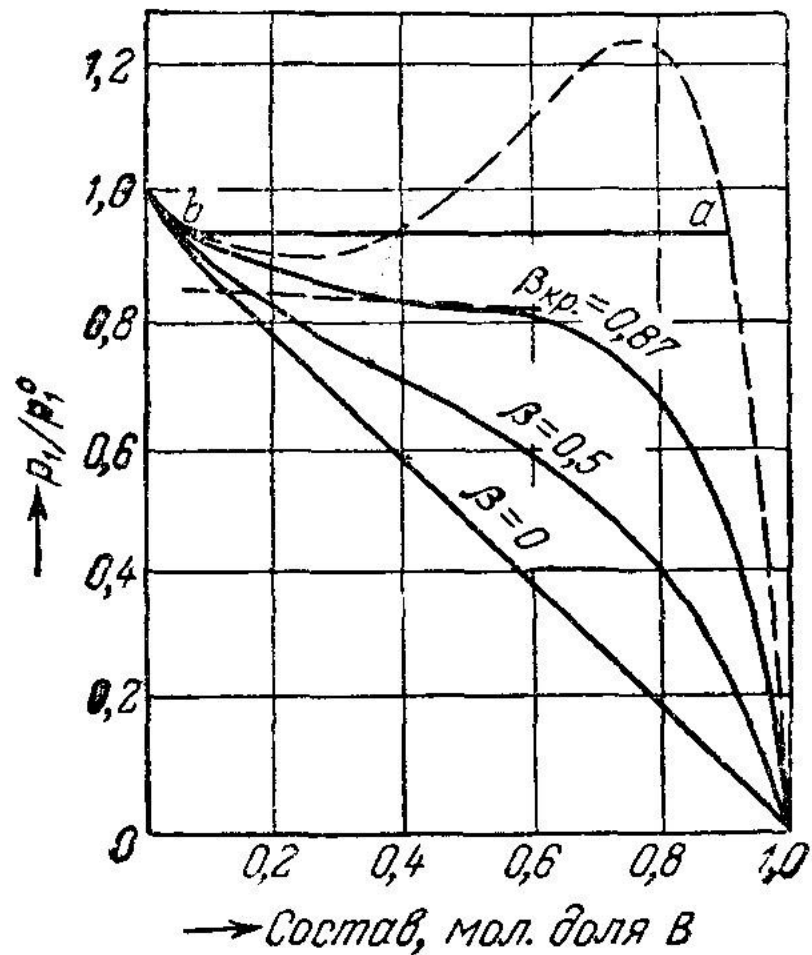


Метилаль - сероуглерод

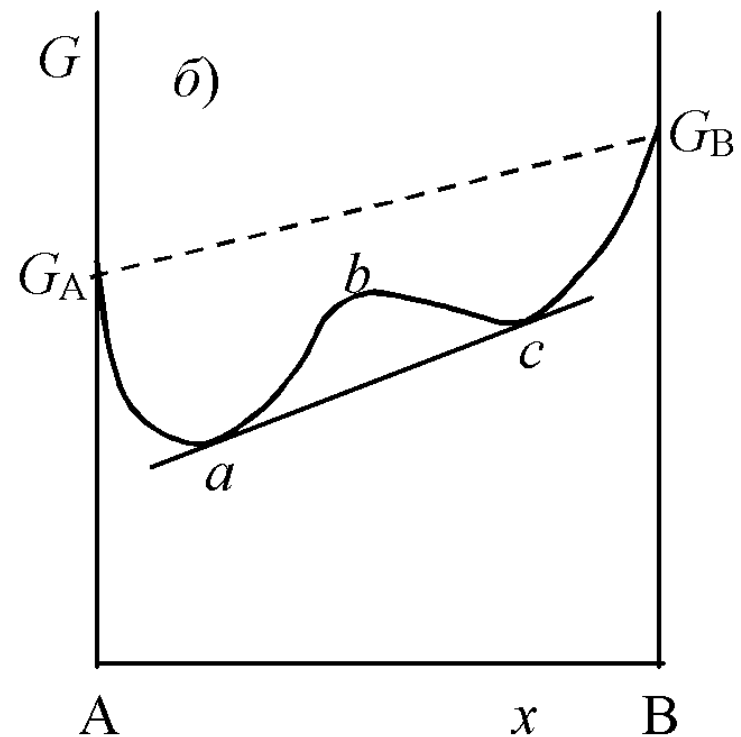
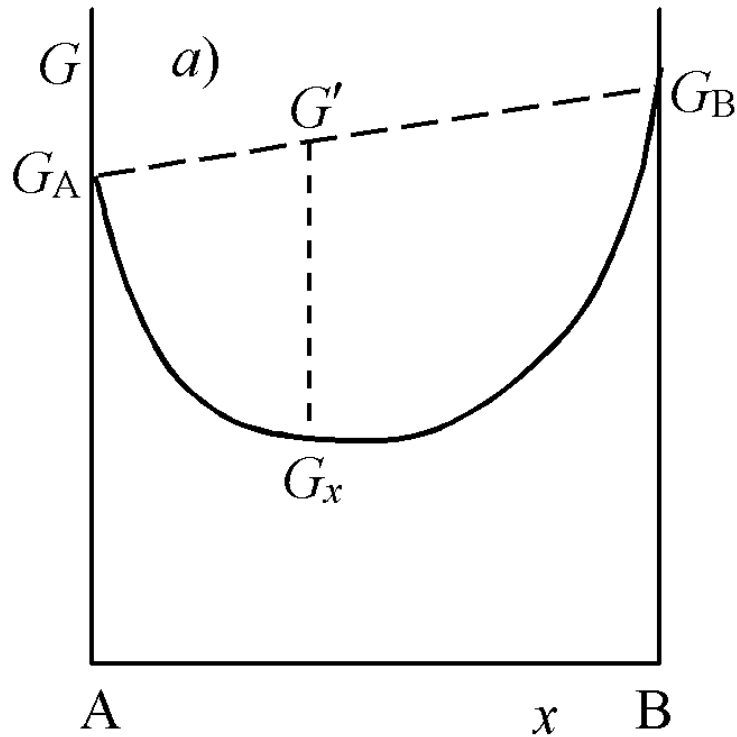


Хлороформ – ацетон

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей

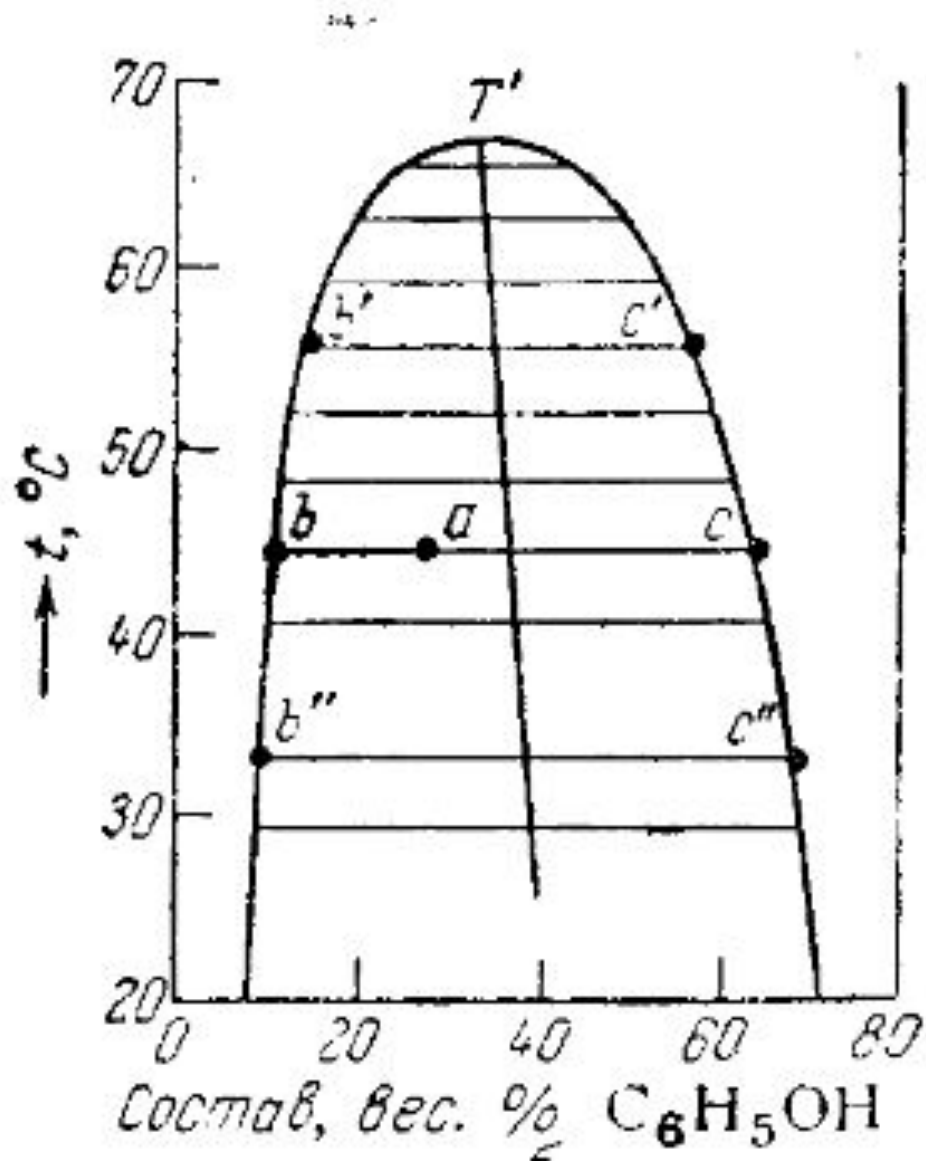


Зависимость энергии Гиббса от состава при образовании бинарного раствора

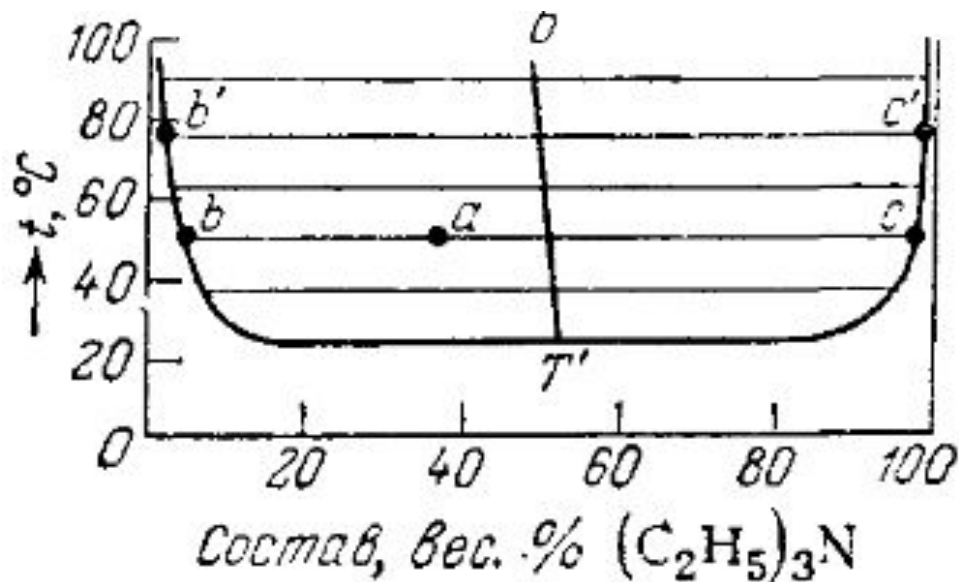


$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T,p} \geq 0;$$

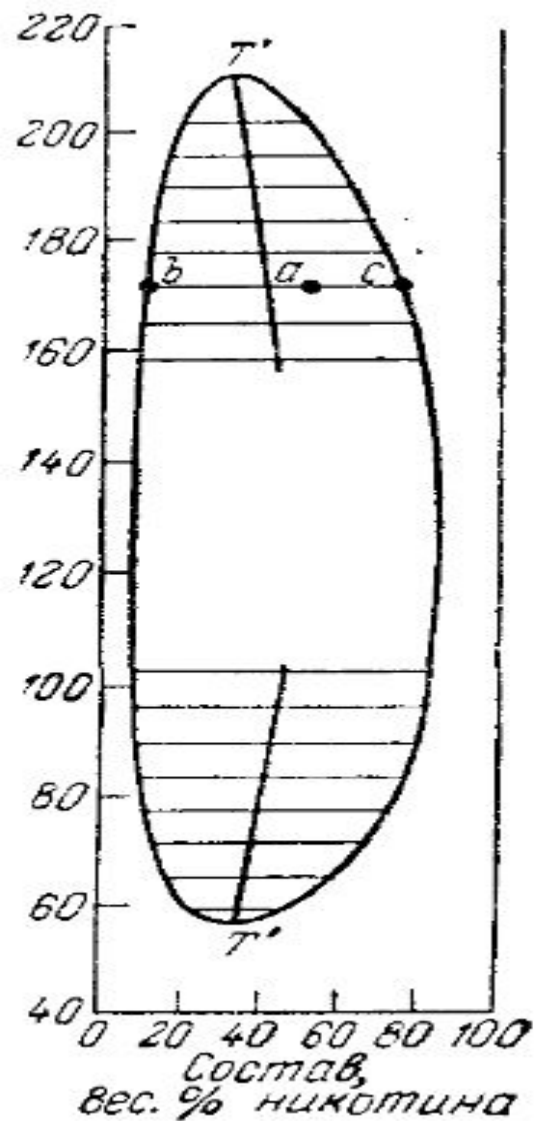
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2} \right)_{T,p,x_j} \geq 0$$



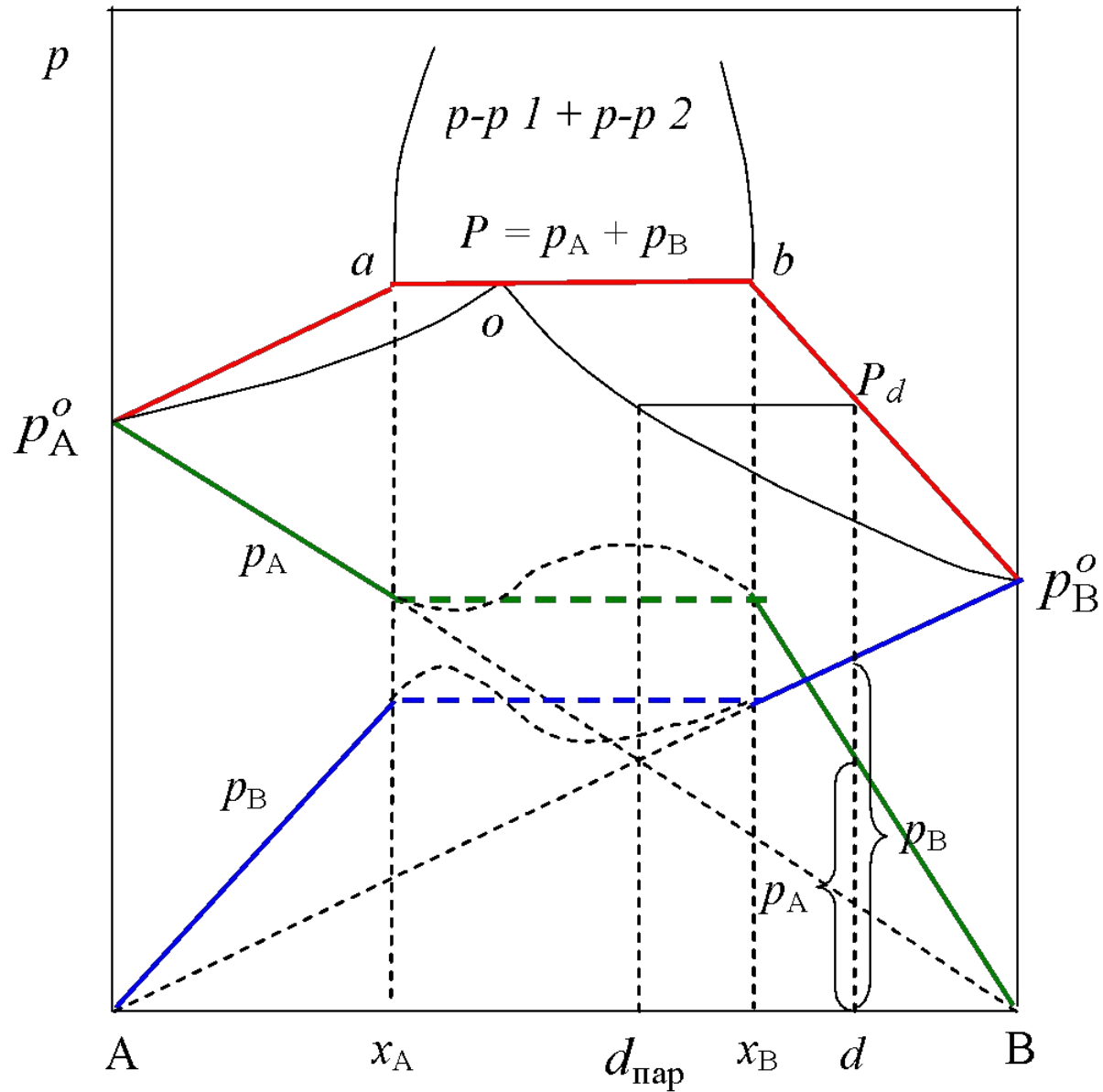
Вода - фенол

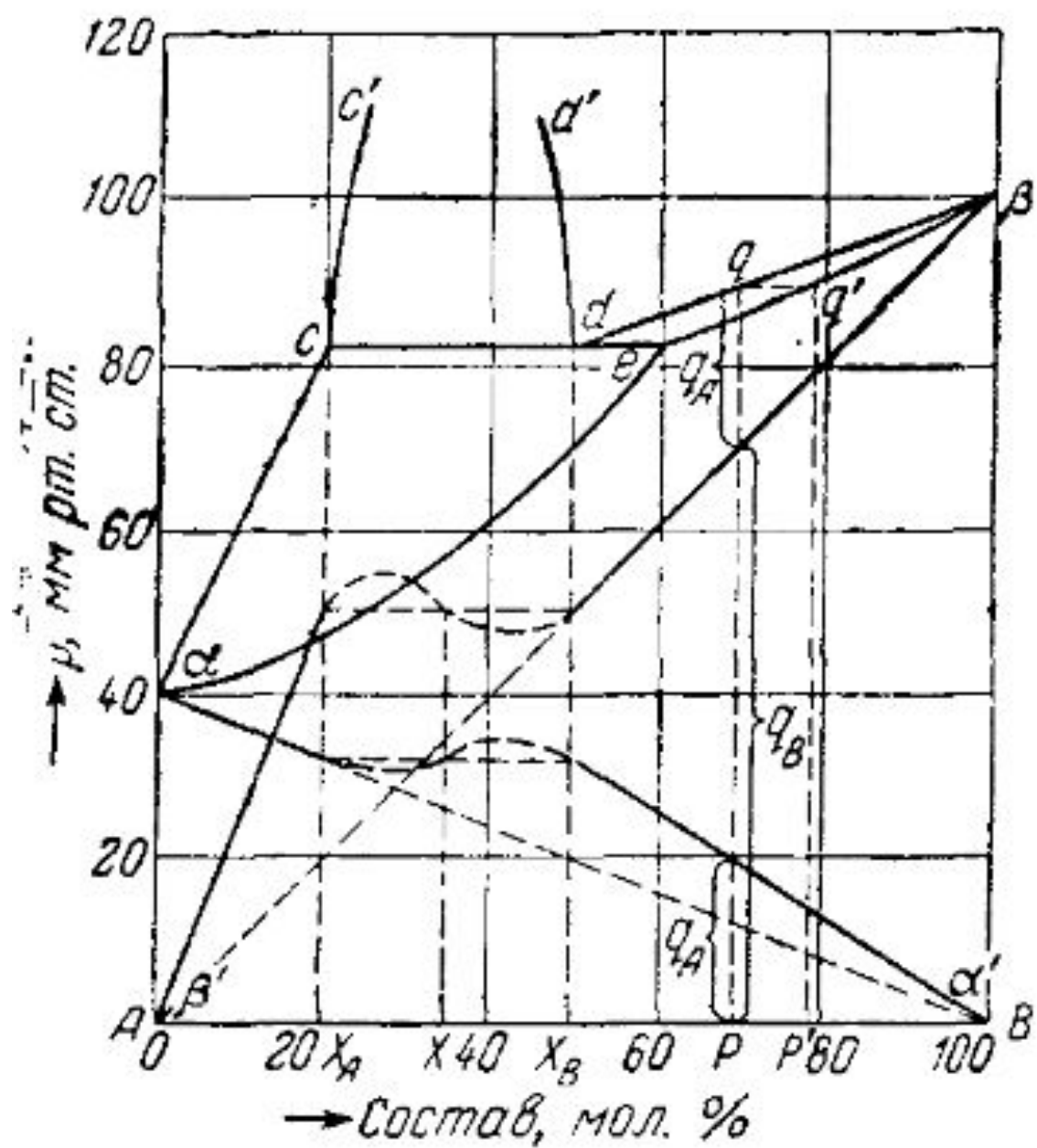


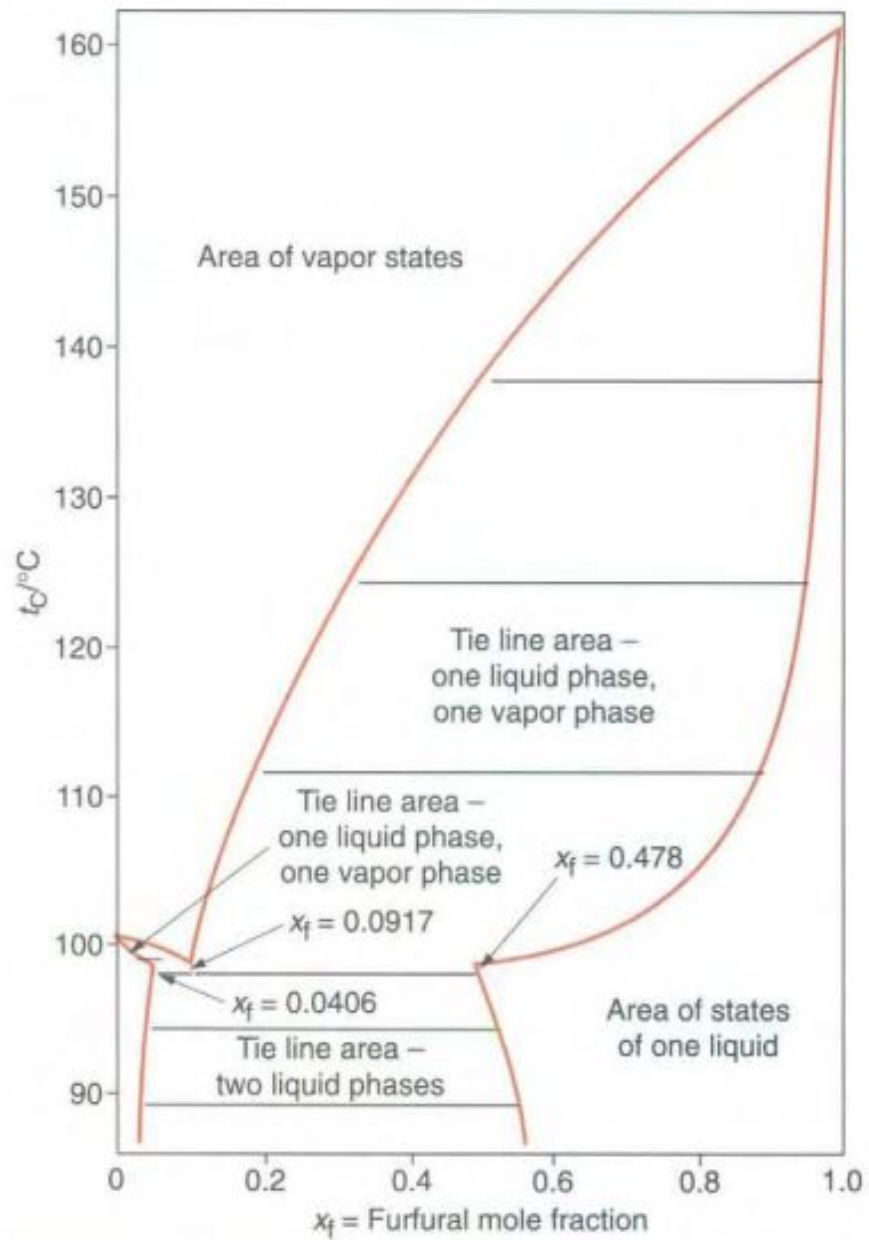
Вода - триэтиламин



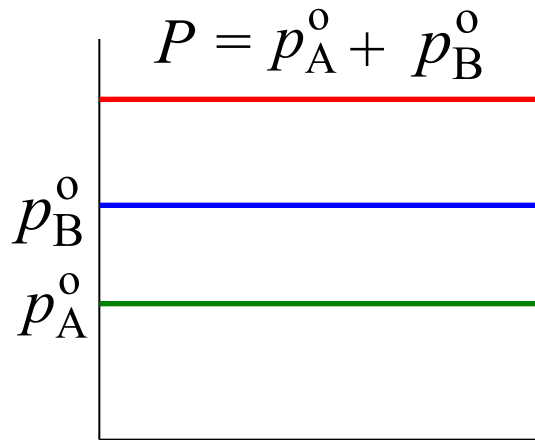
Давление пара над расслаивающимися растворами







Практически взаимно нерастворимые жидкости



$$1 - y = \frac{p_1^0}{p_1^0 + p_2^0}$$

$$y = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0}$$

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{1 - y}{y} \cdot \frac{M_1}{M_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{M_1}{M_2}$$