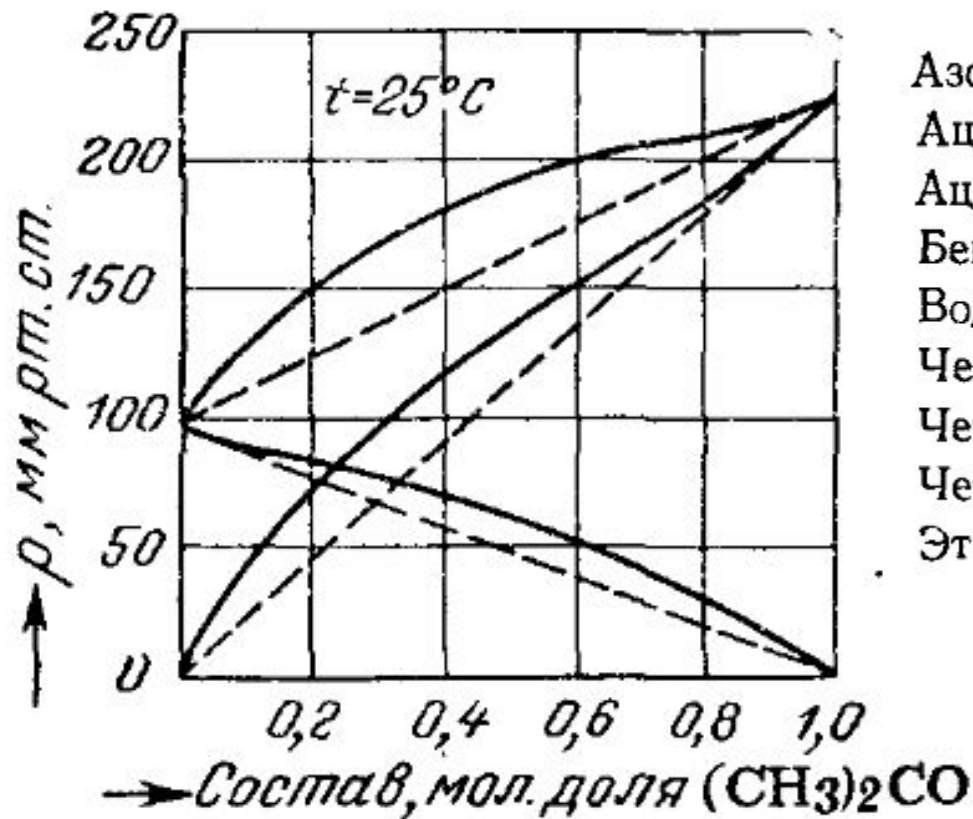


# Неидеальные растворы

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

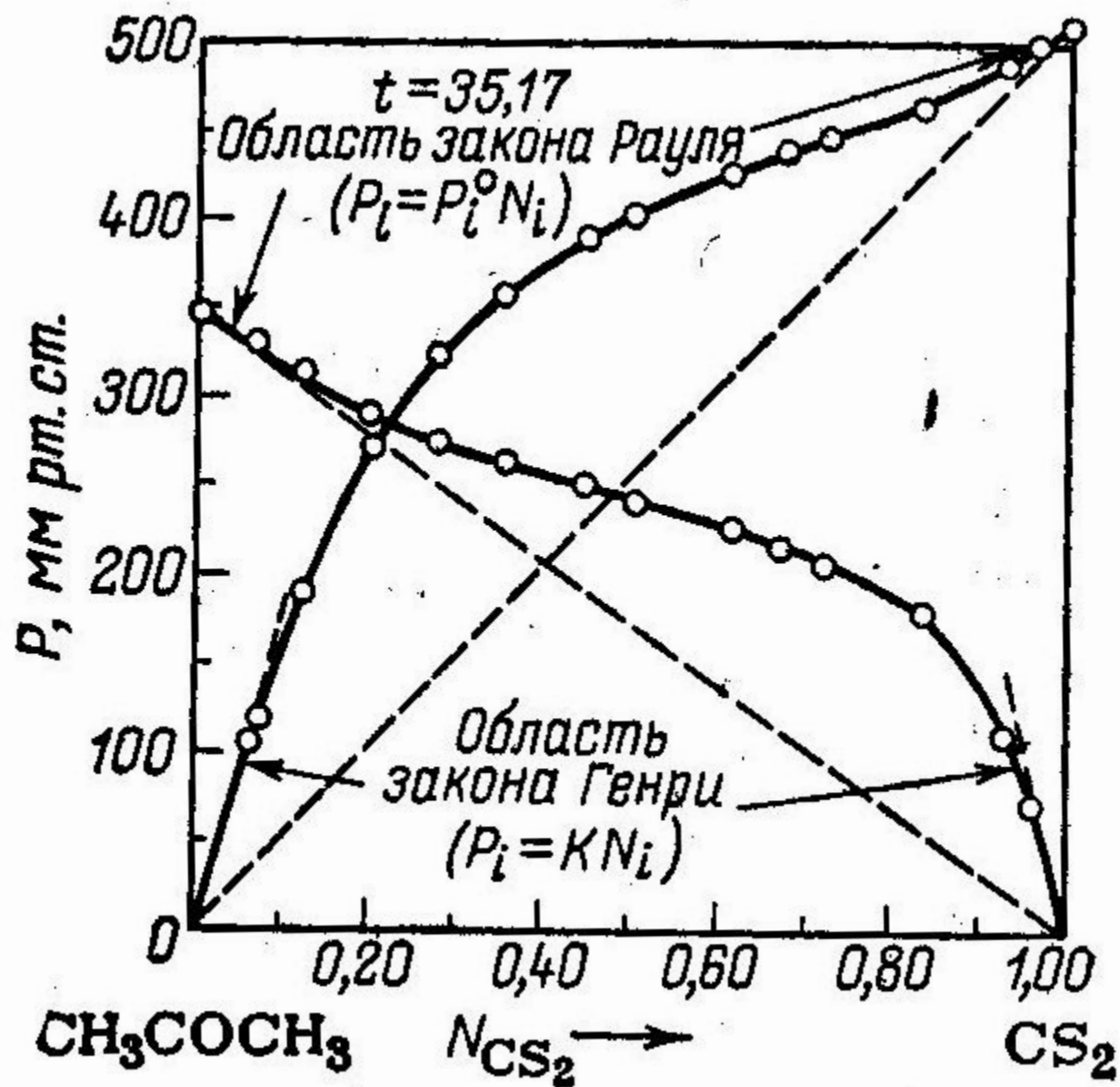
**Отрицательные отклонения от закона Рауля** – парциальные давления компонентов и общее **давление пара ниже**, чем по закону Рауля. Энергия однородных взаимодействий меньше, чем разнородных.  $\Delta H_{смеш} < 0$

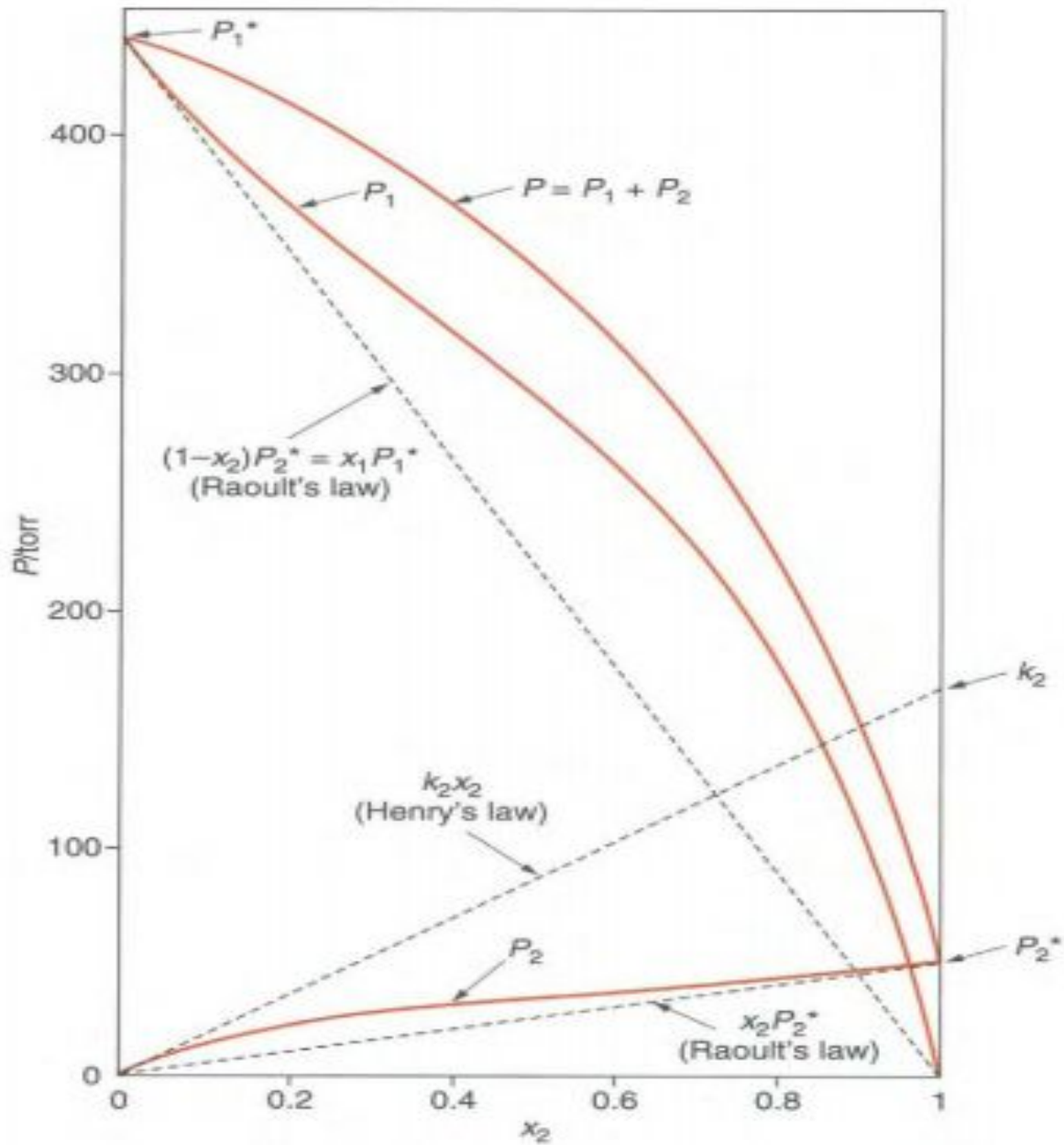
## Примеры систем с положительными отклонениями



- 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

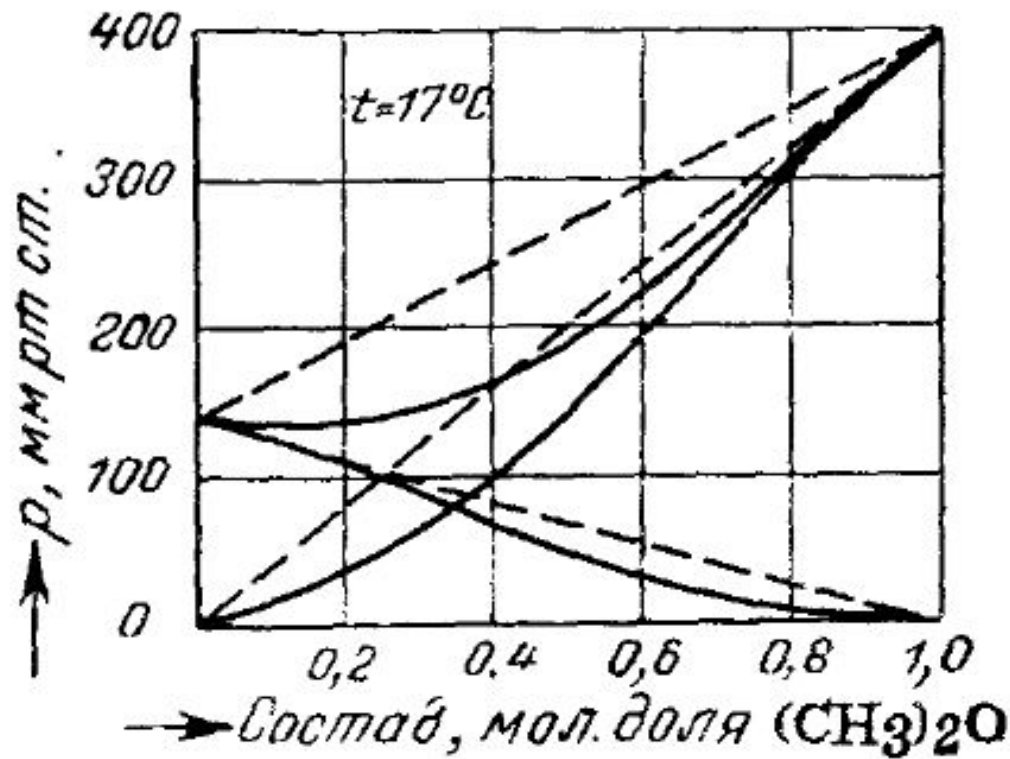
Бензол - ацетон





Диэтиловый эфир - этанол

## Примеры систем с отрицательными отклонениями



Хлороформ — этиловый эфир

Вода — азотная кислота

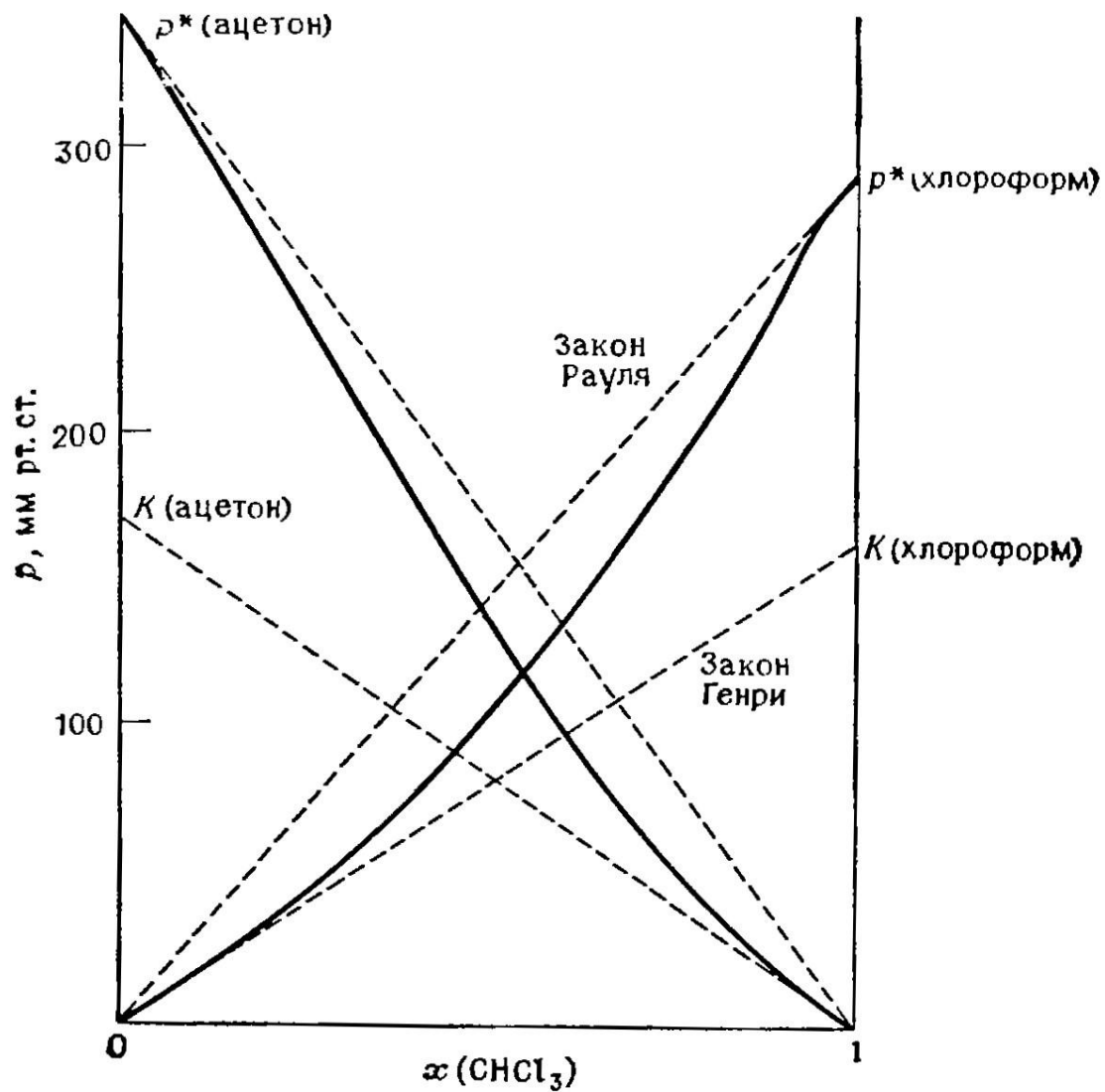
Вода — хлористый водород

Уксусная кислота — пиридин

Хлороформ — ацетон

Хлороформ — бензол

Хлороформ — этиловый эфир



Парциальные давления компонентов над жидким раствором ацетон - хлороформ

## АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

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

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

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

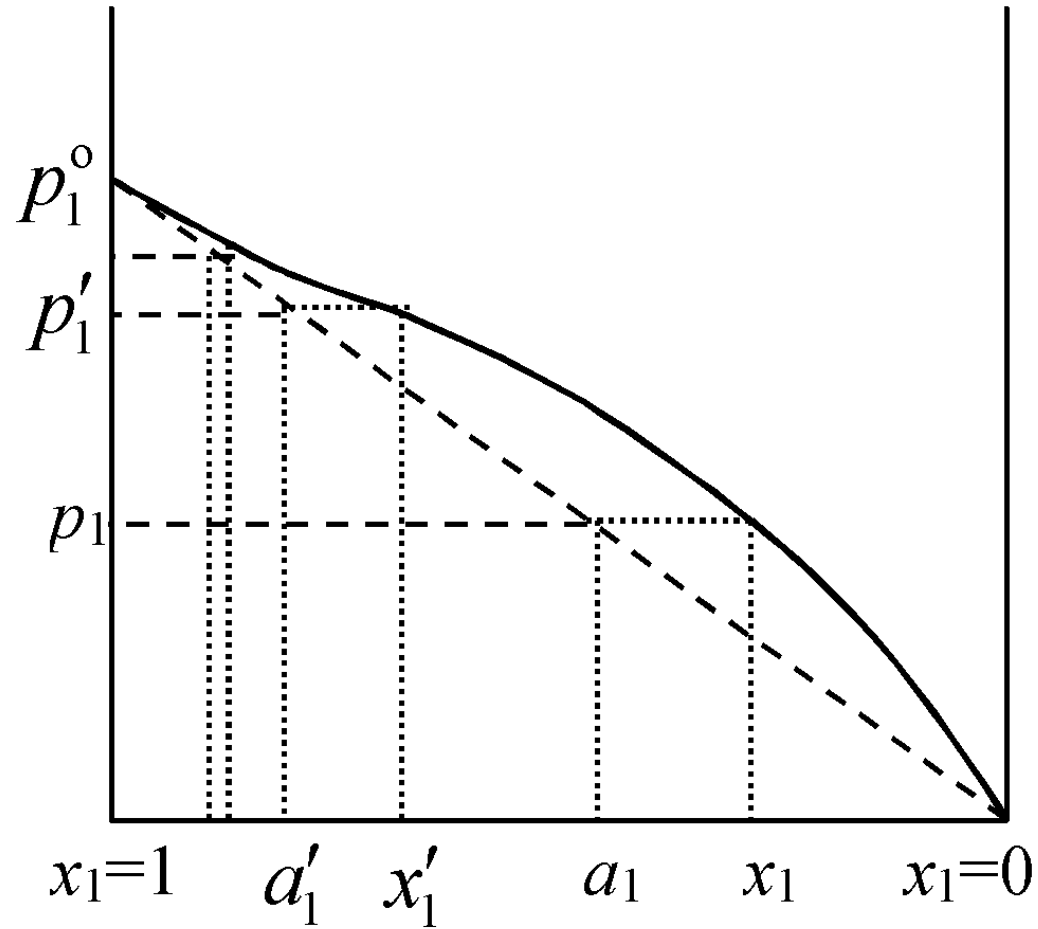
$$a_i = f_i / f_i^\circ$$

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

Стандартизация активности

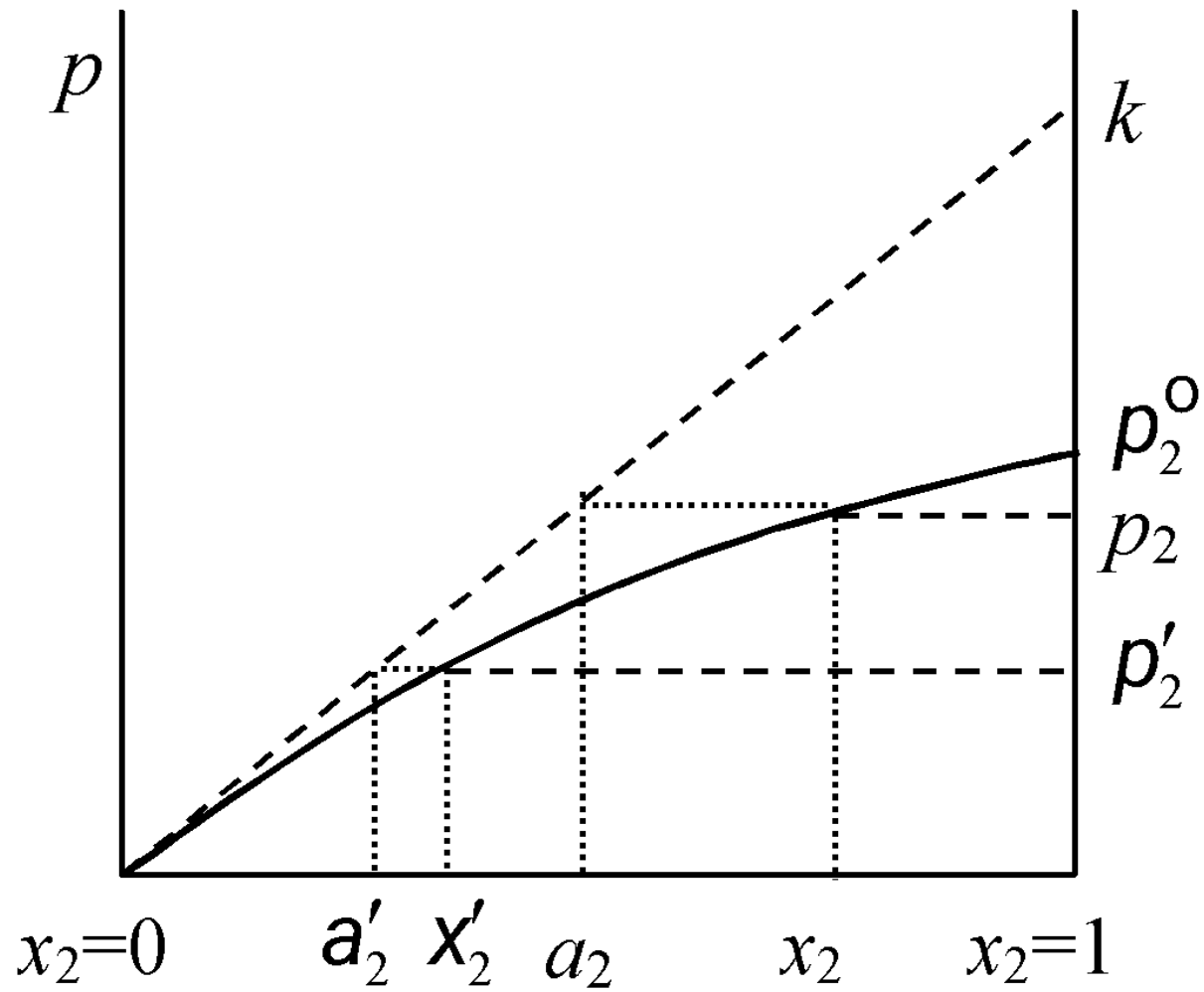
$$a_i^\circ = 1; \quad \gamma_i^\circ = 1$$

# 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

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

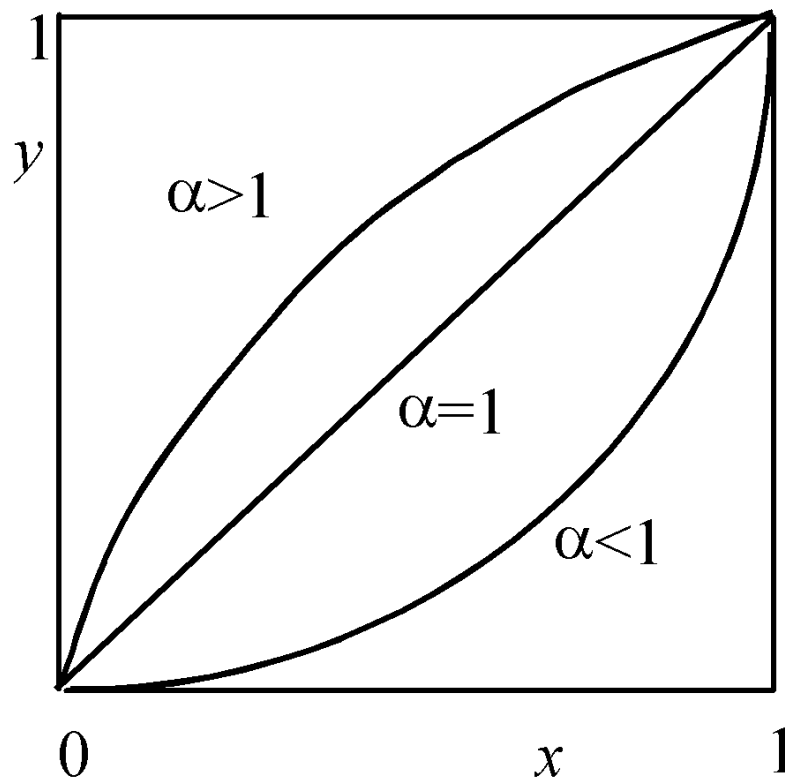
$$y = p_2/P = p_2^0 x/P; \quad y_1 = (1 - y) = p_1^0(1 - x)/P$$

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

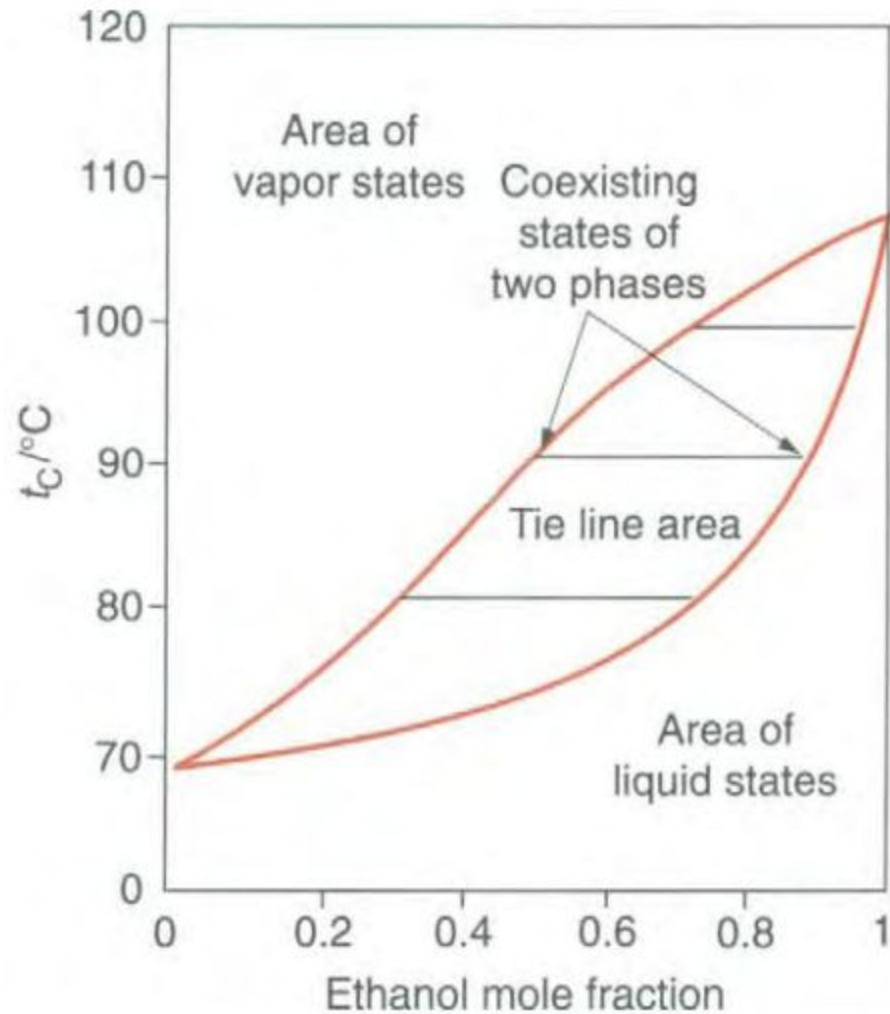
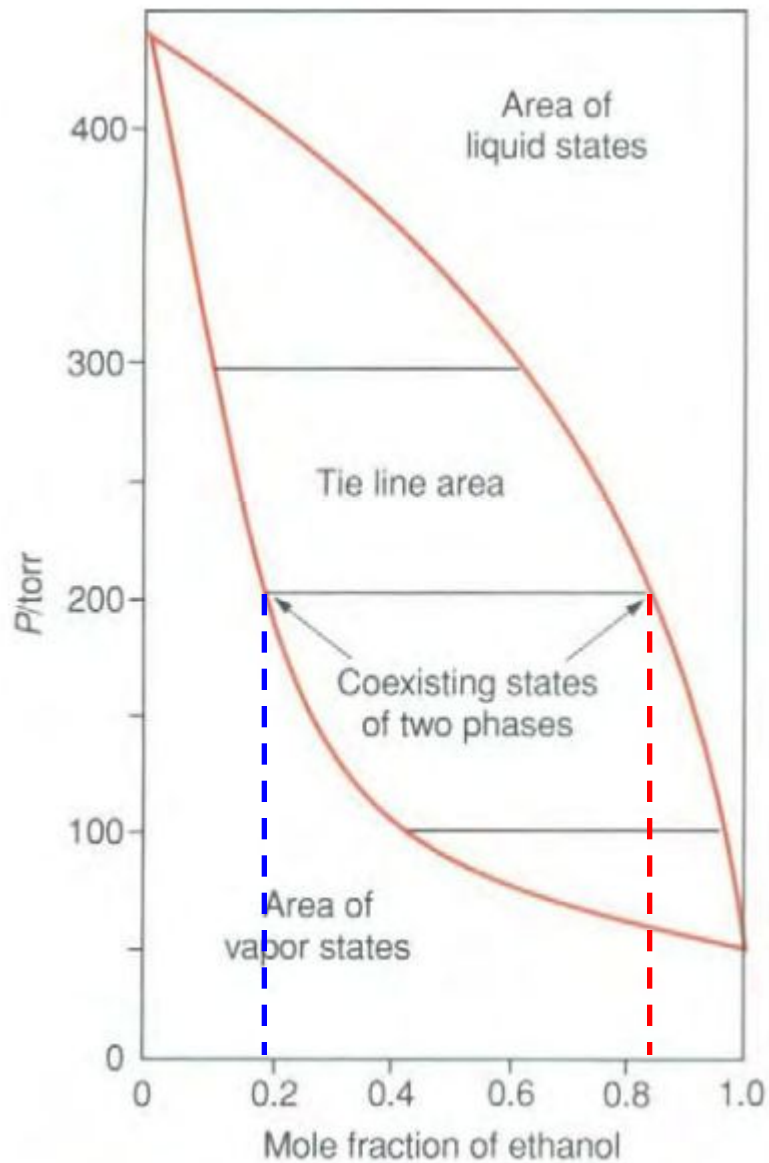
$$\alpha = p_2^0 / p_1^0$$

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

*первый закон Коновалова*

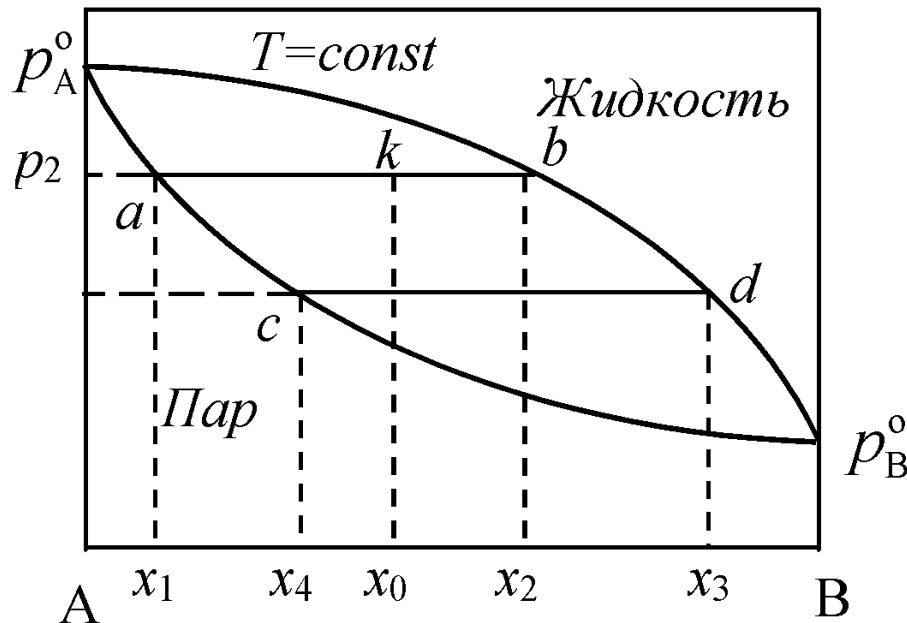


Зависимость состава пара от состава  
жидкости при разных значениях  $\alpha$



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

$x_0$  ( $\omega_0$ ) - мольная (массовая) доля В в исходной  
системе

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



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

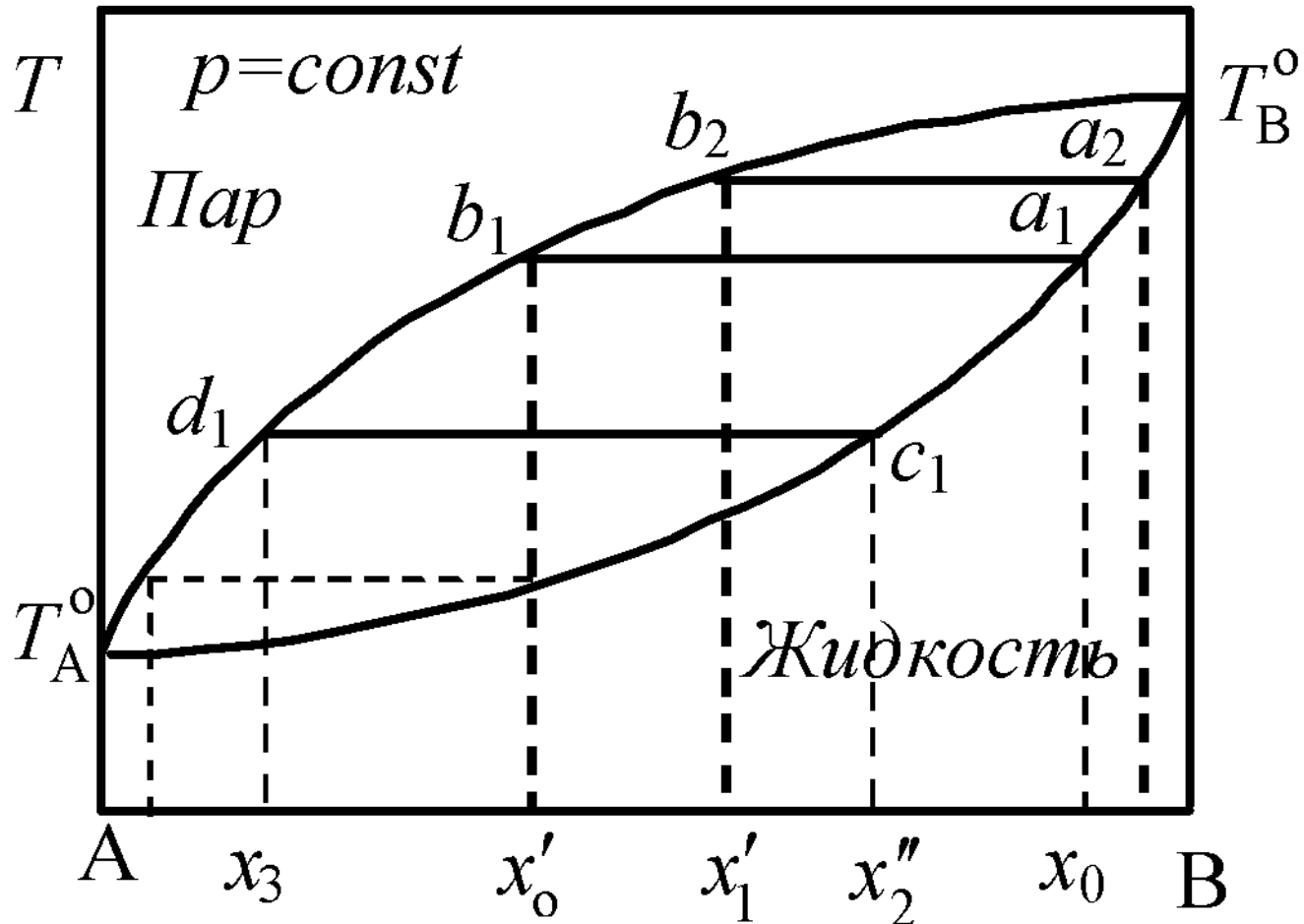
$$\omega_1 m^I + \omega_2 m^{II} = \omega_1 m^I + \omega_2 (m - m^I) = \omega_0 m.$$

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

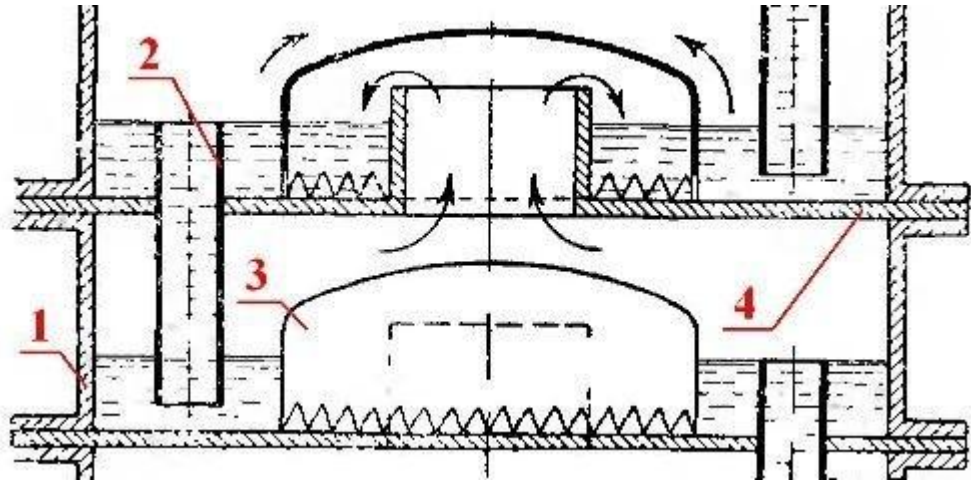
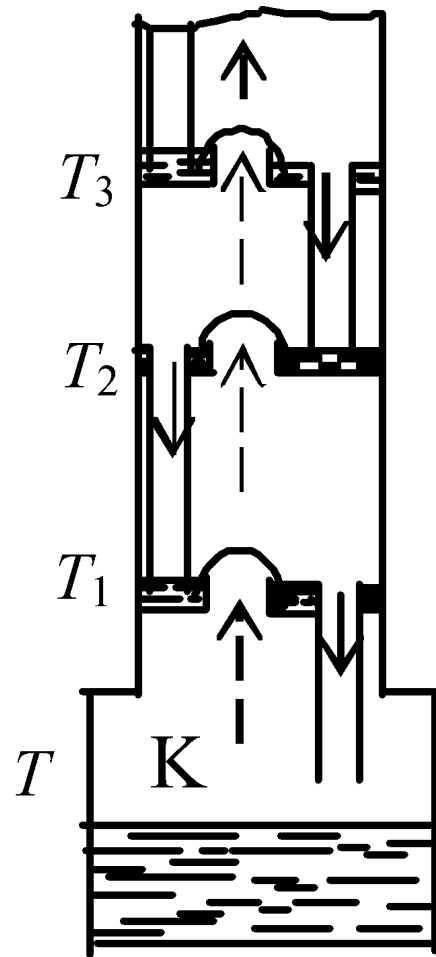
$$\frac{m^I}{m^{II}} = \frac{m^I}{m - m^I} = \frac{\omega_0 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_0} = \frac{kb}{ak}$$

# Разделение компонентов раствора

## Фракционная перегонка



# Ректификация

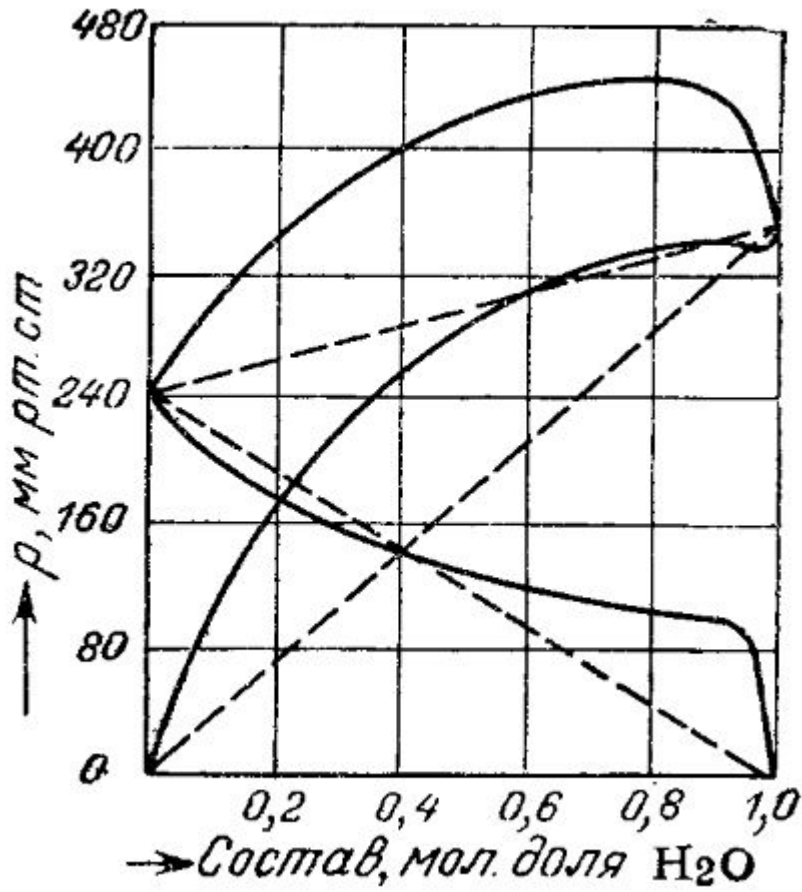


Упрощенная схема колпачковой  
ректификационной колонны:

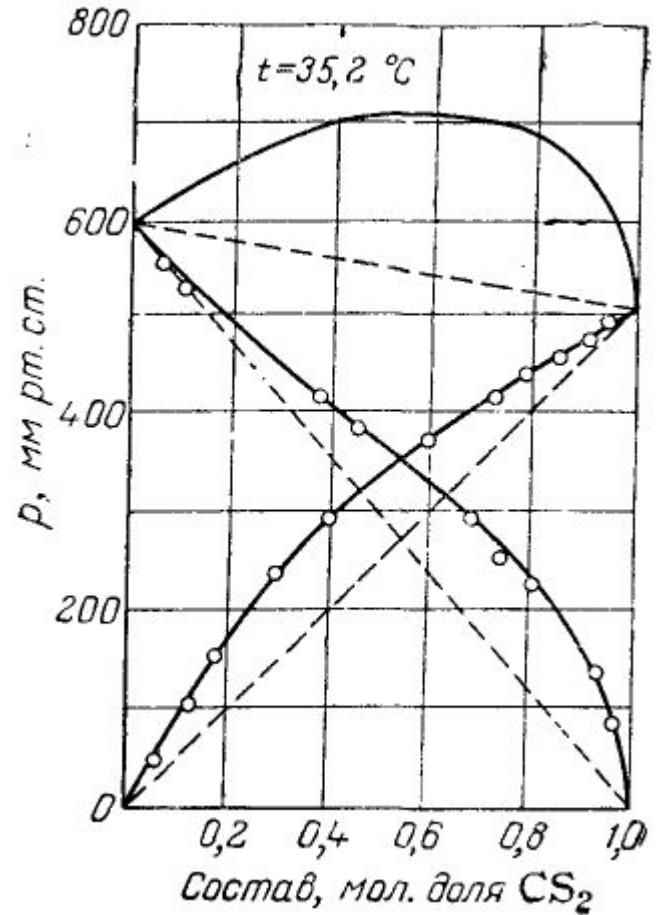
1 – корпус; 2 – переливное устройство;  
3 – колпачок (для простоты показан один,  
на практике их несколько десятков на  
тарелку); 4 – основание тарелки.



## 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:**

$$dP/dx > 0;$$

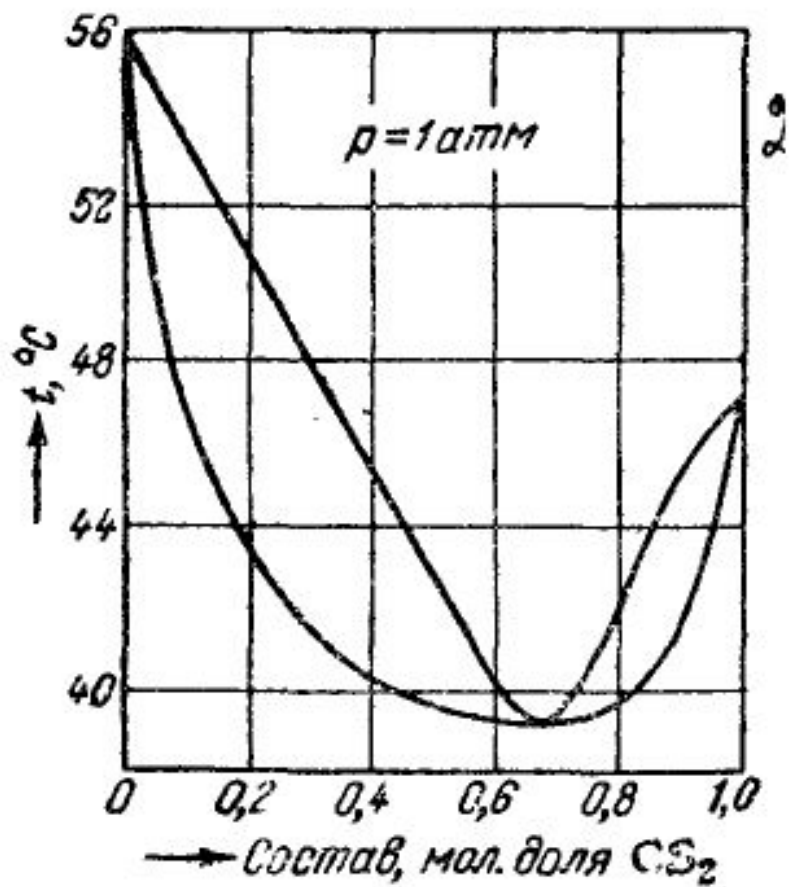
$$dp_2/dx > 0;$$

$$y > x$$

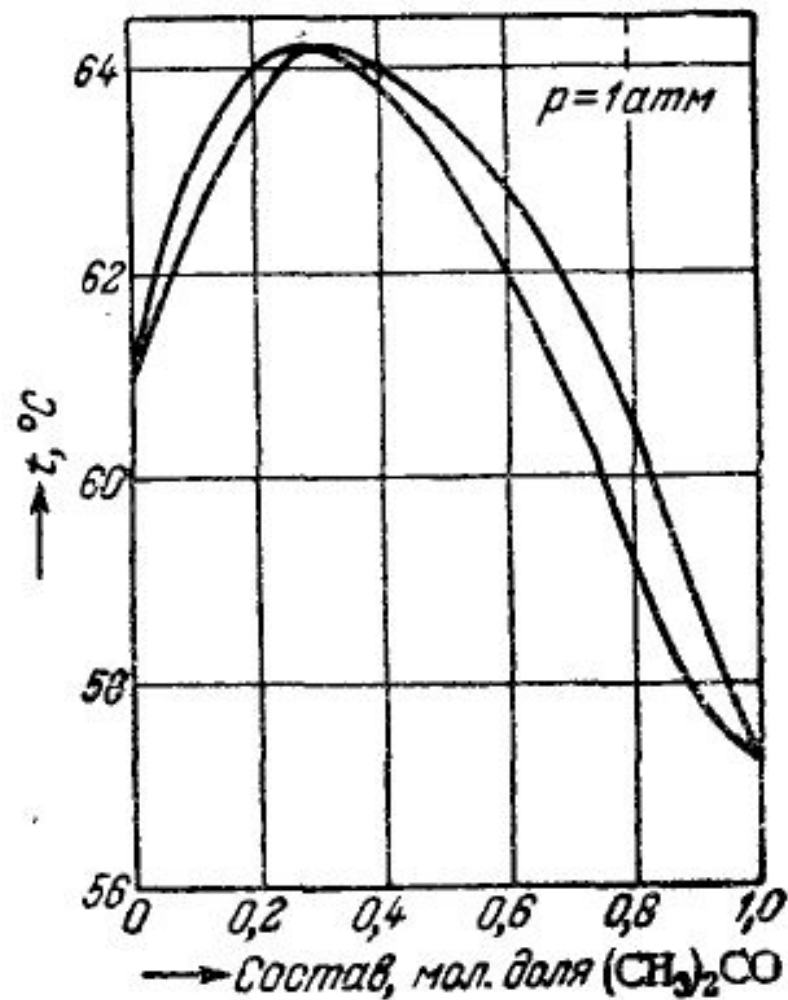
### Азеотропные (нераздельно-кипящие) растворы

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



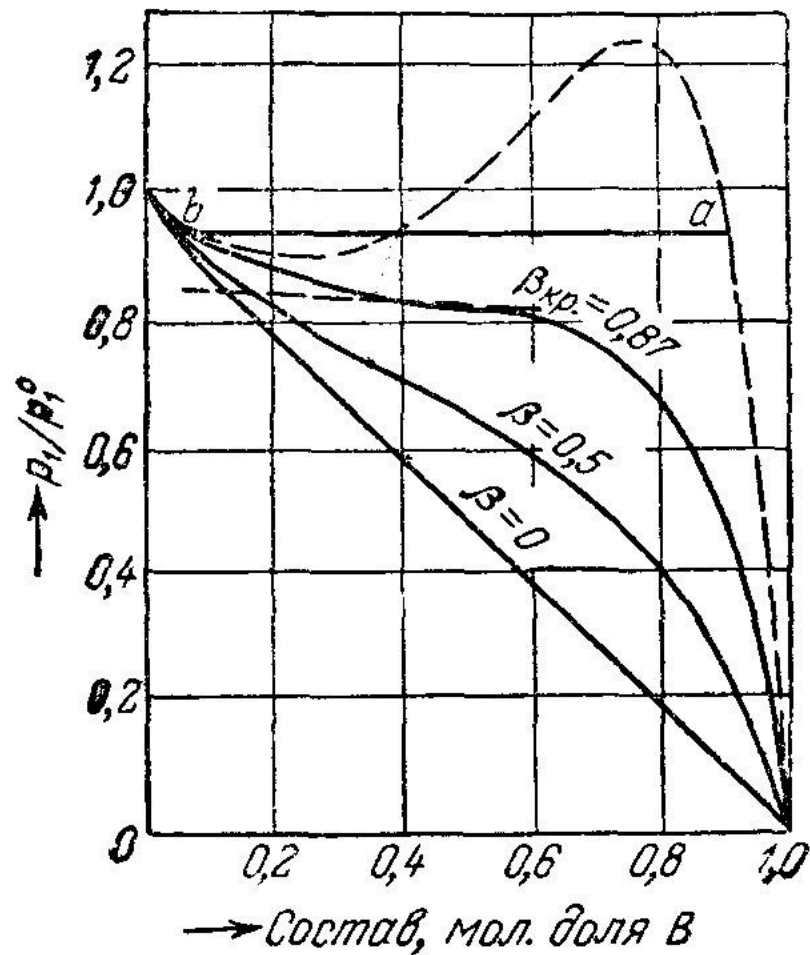


Метилаль - сероуглерод

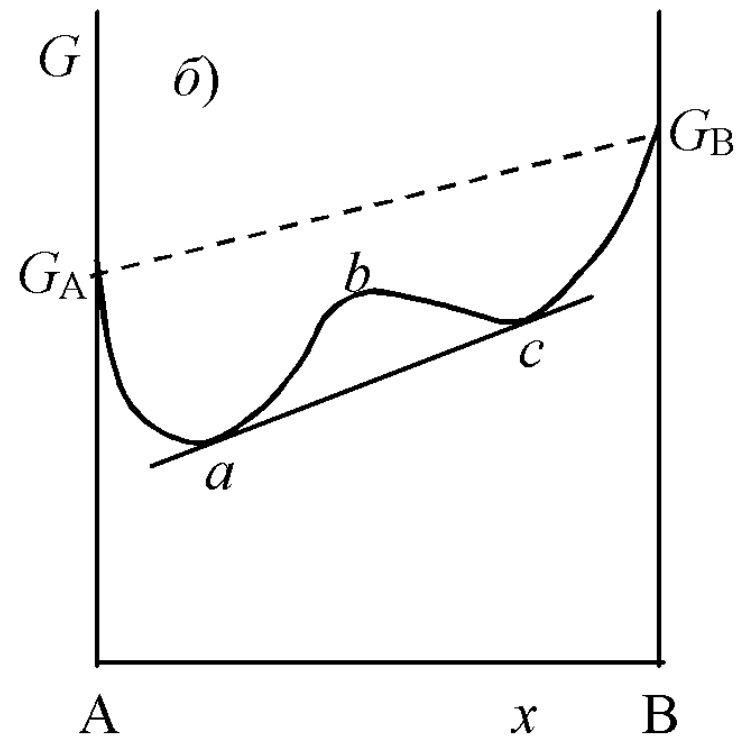
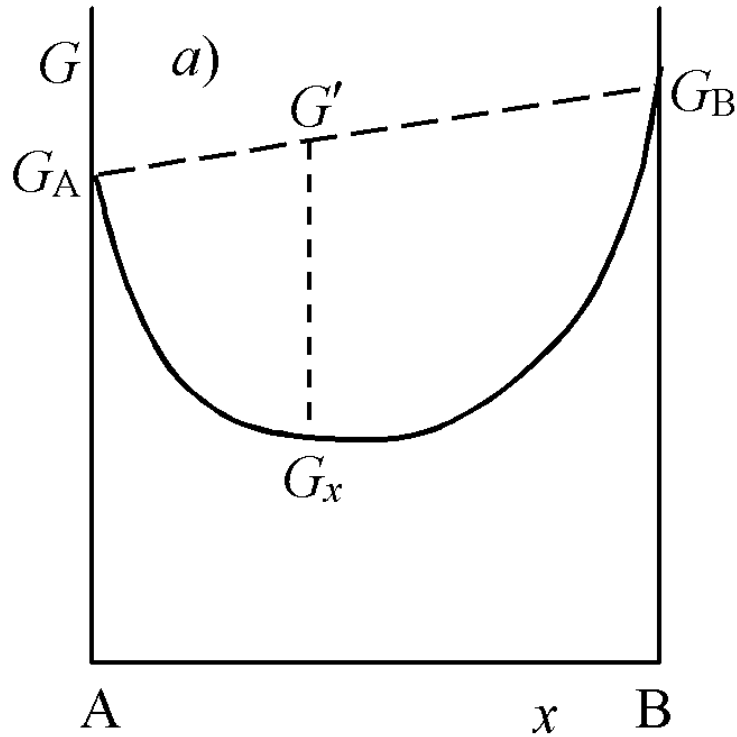


Хлороформ – ацетон

# Ограниченная взаимная растворимость жидкостей

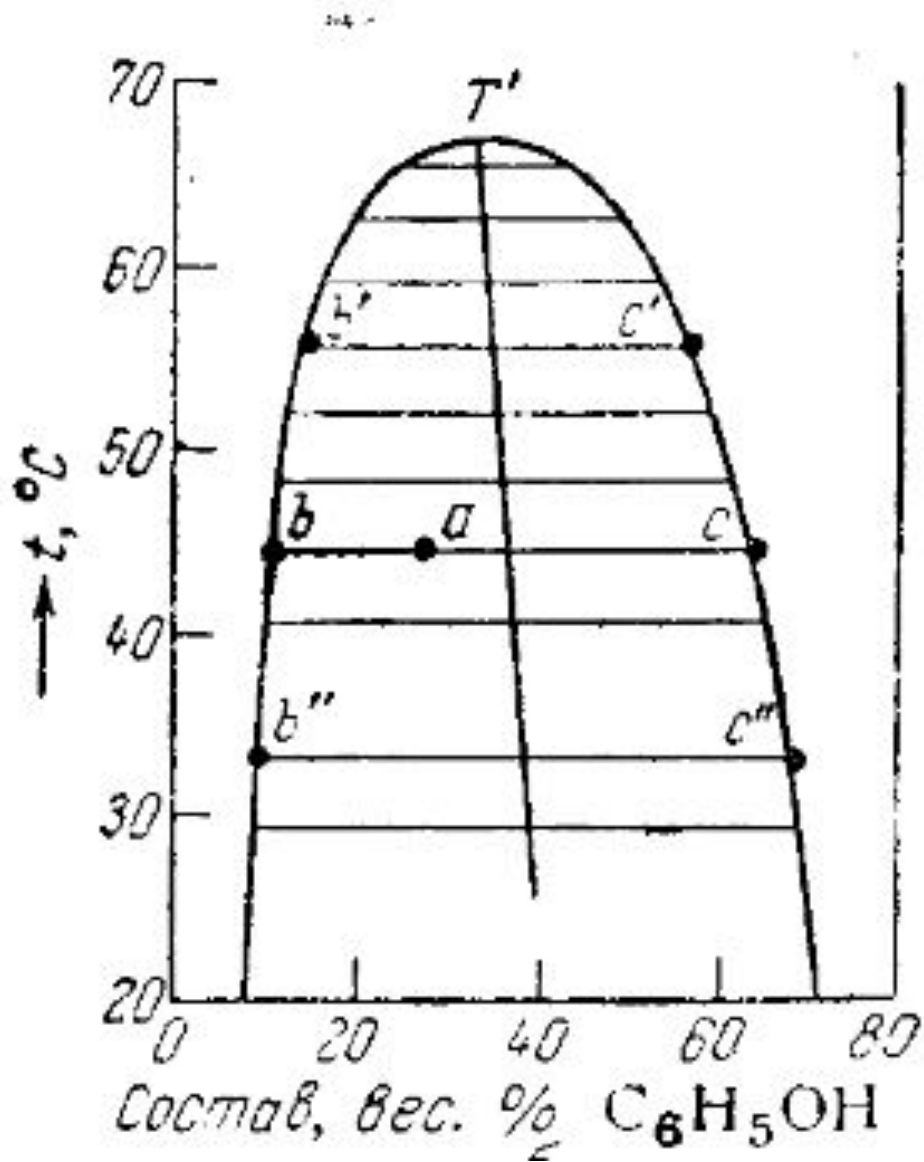


Зависимость энергии Гиббса от состава при образовании бинарного раствора

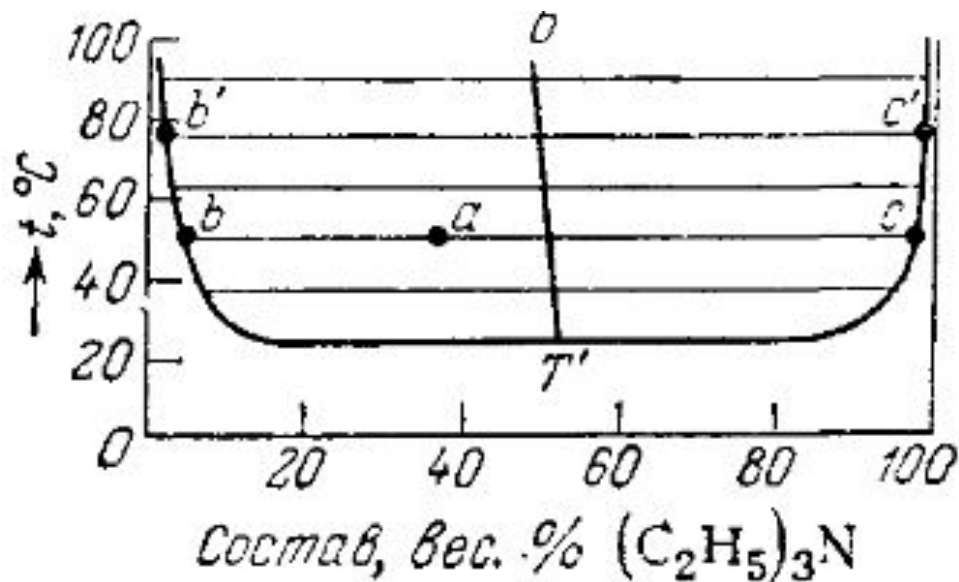


$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T,p} \geq 0;$$

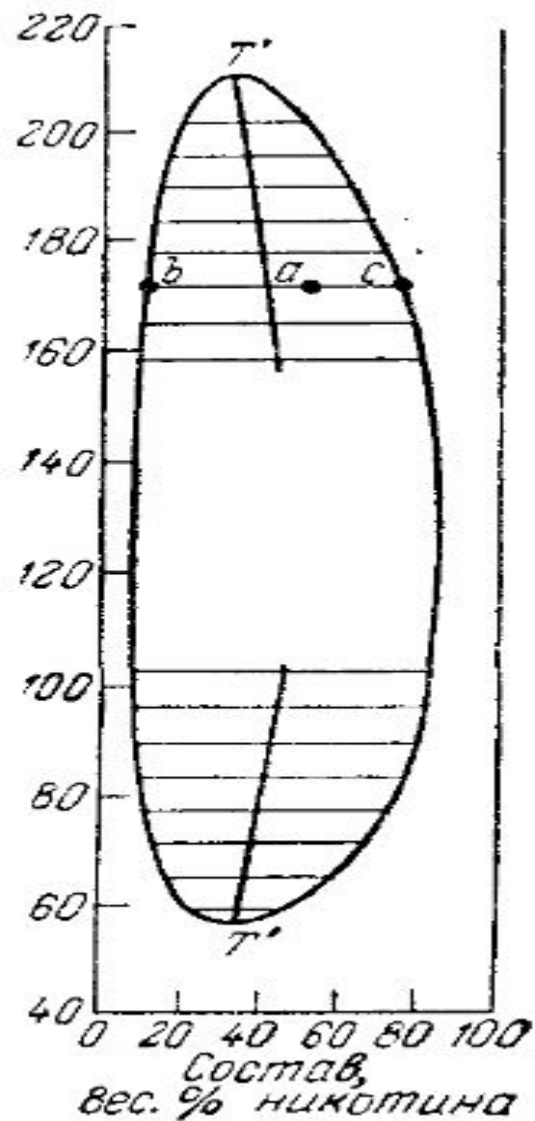
$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2} \right)_{T,p,x_j} \geq 0$$



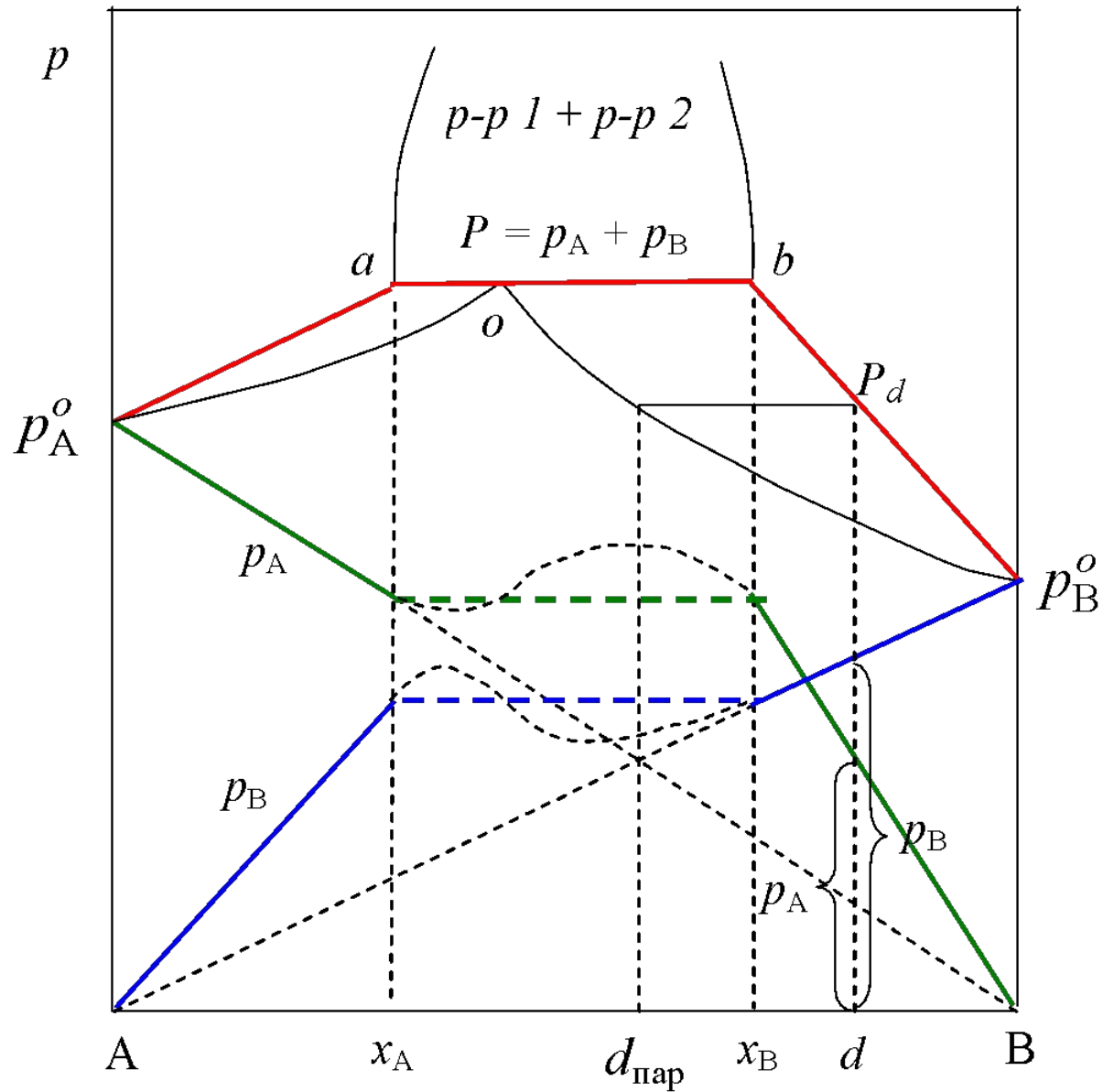
Вода - фенол

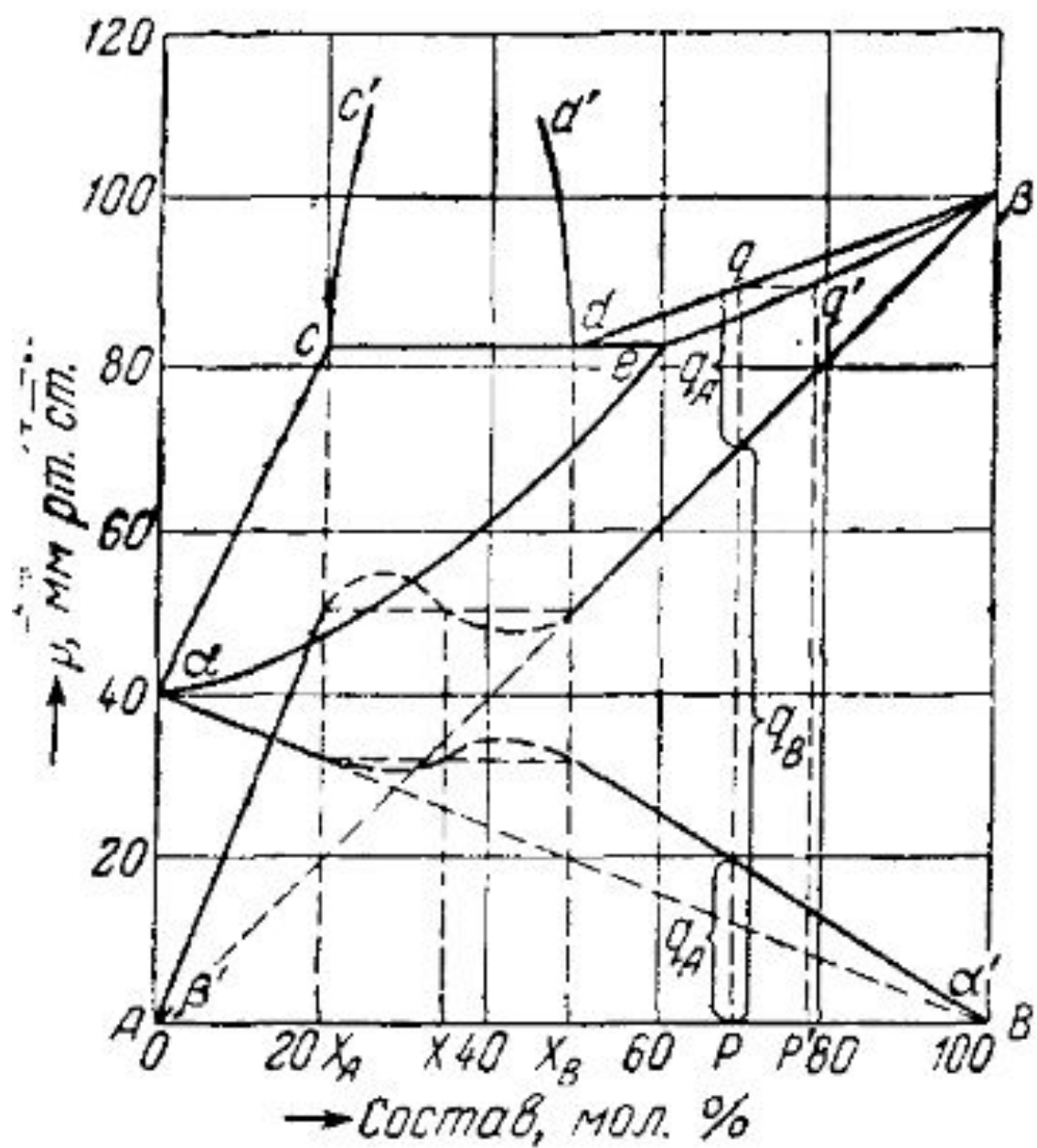


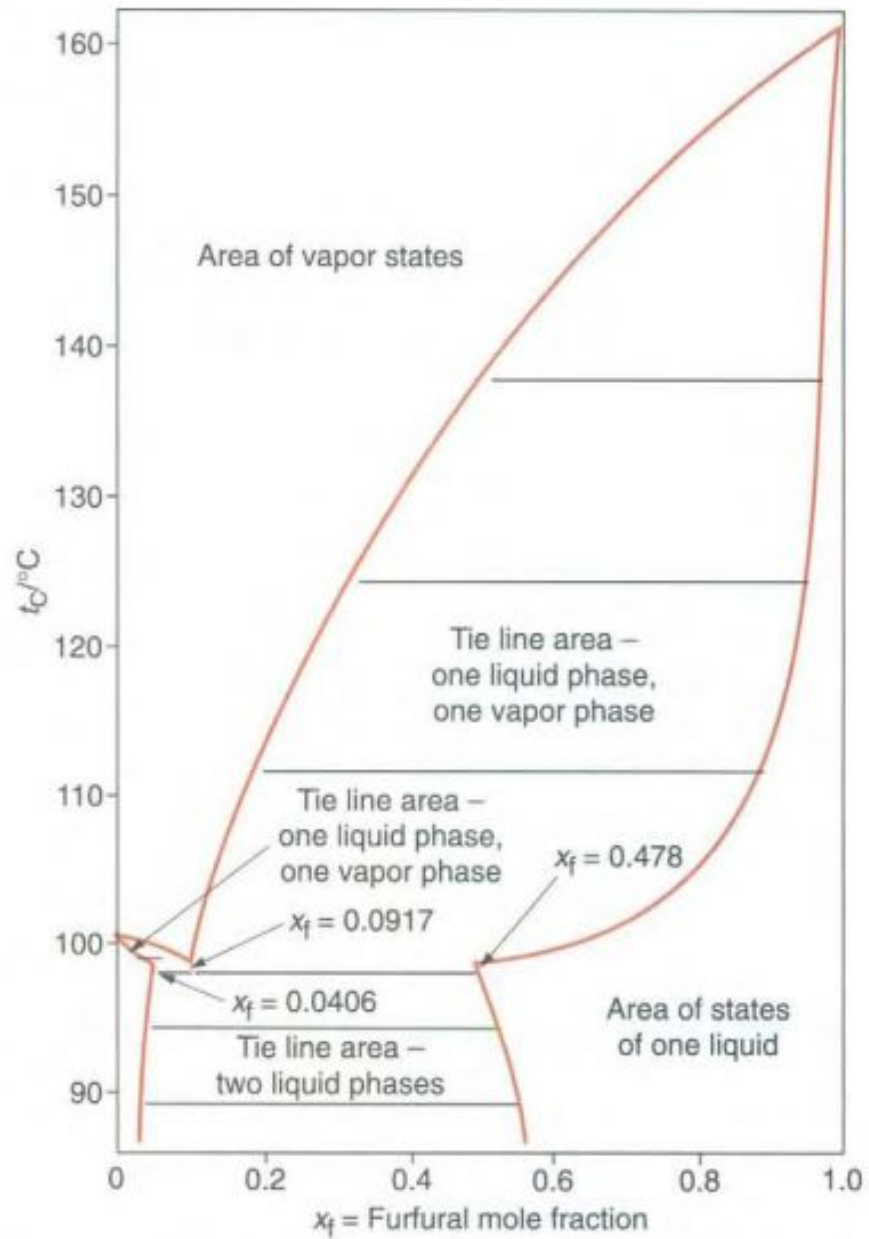
Вода - триэтиламин



# Давление пара над расслаивающимися растворами

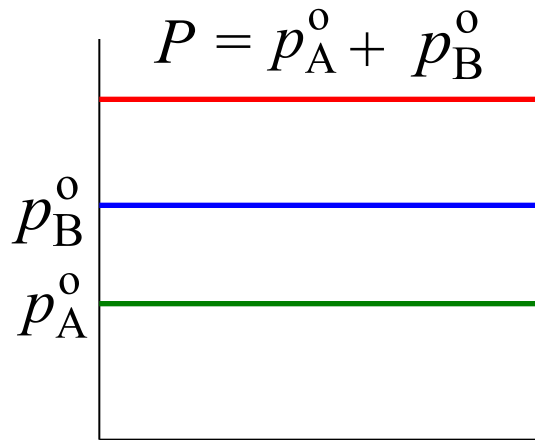








## Практически взаимно нерастворимые жидкости



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

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

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