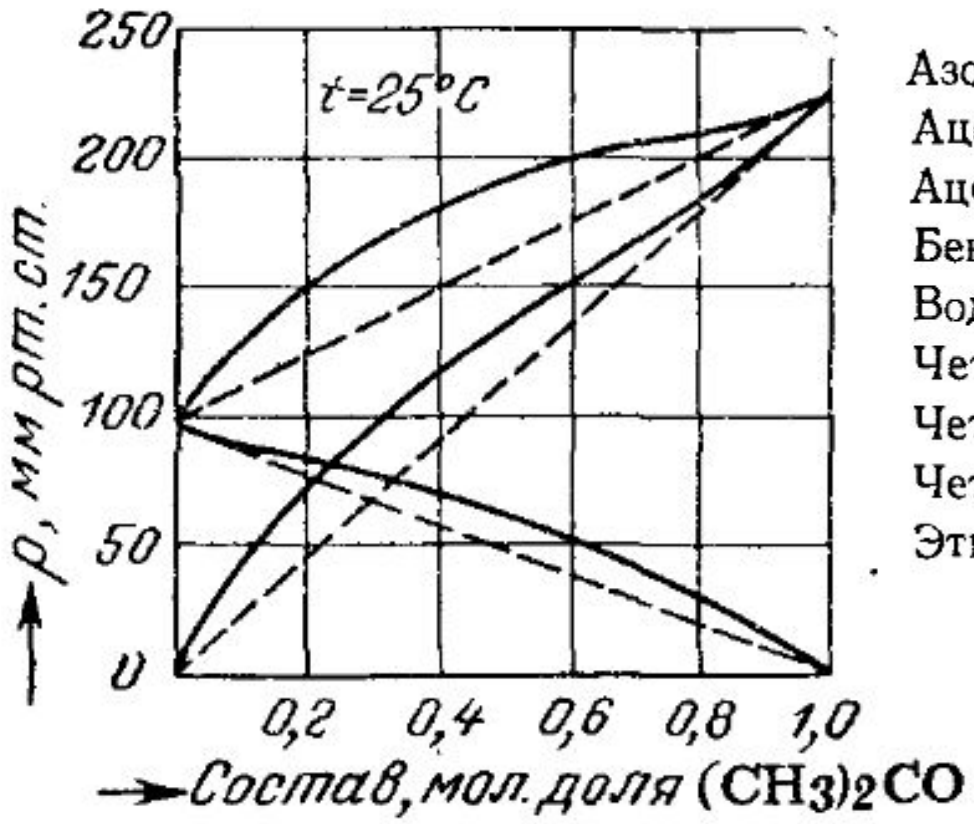
Неидеальные растворы

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

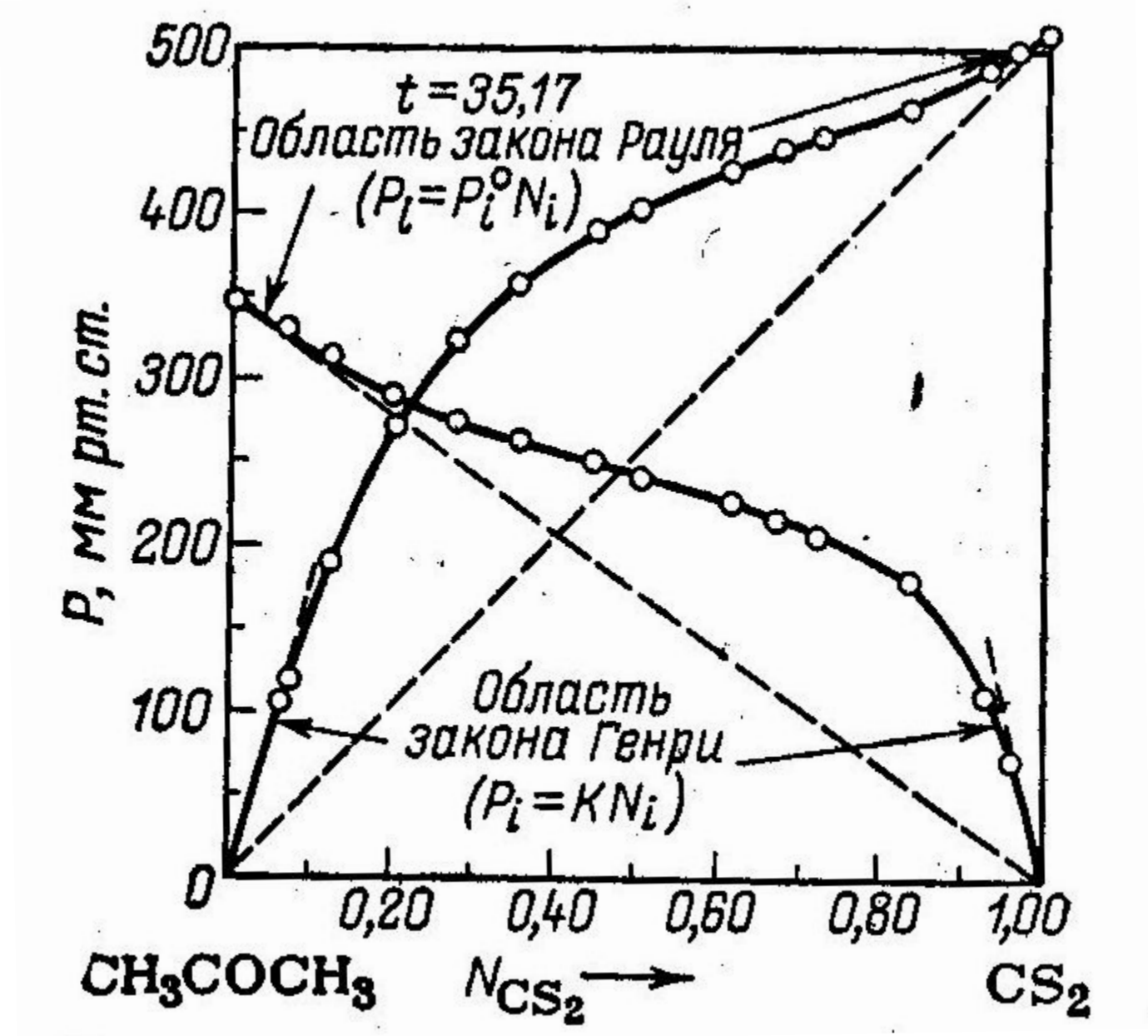
Отрицательные отклонения от закона Рауля – парциальные давления компонентов и общее **давление пара ниже**, чем по закону Рауля. Энергия однородных взаимодействий меньше, чем разнородных. $\Delta H_{смеш} < 0$

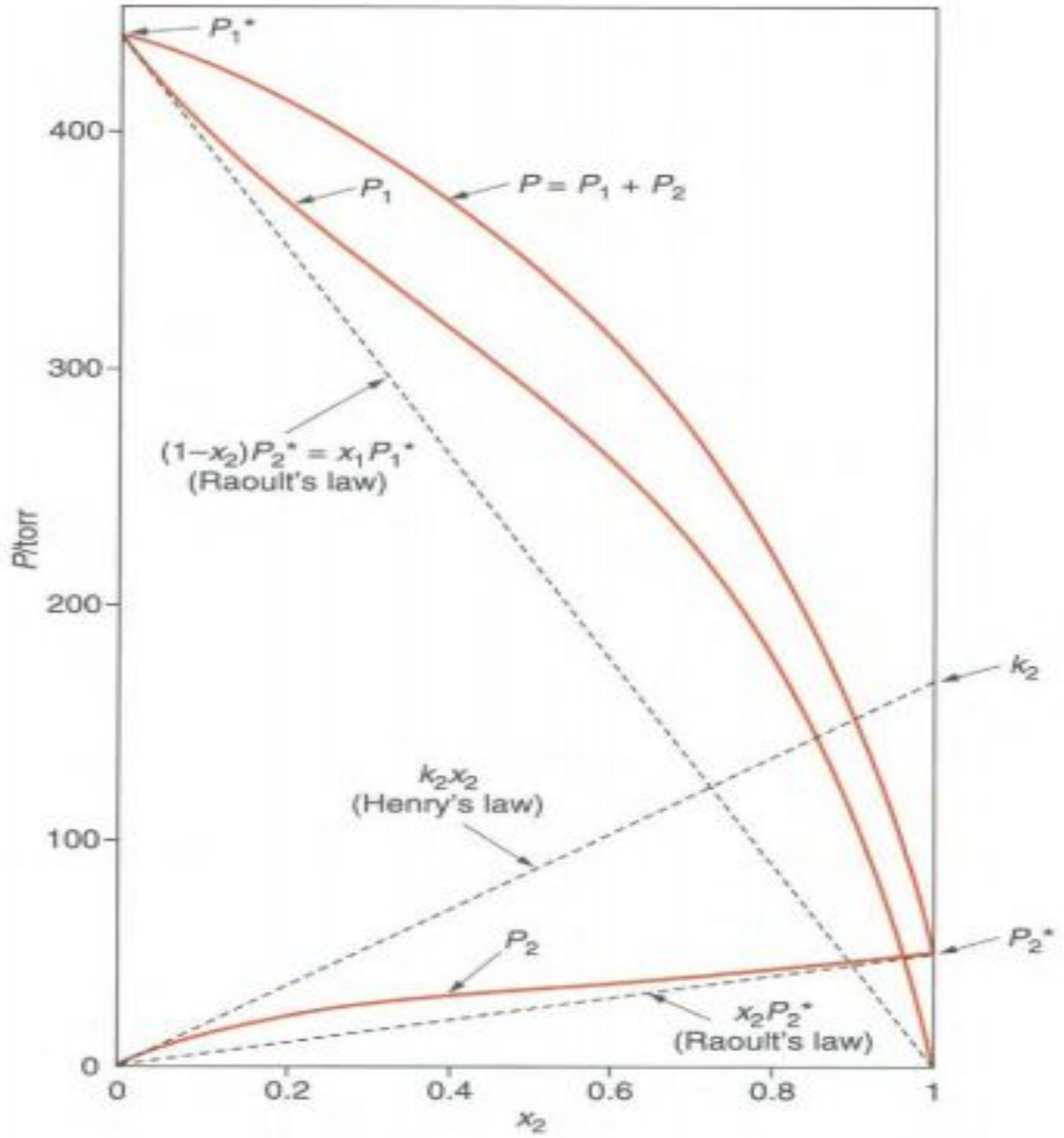
Примеры систем с положительными отклонениями



Азот — кислород
Ацетон — сероуглерод
Ацетон — этнловый спирт
Бензол — ацетон
Вода — метиловый спирт
Четыреххлорнстый углерод — бензол
Четыреххлористый углерод — толуол
Четыреххлорнстый углерод — хлороформ
Этвловый спирт —этиловый эфнр

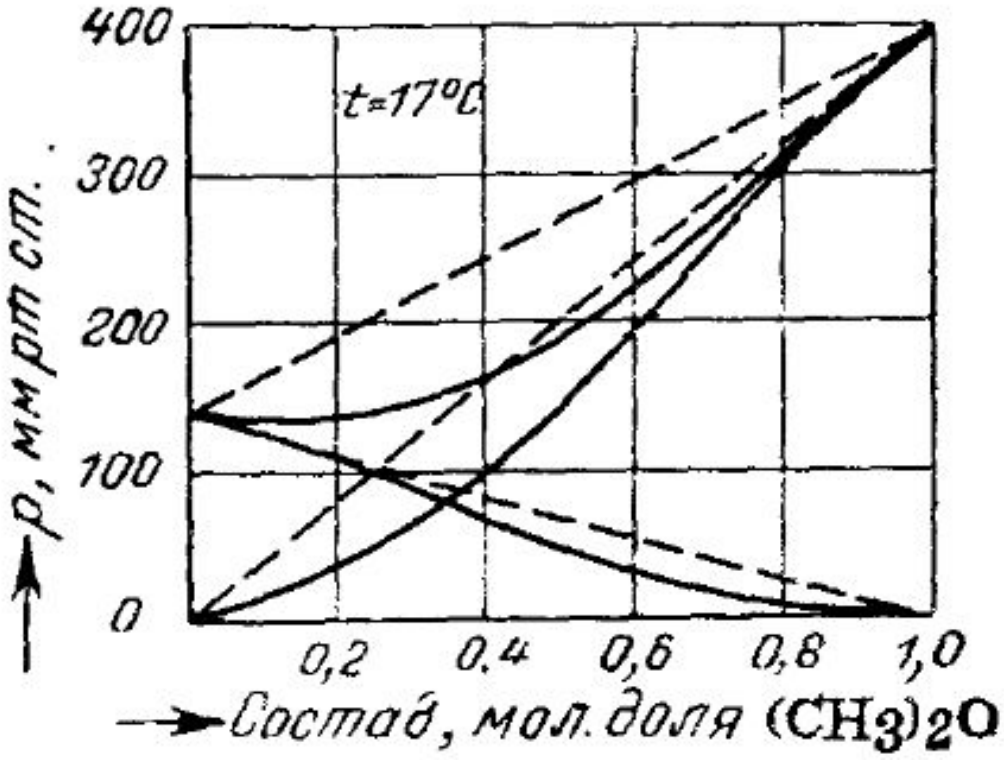
Бензол - ацетон


500
400
300
200
100
0
t = 35,17
Область закона Рауля
($P_i = P_i^\circ N_i$)
P, мм рт.ст.
Область
закона Генри
($P_i = K N_i$)
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
CH_3COCH_3
N_{CS_2}
CS_2



Диэтиловый эфир - этанол

Примеры систем с отрицательными отклонениями



Хлороформ – этиловый эфир

Вода — азотная кислота

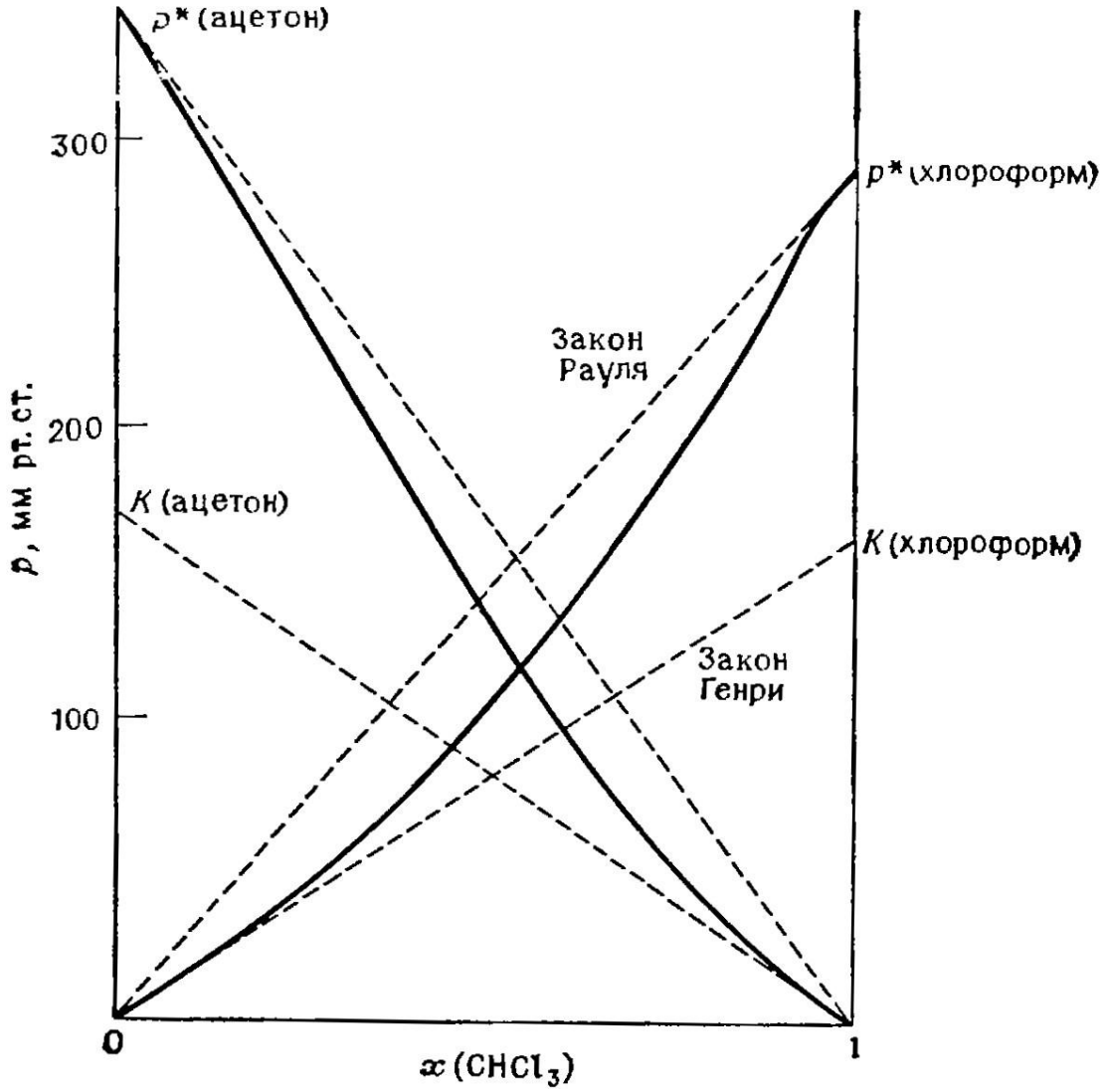
Вода — хлористый водород

Уксусная кислота — пиридии

Хлороформ — ацетон

Хлороформ — бензол

Хлороформ — этиловый эфир



Парциальные давления компонентов
над жидким раствором ацетон - хлороформ

Активности компонентов раствора

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln x_i \qquad \mu_i \equiv \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i$$

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

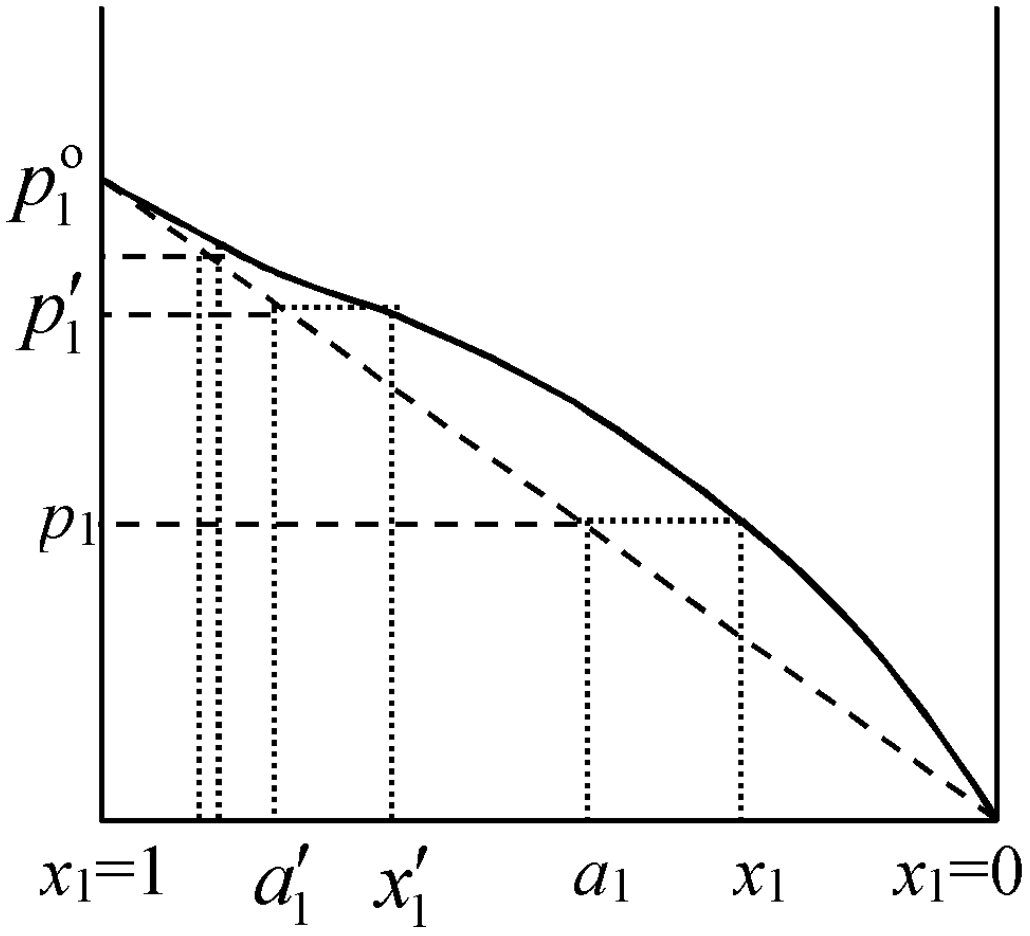
$$a_i = p_i / p_i^{o} \qquad a_i = f_i / f_i^{o}$$

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

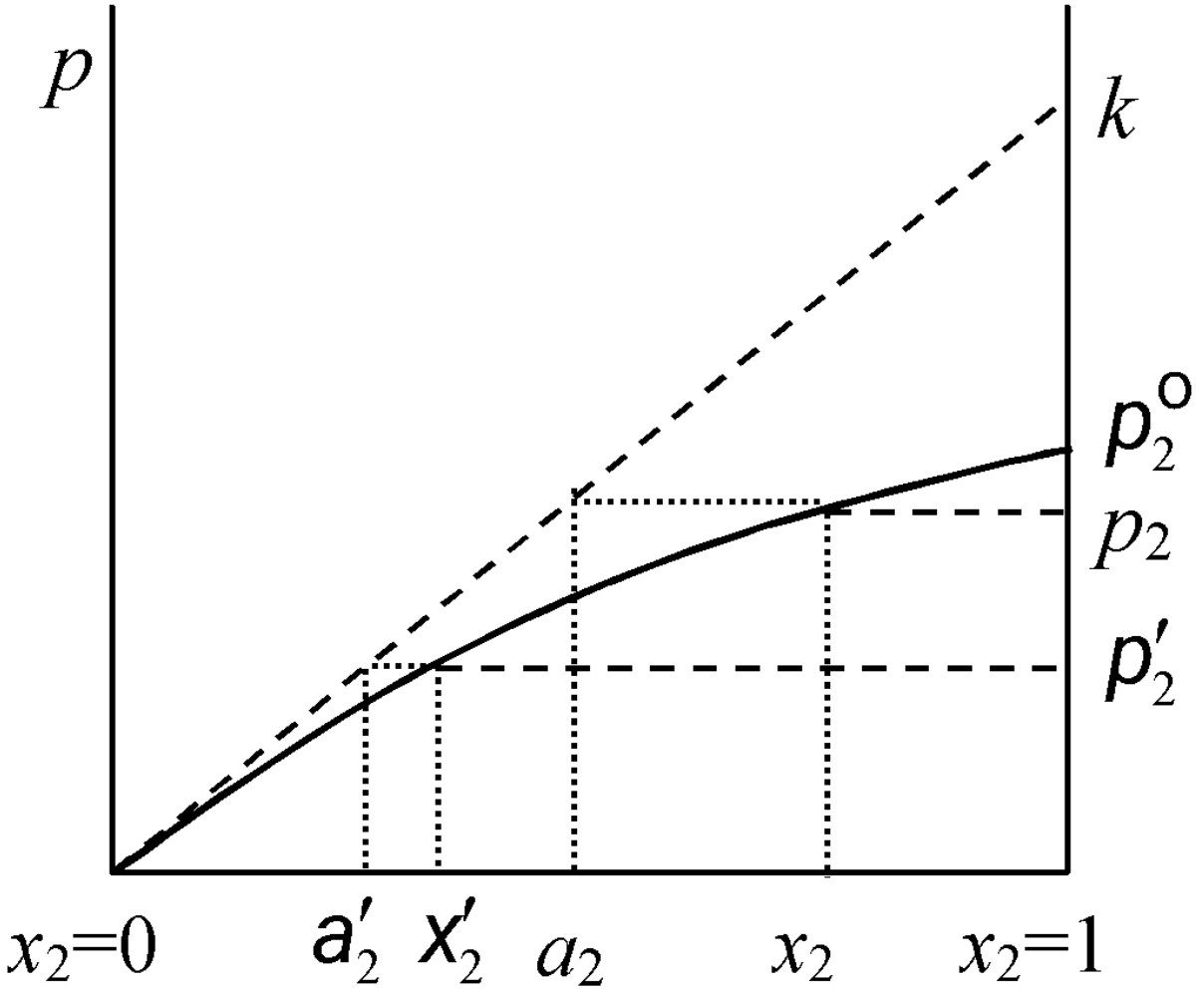
Стандартизация активности

$$a_i^{o} = 1; \qquad \gamma_i^{o} = 1$$

Стандартизация по закону Рауля



Стандартизация по закону Генри



Растворимость газов в жидкостях

$$x = kp_2 \qquad x = f_2 / f_2^{o} = p_2 / f_2^{o} = 1 / f_2^{o}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln \frac{x^{(2)}}{x^{(1)}} = \frac{\overline{H}_2 (T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

Равновесие жидкость – пар в бинарных системах

$$P = p_1 + p_2 = p_1^{o} x_1 + p_2^{o} x_2 = p_1^{o}(1 - x) + p_2^{o} x$$

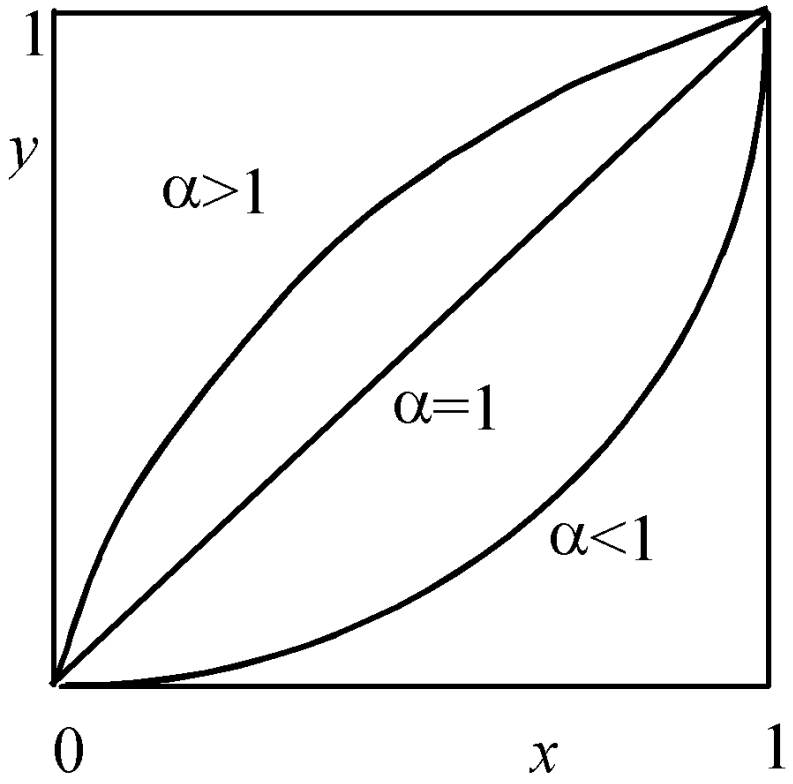
$$y = p_2/P = p_2^{o} x/P\,; \qquad y_1 = (1 - y) = p_1^{o}(1 - x)/P$$

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

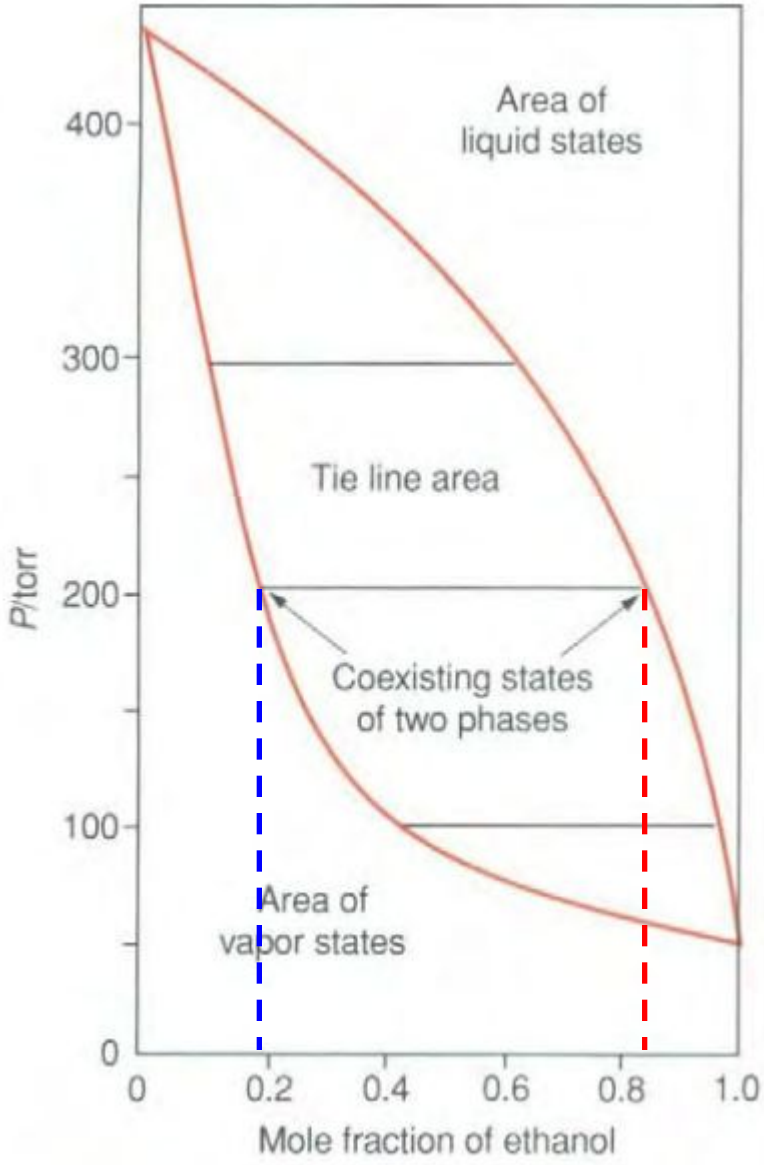
$$\alpha = p_2^{o}/p_1^{o}$$

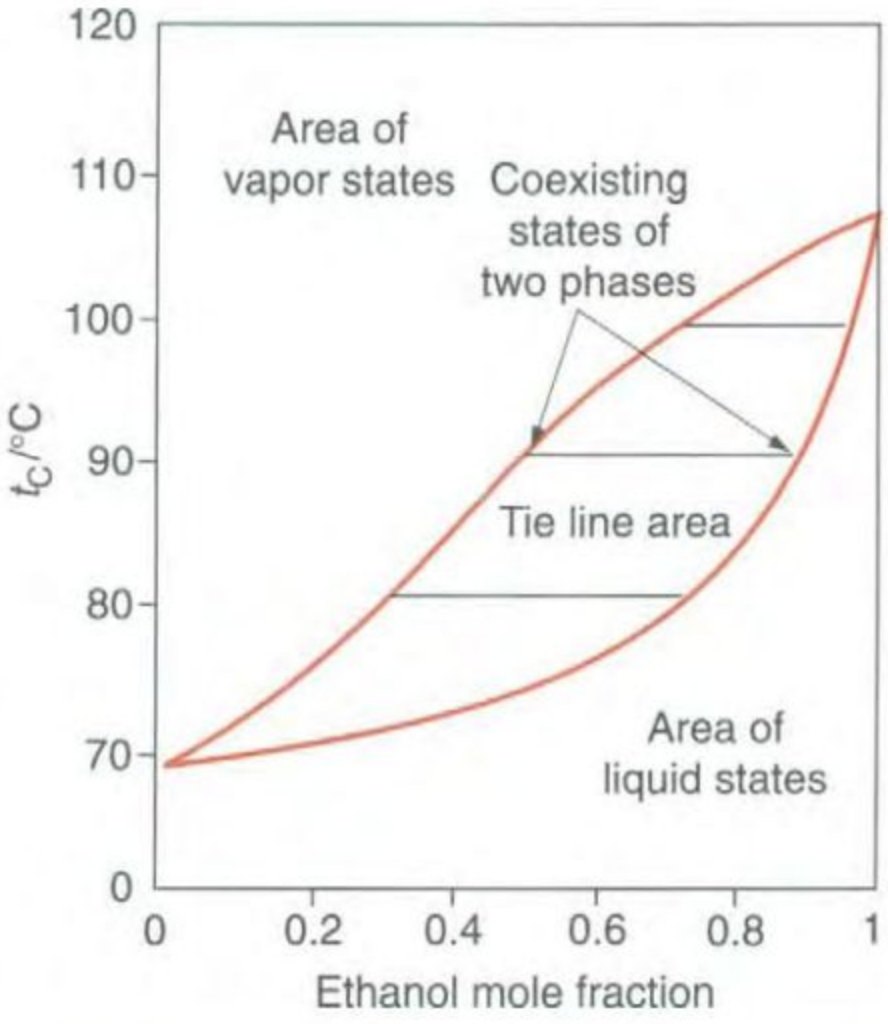
$$\alpha = 1 \quad y = x; \qquad \alpha > 1 \quad y > x; \qquad \alpha < 1 \quad y < x;$$

первый закон Коновалова



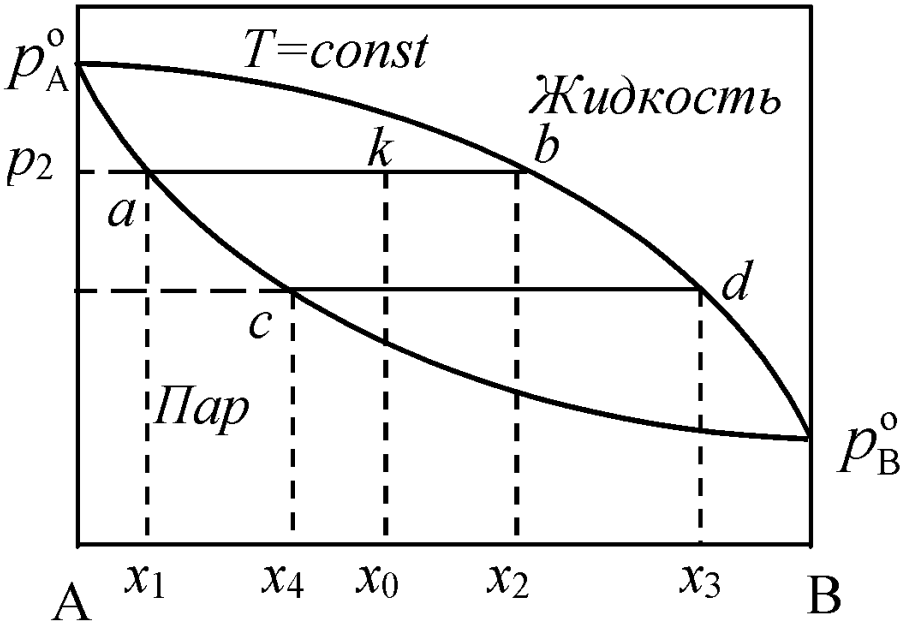
Зависимость состава пара от состава жидкости при разных значениях α





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

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

$$x_1 n^{\mathrm{I}} + x_2 n^{\mathrm{II}} = x_1 n^{\mathrm{I}} + x_2 (n - n^{\mathrm{I}}) = x_{\mathrm{o}} n$$

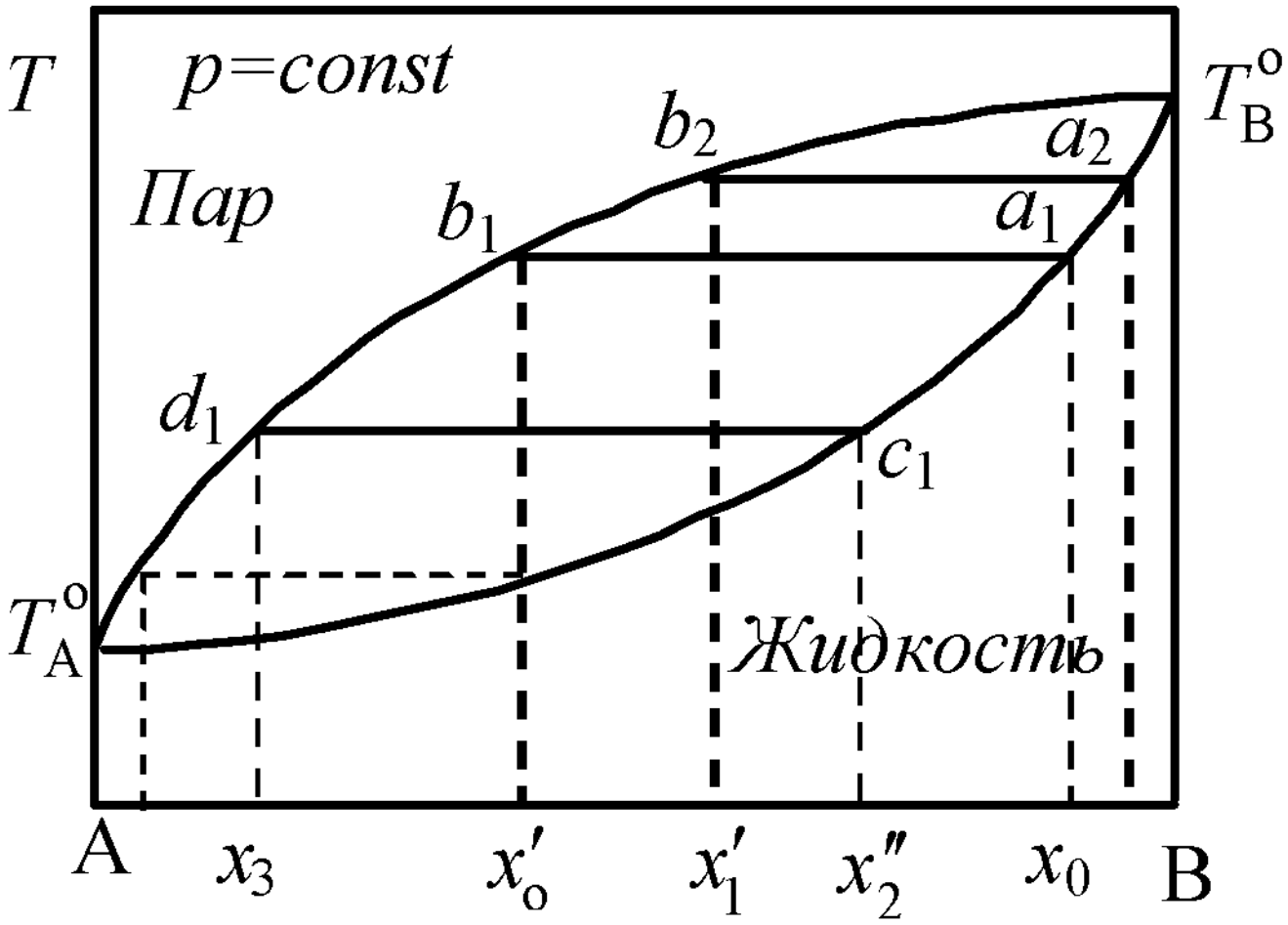
$$\omega_1 m^{\mathrm{I}} + \omega_2 m^{\mathrm{II}} = \omega_1 m^{\mathrm{I}} + \omega_2 (m - m^{\mathrm{I}}) = \omega_{\mathrm{o}} m.$$

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

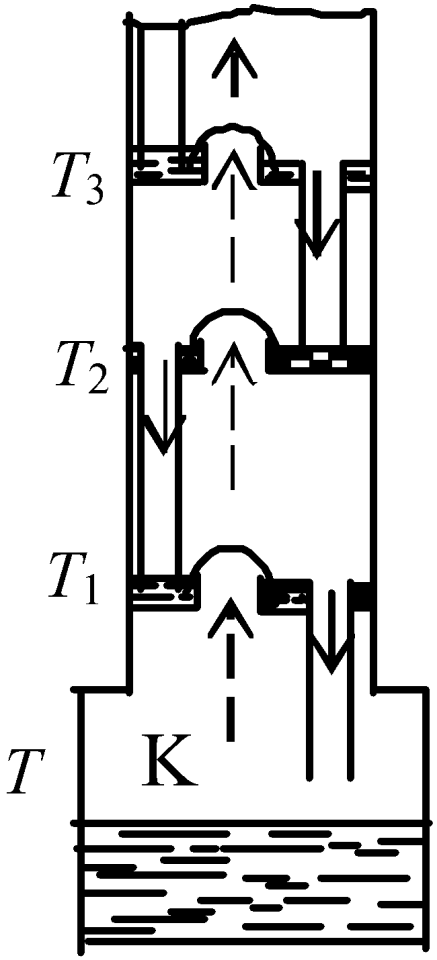
$$\frac{m^{\mathrm{I}}}{m^{\mathrm{II}}} = \frac{m^{\mathrm{I}}}{m - m^{\mathrm{I}}} = \frac{\omega_0 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_0} = \frac{kb}{ak}$$

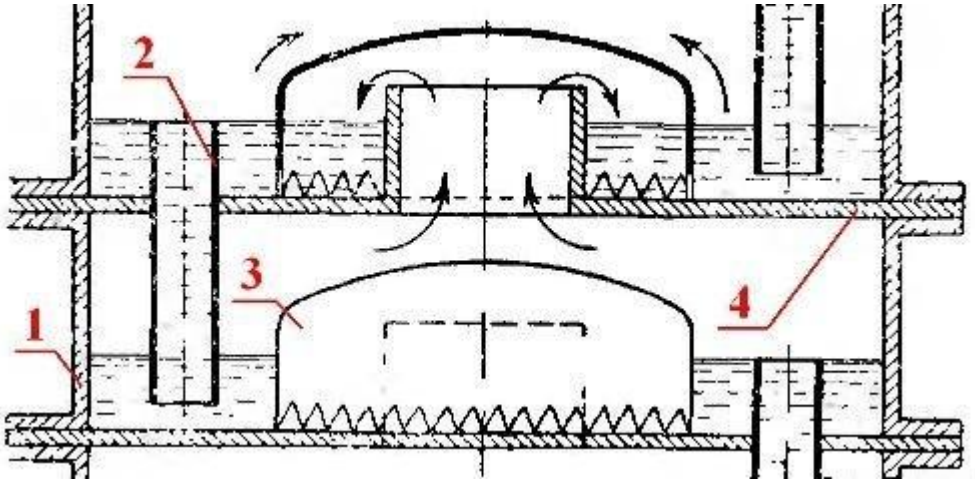
Разделение компонентов раствора

Фракционная перегонка

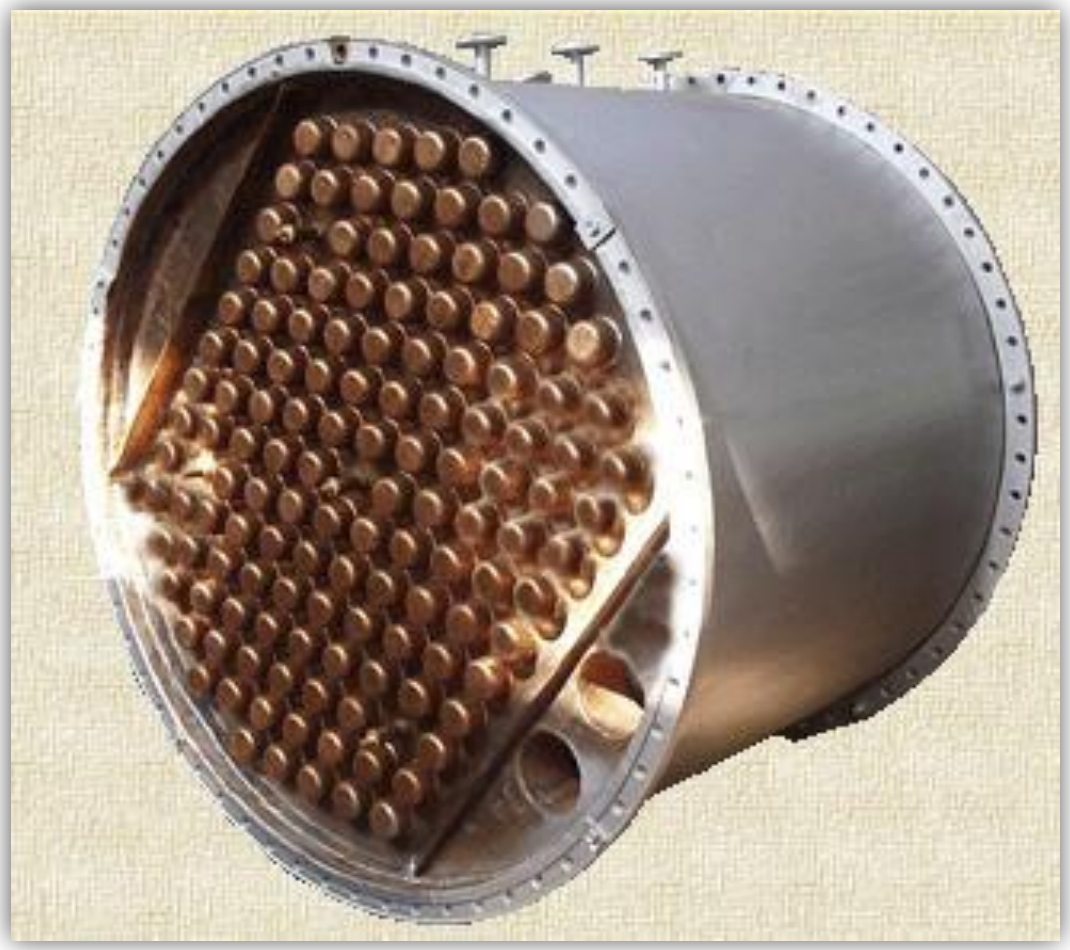


Ректификация

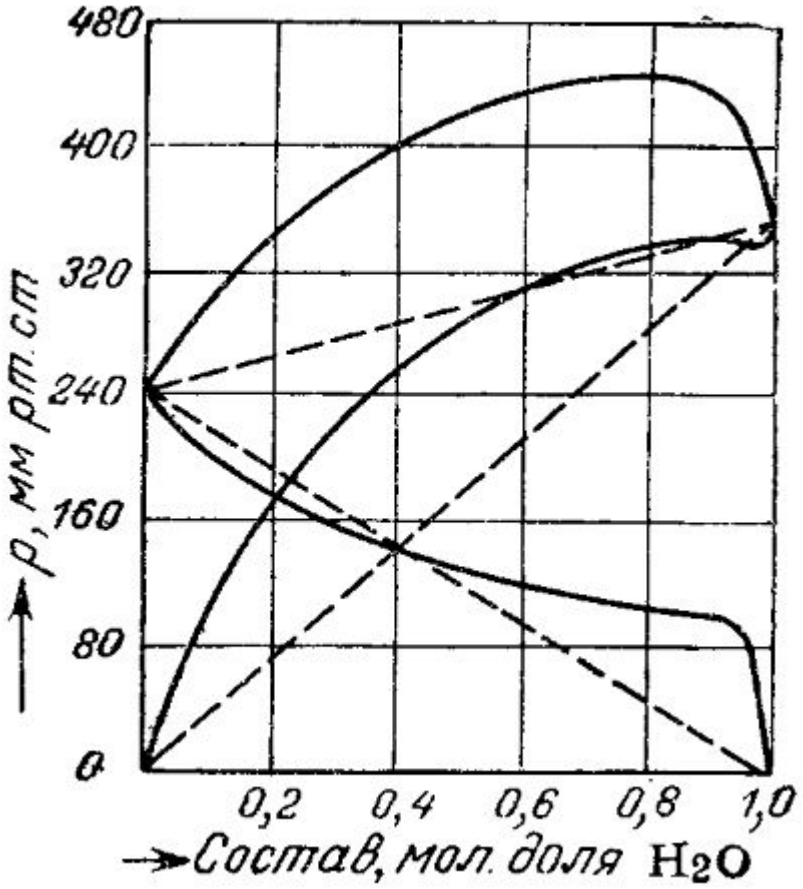




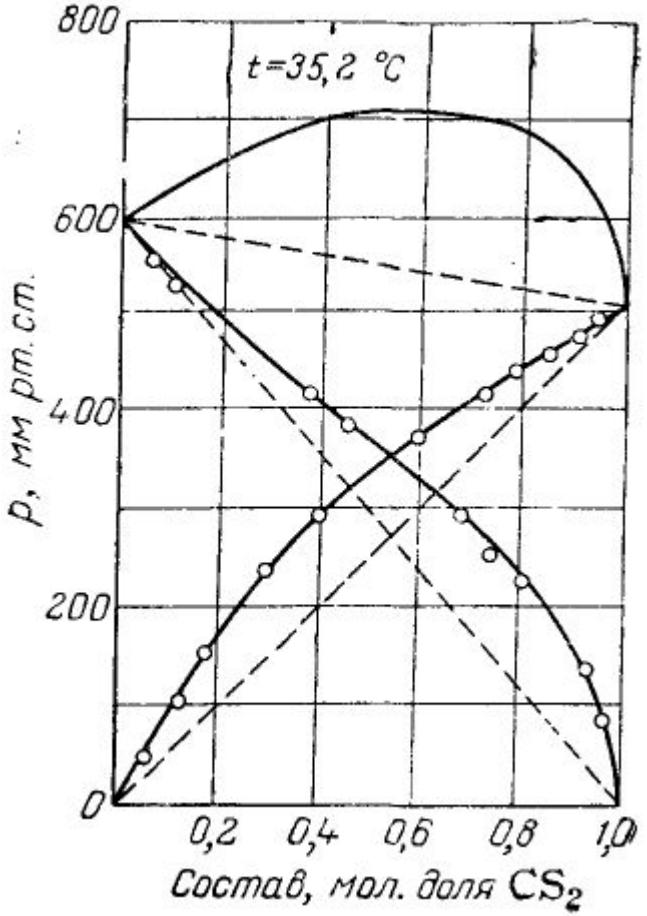
Упрощенная схема колпачковой ректификационной колонны:
1 – корпус; 2 – переливное устройство; 3 – колпачок (для простоты показан один, на практике их несколько десятков на тарелку); 4 – основание тарелки.



Азеотропные растворы



Пиридин - вода



Метилаль - сероуглерод

Второй закон Коновалова

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

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

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

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

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

$$dP = dp_1 + dp_2$$

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

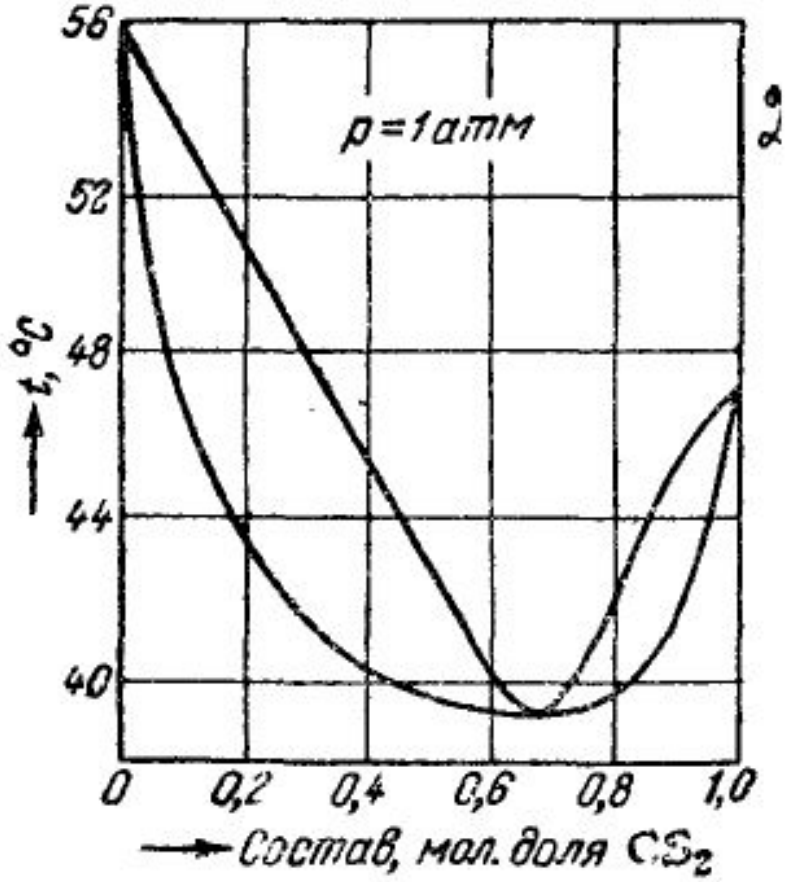
$$\frac{dP}{dx} = \frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx}$$

$$(dP/dx)_{ex} = 0, \qquad x_{ex} = y_{ex}$$

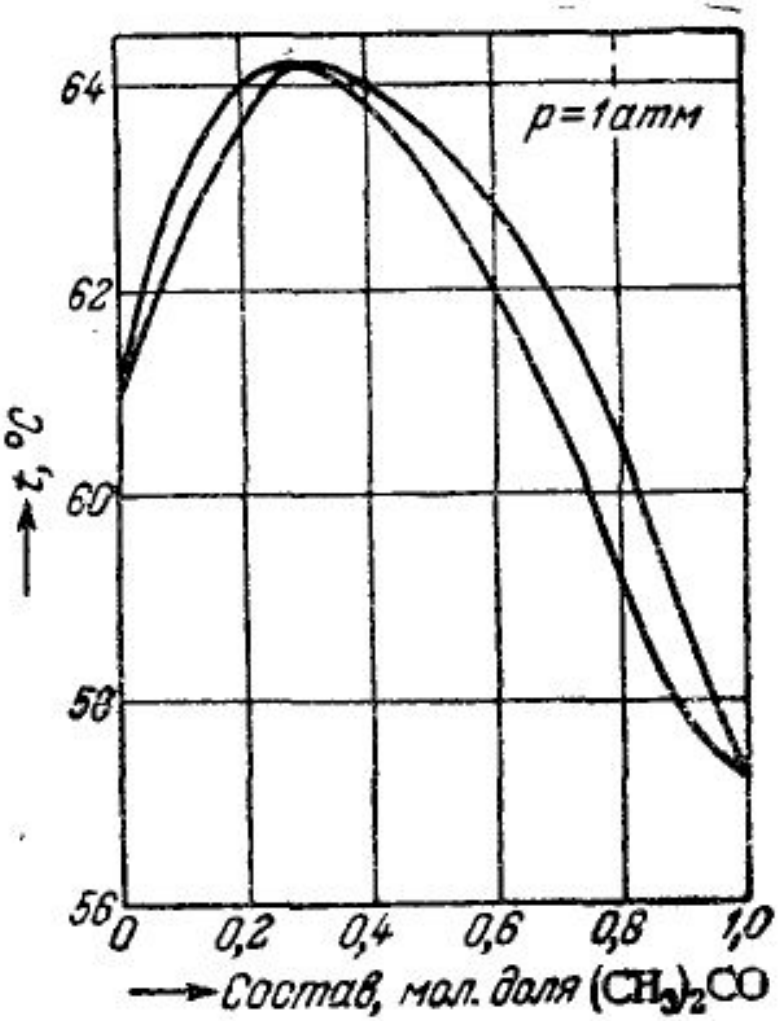
I закон: $dP/dx > 0; \quad dp_2/dx > 0; \quad y > x$

Азеотропные (нераздельно-кипящие) растворы

Компоненты		Точки кипения			Состав азеотропа вес. % B
A	B	A	B	азеотропа	
Минимум температур кипения					
H_2O	C_2H_5OH	100	78,30	78,15	95,57
H_2O	$н$-C_3H_7OH	100	97,19	87,72	71,69
$(CH_3)_2CO$	CS_2	56,25	46,25	39,25	67
$CHCl_3$	C_2H_5OH	61,2	78,2	59,3	6,8
Максимум температур кипения					
H_2O	HCl	100	—85	110	20.3
H_2O	HJ	100	—34	127	57
H_2O	HNO_3	100	86	120,5	68
H_2O	HCl	100	110	203	71,6

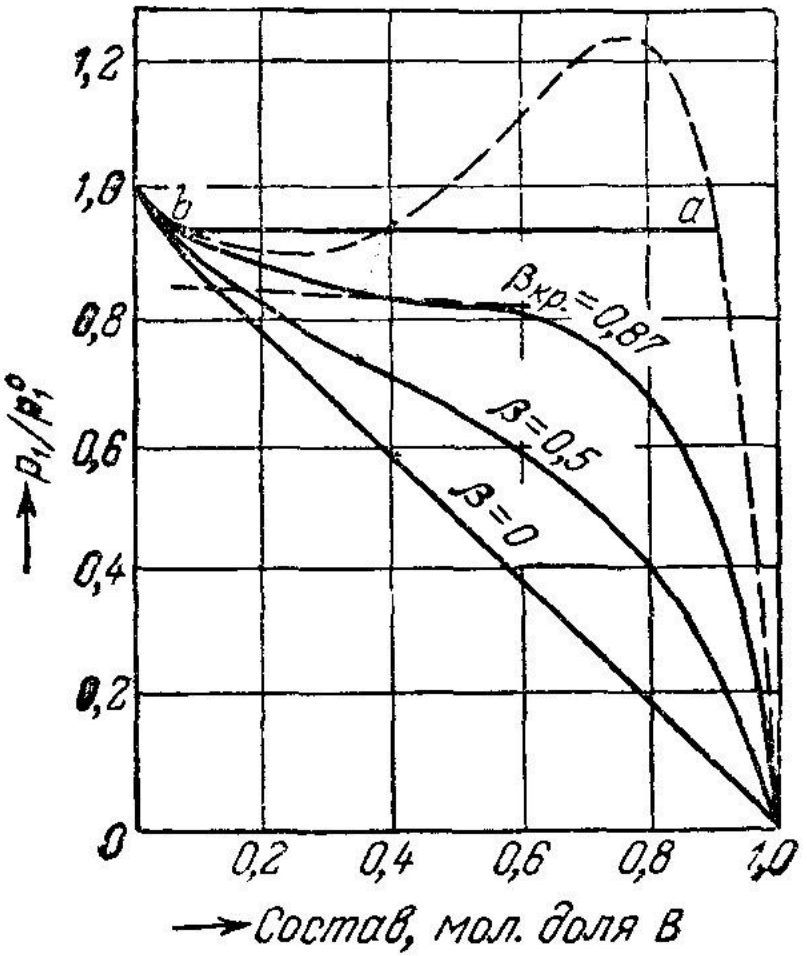


Метилаль - сероуглерод

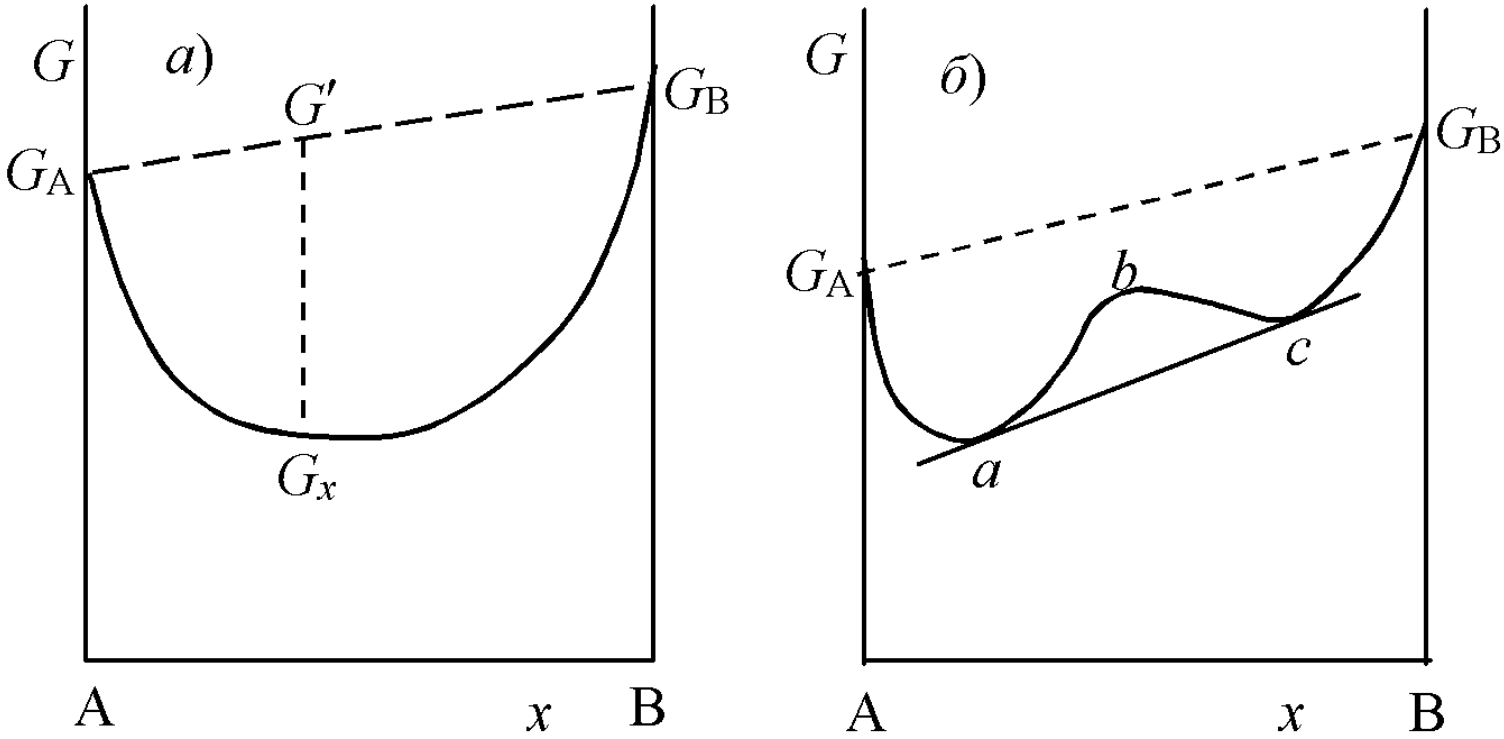


Хлороформ – ацетон

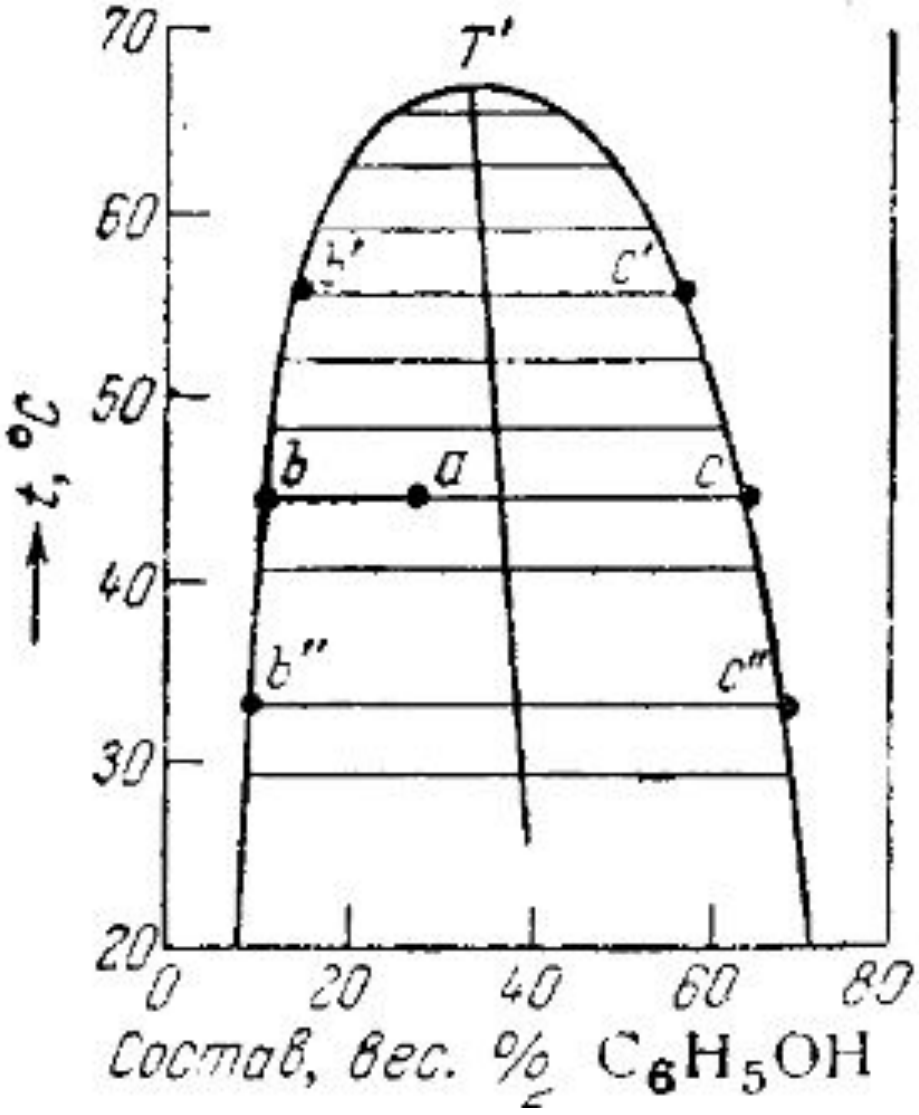
Ограниченная взаимная растворимость жидкостей



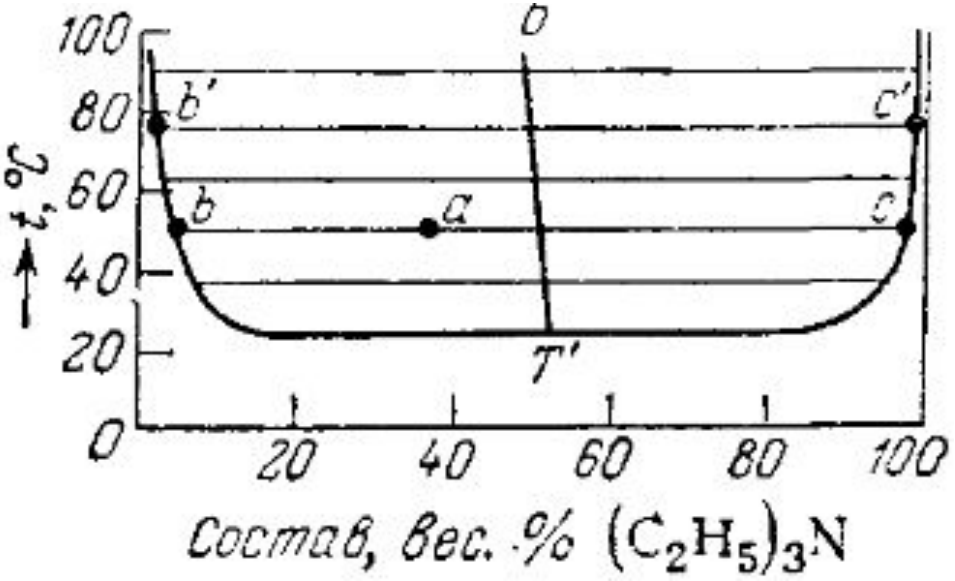
Зависимость энергии Гиббса от состава при образовании бинарного раствора



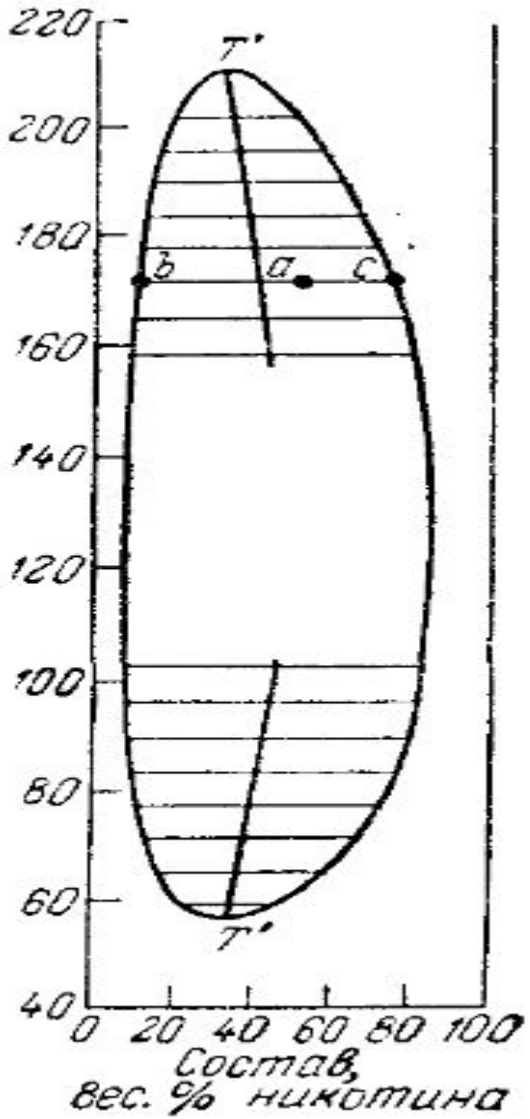
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,p} \geq 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2}\right)_{T,p,x_j} \geq 0$$



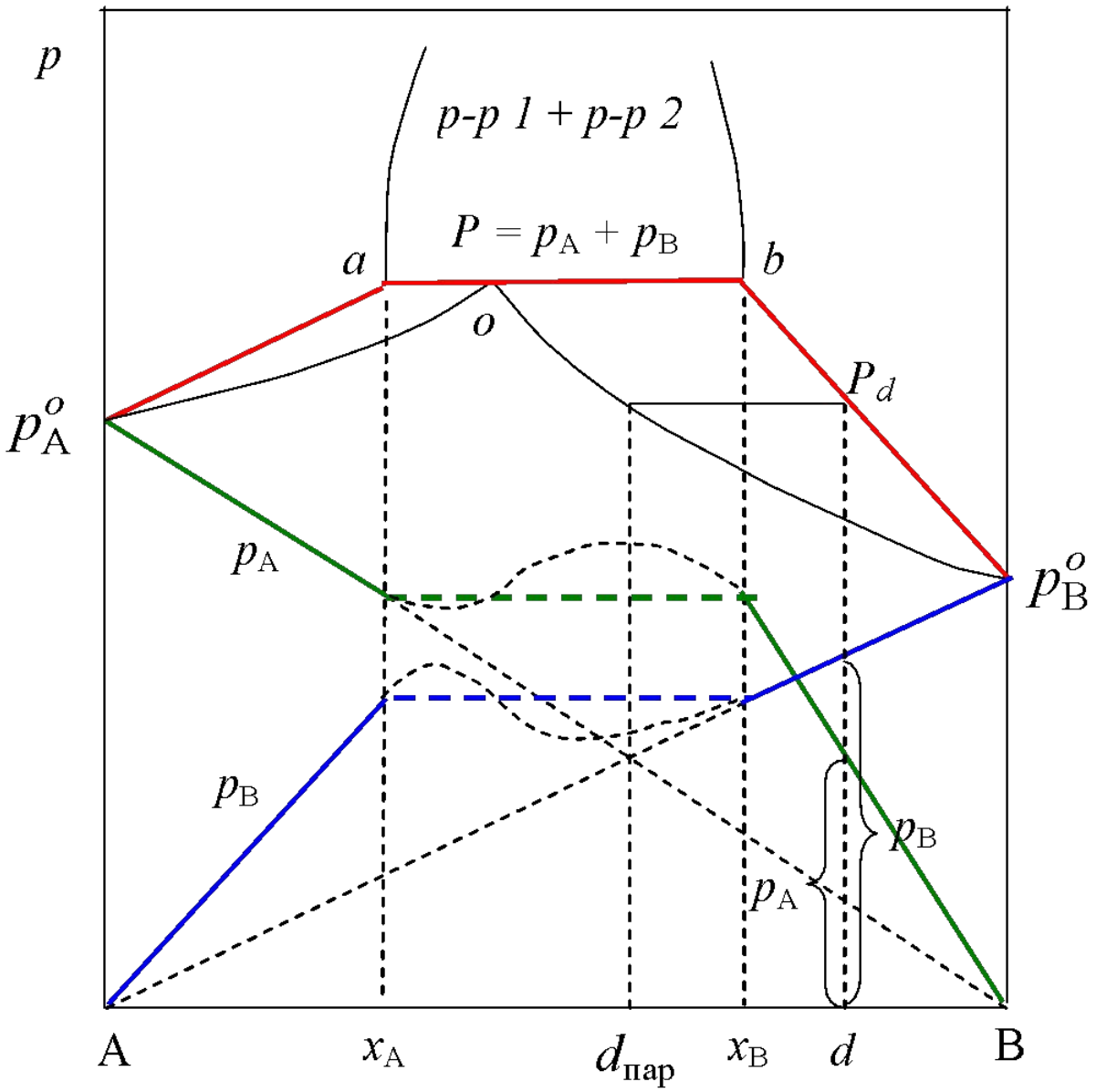
Вода - фенол

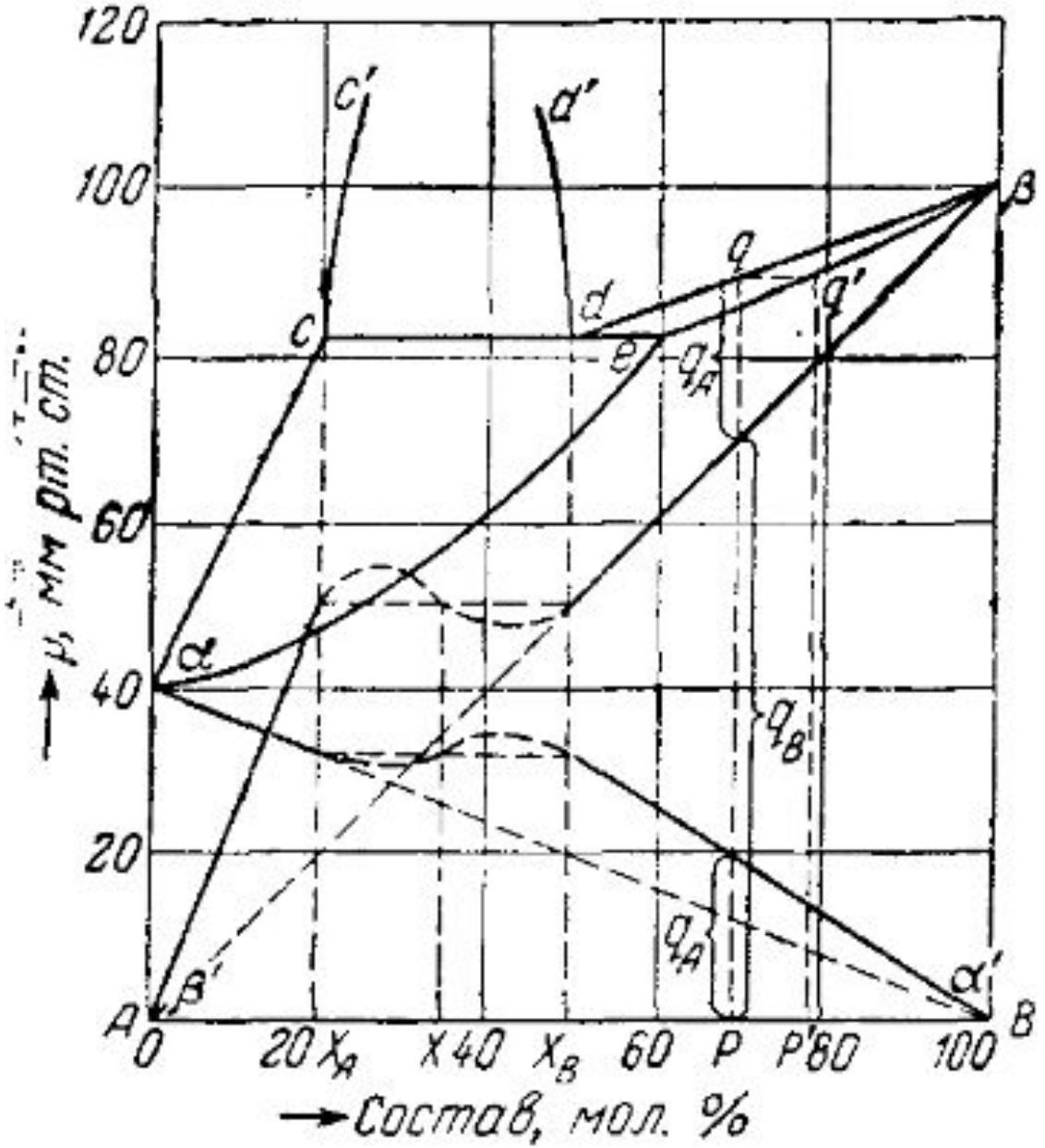


Вода - триэтиламин

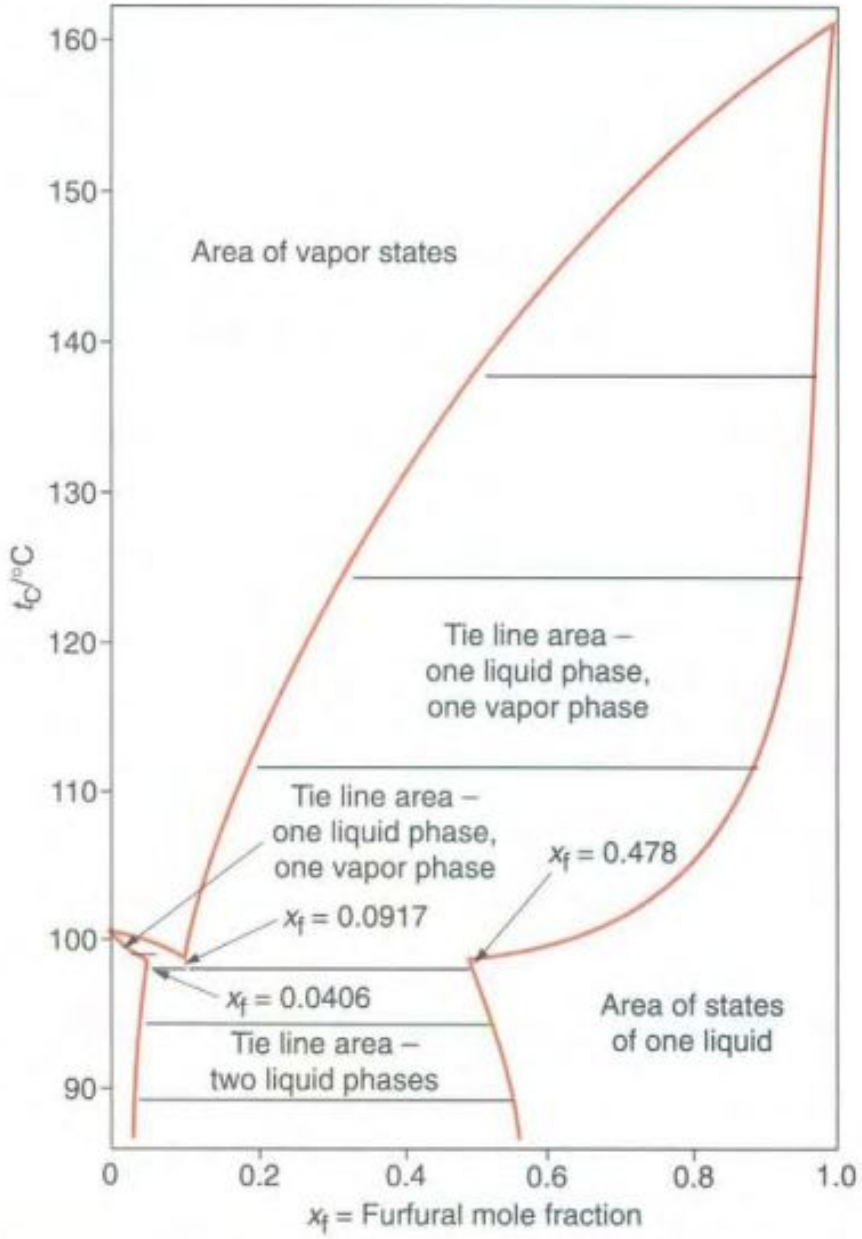


Давление пара над расслаивающимися растворами

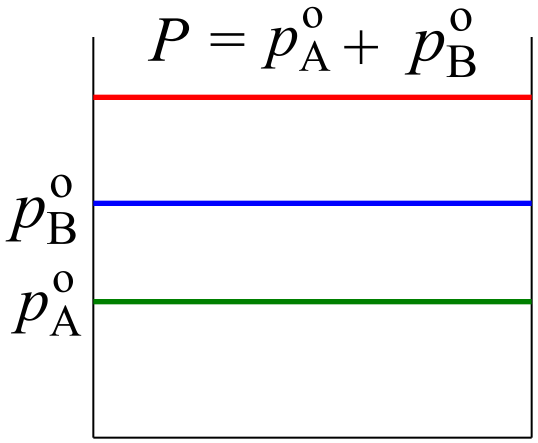




120
100
80
60
40
20
0
20
X_A
X
40
X_B
60
P
P'
80
100
A
B
c'
d'
c
d
e
q
q'
q_A
q_B
α
β
β'
α'
μ, мм рт. ст.
Состав, мол. %


160
150
140
130
120
110
100
90
t_C/°C
Area of vapor states
Tie line area –
one liquid phase,
one vapor phase
Tie line area –
one liquid phase,
one vapor phase
x_f = 0.478
x_f = 0.0917
x_f = 0.0406
Area of states
of one liquid
Tie line area –
two liquid phases
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
x_f = Furfural mole fraction

Практически взаимно нерастворимые жидкости



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

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

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