

# *Лекция 8*

Растворы жидкость - газ. Закон Генри.

Идеальные растворы. Закон Рауля

**Подготовила:**

**к.т.н. доцент кафедры химии**

**факультета естествознания БГПУ им. М.Танка**

**Мельникова Г.Б.**



*Растворимость* – концентрация компонента в насыщенном растворе.

*Насыщенный раствор* – раствор, содержащий при данной температуре максимальное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества.

Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на неё влияют все факторы, смещающие это равновесие.

Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы.

# Подходы к образованию растворов

➤ *Физическая теория* (XIX в.) рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы  $\Delta S$ ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют.

➤ *Химическая теория* (Д.И. Менделеев) рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы, что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества.

Растворение бесцветного сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется не  $\text{CuSO}_4$ , а голубой кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Вывод:** При растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: вандерваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей).

✓ Чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора. Количественная теория разработана только для идеальных растворов, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц  $E_{A-B}$  близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц  $E_{A-A}$  и  $E_{B-B}$ .

✓ К идеальным растворам можно отнести:

- газы
- газы в жидкостях
- растворы неполярных жидкостей.

## Определение зависимости равновесного свойства от состава раствора:

- а) устанавливается зависимость (в дифференциальной форме) равновесного свойства раствора от химического потенциала и других парциальных величин;
- б) находится интегральная форма этой зависимости для каждого из трех типов растворов: идеального, предельно разбавленного и неидеального.

# Растворимость газов в газах

- Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними  $\Rightarrow$  газы смешиваются в любых соотношениях.
- При очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость.
- Газовые смеси описываются

## **законом Дальтона:**

*Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов:*

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i = \frac{RT}{V} \sum \nu_i$$

$$P_i = \frac{P_{\text{общ}} \nu_i}{\sum \nu_i}$$

# Растворы жидкость-газ

Растворимость газов в жидкостях зависит от :

- природы газа и жидкости (**наибольшее влияние**)
- давления
- температуры
- концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

*Например:* В 1 л воды при  $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $p = 1 \text{ атм}$  растворяется 0,017 л азота, 748,8 л аммиака или 427,8 л хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода).

❖ Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот.

- Растворимость смеси идеальных газов подчиняется закону Дальтона:

*Растворимость отдельных компонентов газовой смеси пропорциональна их парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газовых компонентов.*

- Законы Генри и Дальтона справедливы только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными.
- Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры (уравнение Клайперона – Клаузиуса)

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$X$  – мольная доля газа в растворе;  $\Delta H$  – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе.

- При растворении газа в жидкости выделяется теплота ( $\Delta H < 0$ ), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается.
- Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается уравнением Сеченова:

$$\lg \frac{X_0}{X} = \bar{k} C$$

$X$  и  $X_0$  – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией  $C$ .

# Давление насыщенного газа над раствором

- Условие равновесия  $i$ -го компонента в растворе и паре выражается равенством их химических потенциалов или дифференциалов химических потенциалов:

$$\mu_i = \mu'_i, \quad d\mu_i = d\mu'_i$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал компонента в растворе;  $\mu'_i$  — химический потенциал компонента в паре над раствором.

- Если пар  $i$ -го компонента подчиняется законам идеальных газов, то связь давления насыщенного пара компонента над раствором с химическим потенциалом этого компонента над раствором выражается соотношением:  $d\mu'_i = RT \, d \ln p_i$

где  $p_i$  — парциальное давление пара любого компонента над раствором

- **Зависимость химического потенциала  $i$ -го компонента в растворе от состава раствора выражается соотношением**  $RT d \ln p_i = RT d \ln x_i$

**В интегральной форме уравнение имеет вид:**  $d \ln p_i = d \ln x_i$

## Идеальные растворы

Проинтегрируем уравнение в пределах от  $p_i^*$  до  $p_i$  и от  $x_i = 1$  до  $x_i$ , получим

$$\ln \frac{p_i}{p_i^*} = \ln x_i$$

отсюда для бинарного раствора:  $p_1 = p_1^* x_1$     $p_2 = p_2^* x_2$

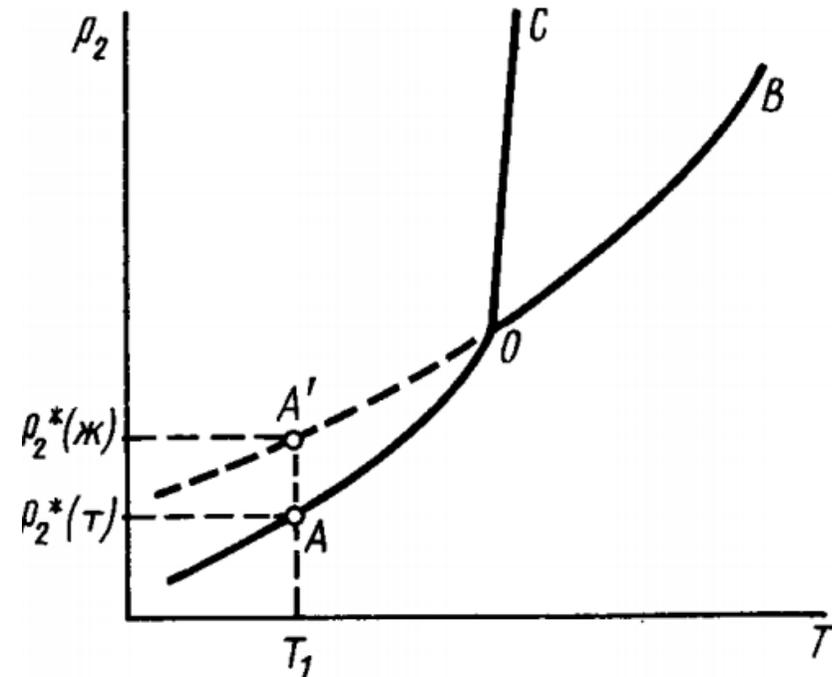
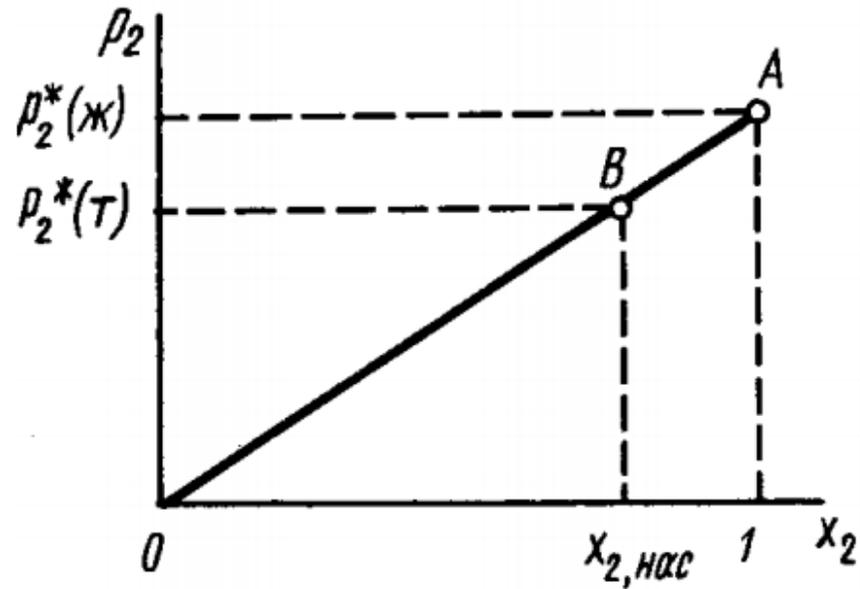
где  $p_1^*$  — давление пара над чистым растворителем;  $p_2^*$  — давление пара над (чистым) жидким растворенным веществом.



**закон Рауля или уравнение Рауля:** равновесное парциальное давление пара компонента в идеальном растворе пропорционально молярной доле этого компонента в растворе.

**Физический смысл:** химический потенциал вещества в растворе всегда понижен относительно химического потенциала чистого компонента ( $x_i < 1$ ) и поэтому при равновесии всегда понижено парциальное давление этого компонента в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором.

# Зависимость парциального давления пара компонента от состава и температуры



# Предельно разбавленные растворы

Уравнение Рауля применимо к растворителю, т. е. справедливо соотношение  $p_1 = p_1^* x_1$

Можно определить молекулярную массу  $M_2$  нелетучего растворенного вещества, если известно давление пара растворителя над разбавленным раствором.

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = 1 - x_1 \quad \frac{\Delta p_1}{p_1^*} = x_2$$

где  $\frac{\Delta p_1}{p_1^*}$  — относительное понижение давления пара растворителя над раствором; оно равно молярной доле растворенного вещества.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1}; n_2 = \frac{g_2}{M_2} \quad M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^*)}$$

где  $M_1$  — молекулярная масса растворителя;  $g_1$  — масса растворителя;  $g_2$  — масса растворенного вещества.

- К растворенному веществу в предельно разбавленном растворе формула Рауля не применима.

$$d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad \ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad p_2 = K_2 x_2,$$

$\ln K_2$  — постоянная интегрирования

# Закон Генри

- парциальное давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества в этом растворе. Постоянная Генри  $K_2$  определяется экстраполяцией опытных данных

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{P_2}{x_2} \right)$$

$$C_i = k p_i$$

Здесь  $C_i$  – концентрация  $i$ -го газа в жидкости;  $k$  – коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри), зависящий от природы газа, жидкости и т.д.

в предельно разбавленных растворах растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению над раствором

$$x_2 = \frac{1}{K_2} p_2$$

где  $x_2$  — молярная доля растворенного газа;  $\frac{1}{K_2}$  — константа, зависящая от температуры;  $p_2$  — давление газа над раствором.

На практике количество растворенного газа принято выражать не в молярных долях, а в объемных единицах. Если объем газа измеряется при температуре опыта, то уравнение Генри имеет вид

$$V_T = K_{\text{раст}} p_2$$

где  $K_{\text{раст}}$  — коэффициент растворимости. Коэффициент растворимости — это объем газа (измеренный при температуре опыта), который растворяется при данной температуре в единице объема растворителя при парциальном давлении газа, равном 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

# Неидеальные растворы

- Для неидеальных растворов в уравнение нужно подставить выражение для химического потенциала тогда  $d \ln p_i = d \ln a_i$

$$\ln p_i = \ln a_i + \ln K_i \quad p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2$$

- По давлению пара можно определить активность  $i$ -го компонента раствора. Пусть пар является идеальным газом, а раствор неидеальным. Тогда для раствора произвольного состава можно записать:

$$\mu_{i,ж}^* + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_{i,п}^* + RT \ln p_{i,неид}$$

- Для чистой  $i$ -ой жидкости химические потенциалы жидкости и пара одинаковы, поэтому можно записать:

$$\mu_{i,ж}^* = \mu_{i,п}^* + RT \ln p_i^*$$

$$RT \ln x_i \gamma_i = RT \ln \frac{p_{i,неид}}{p_i^*} \quad x_i \gamma_i = \frac{p_{i,неид}}{p_i^*} \quad \gamma_i = \frac{p_{i,неид}}{p_{i,ид}}$$

# Испарение. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

**Парообразование (испарение или сублимация)** – переход вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное (пар).

Испарение - переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости.

Вследствие теплового движения молекул испарение возможно при любой температуре, но с возрастанием температуры скорость испарения увеличивается. *Переход твердых тел в газообразное состояние называется возгонкой или сублимацией.*

- В закрытой системе испарение индивидуальных веществ происходит при постоянной заданной температуре до тех пор, пока пространство над жидкостью не заполнится насыщенным паром. Когда давление насыщенного пара станет равным внешнему давлению, испарение переходит в кипение.
- Наиболее высокой температурой кипения является критическая температура данного вещества. Критическая температура и давление определяют критическую точку – конечную точку на равновесной кривой испарения. Выше этой точки сосуществование двух фаз – жидкости и пара – невозможно.

При переходе жидкости в пар молекулы должны преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости. Работа против этих сил (работа выхода) и работа уже образовавшегося пара против внешнего давления совершаются за счет кинетической энергии теплового движения молекул  $\Rightarrow$  в результате испарения жидкость охлаждается. Чтобы процесс испарения протекал при постоянной температуре, необходимо сообщать каждой единице массы вещества определенное количество теплоты  $\Delta_{\text{vap}} H$  (Дж·моль<sup>-1</sup>), называемое теплотой (энтальпией) испарения.

Таким образом, энтальпия испарения, как и энтальпия плавления, положительна  $\Delta_{\text{vap}} H > 0$ . При испарении объем пара во много раз больше соответствующего объема жидкости, поэтому в уравнении Клапейрона – Клаузиуса производная  $dP/dT$  всегда положительна:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} V}$$

где  $\Delta_{\text{vap}} H = H(\text{г}) - H(\text{ж})$ ;  $\Delta_{\text{vap}} V = V(\text{г}) - V(\text{ж})$ . Поэтому с *ростом температуры* давление насыщенного пара жидкости *увеличивается*.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (строго термодинамическое), не имеет практического применения, так как содержит четыре параметра, зависящие от температуры:

$$P = f(T), \Delta_{\text{vap}}H = f(T), \bar{V}(\text{ж}) = f(T), V(\Gamma) = f(T)$$

Для нахождения одного из них необходимо знать остальные три. В простейшем случае можно воспользоваться следующими приближениями.

• При температурах, далеких от критических,  $V(\text{г}) \gg V(\text{ж})$ , поэтому объемом конденсированной фазы в уравнении можно пренебречь. Если же в данной области температур насыщенный пар считать идеальным газом, то для одного моля пара  $V(\text{г}) = RT/P$ , и окончательно получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{TV(\text{г})} = \frac{P\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

Энтальпия испарения уменьшается с ростом температуры, не сильно убывая в средних интервалах температур (от температуры плавления до нормальной температуры кипения) и очень сильно вблизи критической температуры, при которой  $\Delta_{\text{vap}}H = 0$ .

- С увеличением температуры уменьшается работа выхода молекул из жидкости и возрастает доля молекул, обладающих необходимой кинетической энергией, что и приводит к уменьшению энтальпии испарения. Уменьшение  $\Delta_{\text{vap}}H$  с ростом температуры также очевидно, если воспользоваться уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_2) = \Delta_{\text{vap}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}}C dT$$

где  $\Delta_{\text{vap}}C = C(\text{п}) - C(\text{ж}) = C(\text{г}) - C(\text{ж})$  и  $\Delta_{\text{vap}}C < 0$

Применение формулы Кирхгофа в виде осложняется тем, что в равновесной системе «жидкость – пар» с изменением температуры изменяется и давление, поэтому теплоемкость пара  $C(\text{г})$  и теплоемкость жидкости  $C(\text{ж})$  не являются теплоемкостями при постоянном давлении. На практике обычно для процессов испарения при температурах, далеких от критических (где  $\Delta_{\text{vap}}V \approx V(\text{г}) = RT/P$ ), принимают приближенно, что

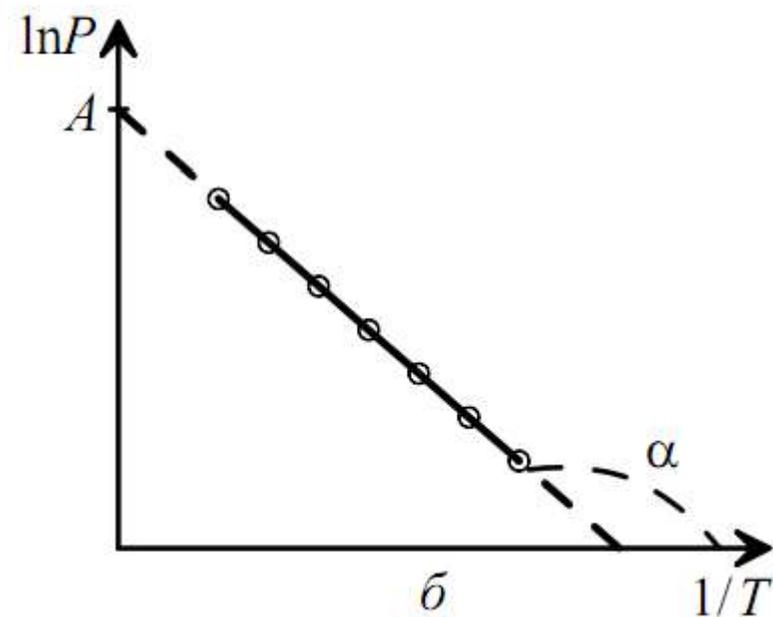
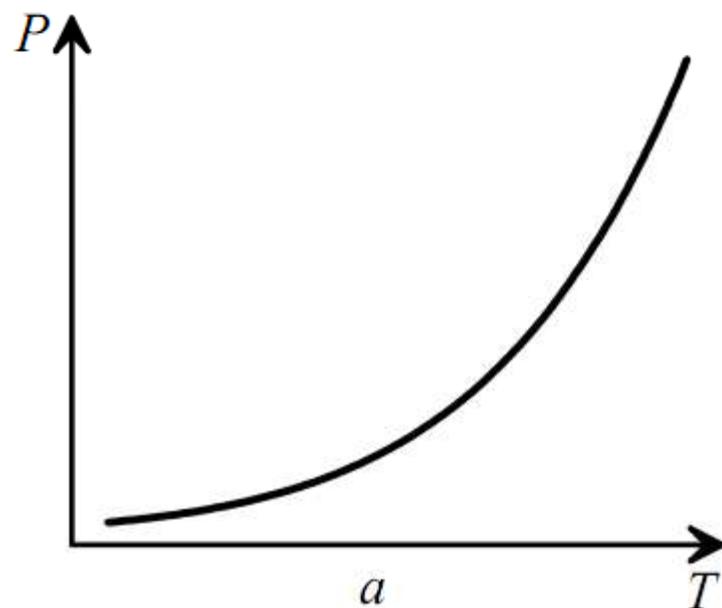
$$C(\text{г}) - C(\text{ж}) \cong C_P(\text{г}) - C_P(\text{ж}) = \Delta_{\text{vap}} C_P < 0$$

$$\Delta_{\text{vap}} H(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_P dT$$

в небольшом интервале температур (далеких от критической точки) можно допустить, что энтальпия испарения не зависит от температуры. Тогда, проинтегрировав, получаем

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} + A$$

# Зависимость давления насыщенного пара от температуры



Энтальпии испарения жидкостей связаны с их нормальными температурами кипения (температурами кипения при внешнем давлении, равном 1 атм). Согласно правилу Трウトона молярные энтропии испарения различных жидкостей в нормальных точках кипения одинаковы и равны:

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} = 85 - 89 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Если давление выразить в атм и учесть, что при нормальной температуре кипения давление насыщенного пара жидкости равно внешнему давлению 1 атм, то получаем уравнение для оценки давления насыщенного пара жидкости при температуре T:

$$\ln(P, \text{атм}) = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S \cdot T_b}{RT} = \frac{89}{R} - \frac{89 \cdot T_b}{RT} \cong 10,70 - 10,70 \cdot \frac{T_b}{T}$$

$$d \ln P = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_P dT}{RT^2}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_1)}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_P dT + \text{const}$$

температурная зависимость энтальпии сублимации определяется уравнением

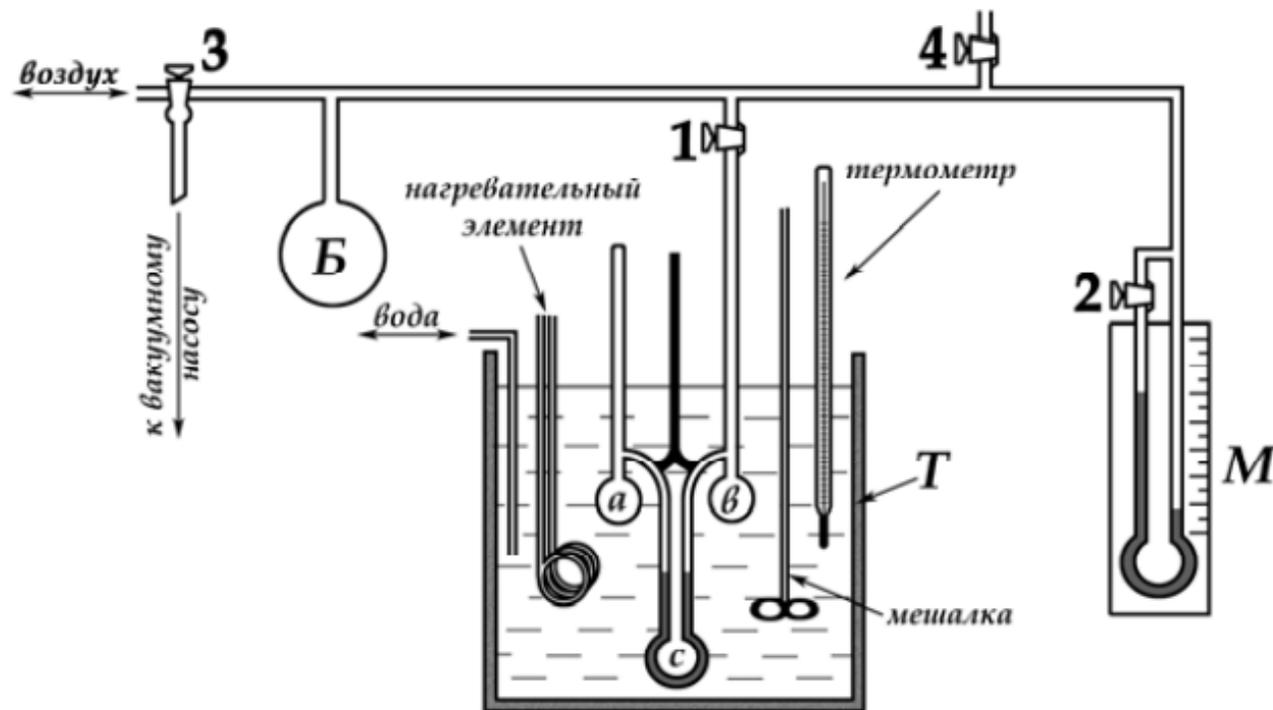
$$\Delta_{\text{sub}} H(T_2) = \Delta_{\text{sub}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{sub}} C_P dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

Введение постороннего (инертного) газа изменяет давление насыщенного пара жидкости при неизменной температуре. Увеличение давления насыщенного пара происходит даже в том случае, если газ не растворяется в жидкости, и определяется влиянием давления на свойства конденсированной фазы. Этот эффект будет проявляться при высоких давлениях инертного газа и связан с увеличением энергии Гиббса жидкости с повышением давления

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ И НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

Тензиметр (от лат. *tendere* – натягивать, напрягать) – это прибор для измерения давления насыщенных паров. Измерения проводятся в закрытой вакуумированной системе.



# Взаимная растворимость жидкостей

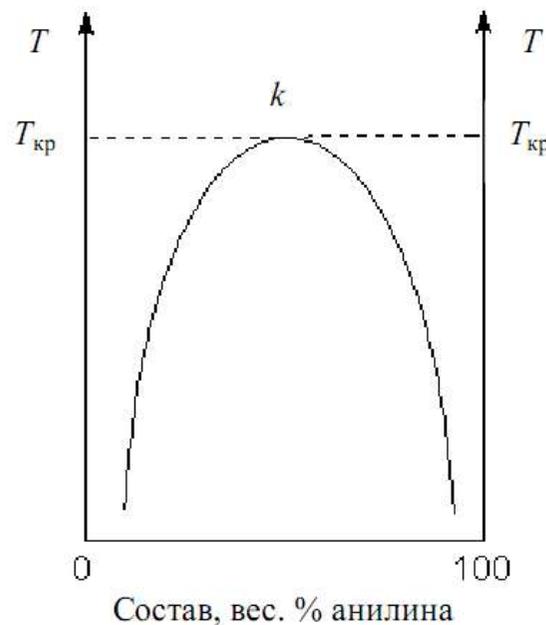
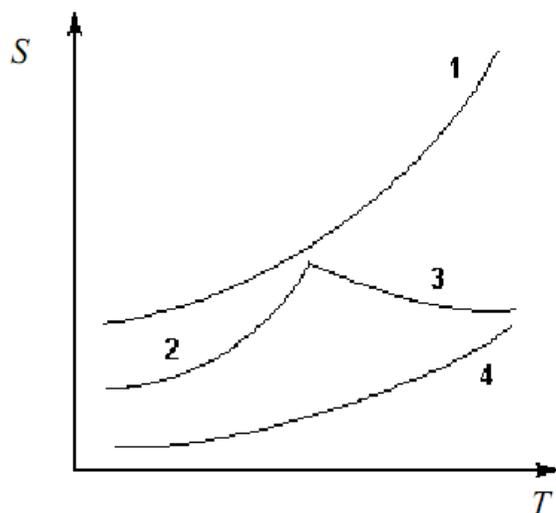


Диаграмма растворимости системы анилин – вода

Область под кривой - это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ( $T_{кр}$ ), взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

## Растворимость твердых веществ в жидкостях



1 —  $\text{KNO}_3$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

3 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 4 —  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Зависимость растворимости  $S$  от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости. Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье).