

*Термодинамикалық
функциялық
ерітінділер
құрамына
тәуелділігі.*

Ерітінділер термодинамикасы

Ерітінділердің физика-химиялық және термодинамикалық шамалары. Ерітінділер құрамдастарының активтілігі.

Термодинамикалық функциялардың ерітінділер құрамына тәуелділігі. Гиббс-Дюгем тендеуі.

Заттардың суда еруі.

Еру жылуы. Ерітінділерді араластыру ерітінділерді араластыру жылуы.

Аса қаныққан ерітінділер термодинамикасы. Аса қанығудың физикалық мәнісі.

Қаныққан бу мен ерітінді жүйесіндегі тепе-теңдік ерекшеліктері.

Бу және ерітінді жүйесіндегі тепе-теңдік термодинамикасы.

Рауль-Генри заңы. Гиббс-Коновалов заңдары.

Химиялық термодинамика — физикалық химияның химиядағы термодинамикалық құбылыстарды (химиялық реакция, фазалық ауысулар (еру, булану, кристалдану, т.б.), сонымен қатар заттардың термодинамикалық қасиеттерінің олардың құрамы мен агрегаттық күйіне тәуелділігін қарастыратын саласы

Термохимия әр түрлі заттардың жылу сыйымдылығын, жану жылуын, реакцияның жылу эффектісін, түзілу жылуын, еру жылуын, т.б. зерттейді.

Еру жылуы – 1 моль затты еріткіштің өте көп мөлшерінде еріткенде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшері.

Ерудің интеграл жылуы – еріткіштің белгілі мөлшерінде 1 моль затты еріткенде сіңірілетін немесе бөлінетін жылу мөлшері.

Нейтралдау жылуы – қышқылды негізбен нейтралдағанда 1 моль H_2O түзілгенде бөлінетін жылу мөлшері.

Еру жылуы – 1 моль зат еріткіштің шексіз көп мөлшерінде еріген кездегі жылулық эффектiсi. Еру жылуы екі құраушыдан тұрады: кристалдық тор жылулық эффектiсi (қатты заттар үшін) және сольватация жылуы:

$$\Delta H_{\text{еру}} = \Delta H_{\text{кр.тор}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

$\Delta H_{\text{кр.тор}}$ әрқашан оң (кристалдық торды бұзуға энергия жұмсау қажет), ал $\Delta H_{\text{сольв}}$ әрқашан теріс болатындықтан, $\Delta H_{\text{еру}}$, $\Delta H_{\text{кр.тор}}$ және $\Delta H_{\text{сольв}}$ абсолюттік шамаларының қатынастары арқылы анықталады:

$$\Delta H_{\text{еру}} = |\Delta H_{\text{кр.тор}}| - |\Delta H_{\text{сольв}}|$$

Еріген заттар бөлшектерінің сольваттануы негізінен ерітінді концентрациясына тәуелді болғандықтан, еру жылуының бірнеше түрі болады.

Идеал ерітінді. Рауль заңы. Кез келген затты еріткенде еріткіш буының қысымы төмендейтінін көптеген тәжірибе керсетті. Осы негізде ерітінді құрамы мен бу қысымының төмендеуі араараларындағы байланысты Ф.Рауль ашқан. Оған дейінгі оқымыстылар қышқылдар мен негіздердің судағы ерітінділерін ғана онда кездесетін диссоциация сияқты, әлі табиғаты толық айқын емес құбылыстарға келгенде, оны түсіндіре алмады.

1822 жылы Рауль отыздан астам органикалық қосылыстың судағы әр түрлі концентрациялы ерітінділерін зерттеп, олардың қату температураларын анықтайды. Қандай қосылыс болмасын, олардың бір молін литр еріткішке (суда) еріткенде, осы ерітінділердің бәрінің қатаю температуралары бір шамаға, дәлірек айтқанда $1,85^{\circ}\text{C}$ -қа төмендейтінін байқайды. Бұл заңдылық еріген заттың табиғатына тәуелсіз болды. Ол судың орнына бензолды алып, онда да бір мольден бірнеше органикалық қосылыстарды ерітеді. Мұнда да құрылысы мен табиғатына тәуелсіз бірдей көлемдегі бензолда бірдей мольдегі органикалық қосылыстарды еріткенде ерітінділердің қату температуралары бір шамаға ғана төмендеген.

Мысалы, Рауль тәжірибесіндегі ерітінділердің бәрі де $5,2^{\circ}\text{C}$ температурада қатқан, ал таза бензол $5,5^{\circ}\text{C}$ -та кристалданады. Сосын, Рауль, 1886 жылы қату температурасынан кейін сусыз ерітінділердің бу қысымын анықтауға ауысады. Бұл, 1887 жылғы ғылыми баспада жарияланған тәжірибе нәтижесінде табылған Аваггеро-Релл берілген температурадағы будың таза еріткіш үстіндегі (бетіндегі) қысымы десек, ал P_A - осы температурадағы еріткіш буының ерітінді бетіндегі қысымы.

Онд $P_A^0 - P_A$ айырмасы бу қысымының төмендеуіне тең.
а

Ерітінділер — кем дегенде екі құрамдас бөліктерден тұратын құрамы өзгермелі гомогенді (біртекті) жүйелер.

Ерітінділер қаныққан, қанықпаған және аса қаныққан деп бөлінеді.

. Аса қаныққан ерітінділердің тұрақтылығы нашар болады. Кез келген сыртқы әсерден еріген заттың артық мөлшері ерітіндіден бөлініп, тұнбаға түседі. Сөйтіп аса қаныққан ерітінді жай қаныққан ерітіндіге айналады.

Ерітінділердің бетіндегі бу қысымы және оның қату температурасы таза еріткіштікке қарағанда төмендеу, ал қайнау температурасы жоғарылау болады. Сонымен қатар ерітінділерде осмос қысымы байқалады. Ерітінділердің бұл қасиеттерінің барлығы тек еріген заттың молекулалар санына ғана тәуелді. Олардың өзгерістері Вант-Гофф және Рауль заңдарымен сипатталады.