

**Учебно-методические
материалы**
по учебной дисциплине
«Физическая и коллоидная химия»
Фазовые равновесия.
Учение о растворах

**Данилов Денис Николаевич,
к.х.н., доцент,
главный специалист по развитию новых
технологий**

Фазовые равновесия

- Фаза и ее отличие от агрегатного состояния
- Правило фаз Гиббса
- Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

Фазовые равновесия

- **Гомогенная система** – ТД система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по физическим или химическим свойствам
- **Гетерогенная система** – ТД система, состоящая из частей, имеющих разные физические или химические свойства, и отделенные границей раздела

Агрегатные состояния вещества

- Твердое вещество характеризуется способностью сохранять объём и форму
- Жидкость характеризуется способностью сохранять объём. Жидкость принимает форму сосуда, в которую помещена
- Газ характеризуется хорошей сжимаемостью, отсутствием способности сохранять как объём, так и форму. Газ стремится занять весь объём, ему предоставленный

Фазовые равновесия

- **Фаза** - гомогенная часть гетерогенной системы
- **Компонент** – вещество, которое может быть выделено из системы и может существовать вне ее
- Фаза = агрегатное состояние только для газа, для жидкости и твердых веществ не обязательно

Правило фаз Гиббса

- $C = K - \Phi + N$ – в общем случае
- $C = K - \Phi + 2$ – для систем, на которые влияют T , P
- Число степеней свободы равновесной системы (C) равно числу независимых компонентов (K) минус число фаз (Φ) плюс два
- $C = K - \Phi + 1$ – для конденсированных систем, без газа, на которые влияет только T

Диаграмма состояния

- - графическое отображение равновесного состояния бесконечной физико-химической системы
- Обычными координатами для построения фазовой диаграммы являются термодинамические параметры — температура, давление и состав системы (в мольных или массовых процентах).

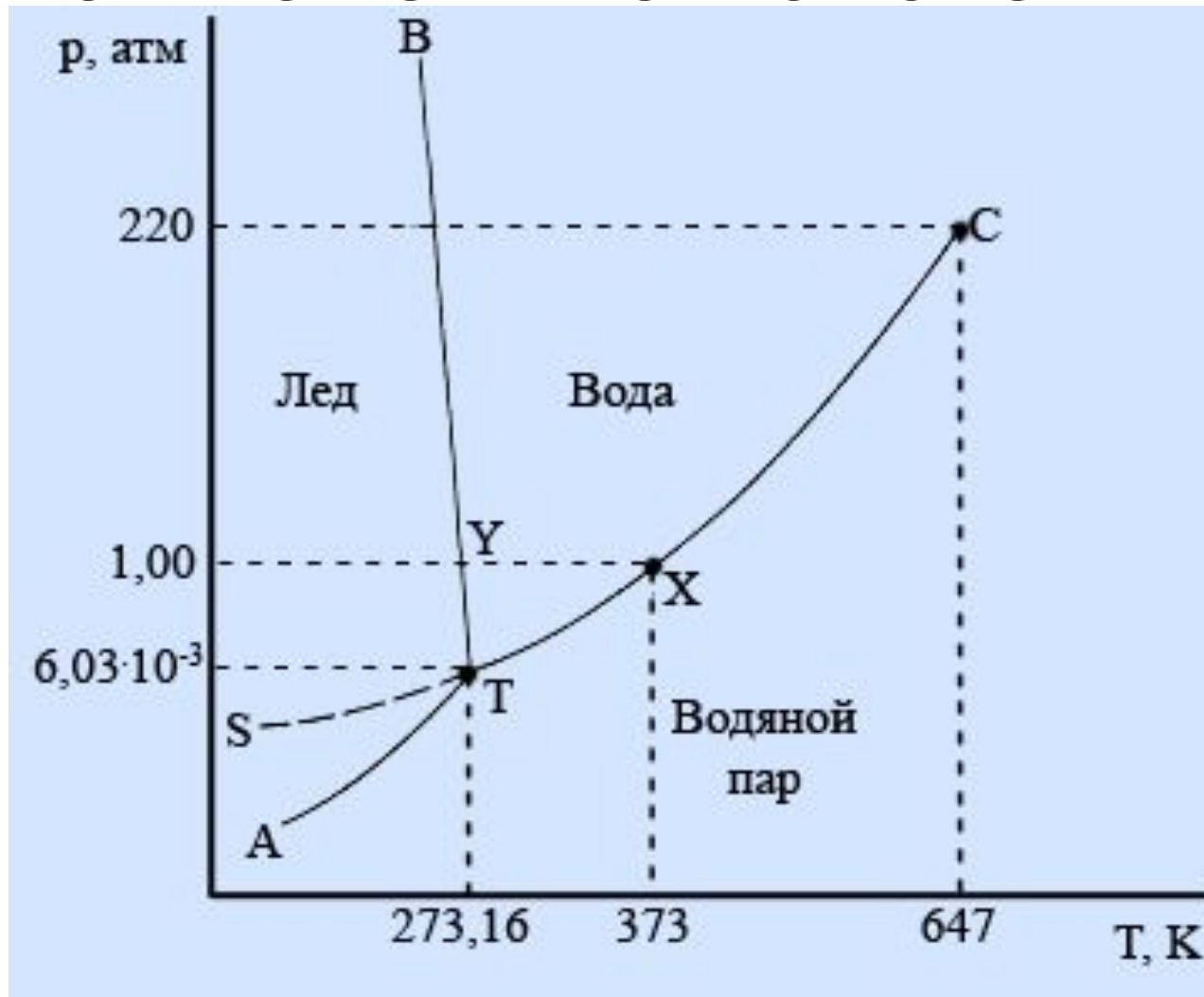
Диаграмма состояния однокомпонентной системы

- На фазовых диаграммах однокомпонентных систем поля, по правилу фаз, соответствуют однофазным состояниям, линии, разграничивающие их — двухфазным, точки пересечения линий — трёхфазным (эти точки называют тройными)
- Двухфазные линии, как правило, либо соединяют две тройные точки, либо тройную точку с точкой на оси ординат, отвечающую нулевому давлению. Исключение составляет линия жидкость-газ, заканчивающаяся в критической точке. При температурах выше критической различие между жидкостью и паром исчезает.

Фазовые явления

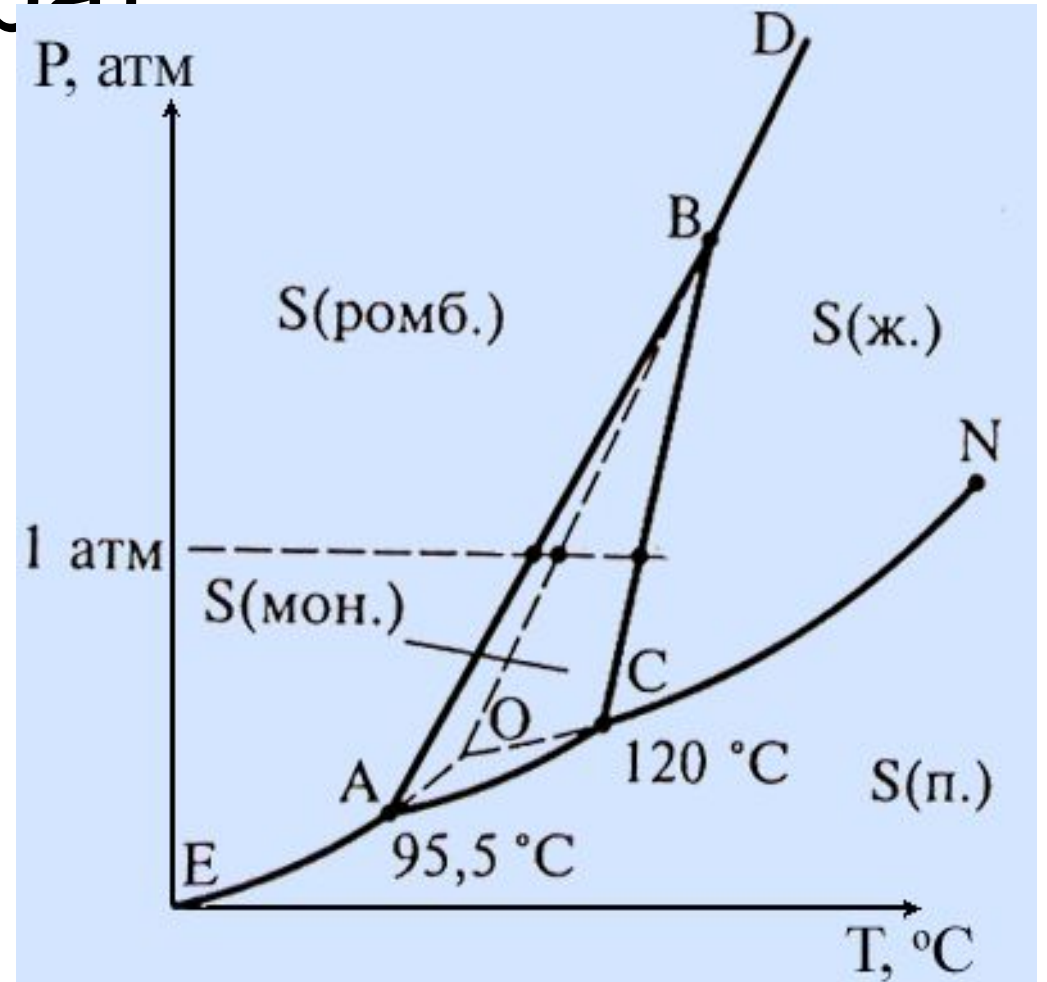
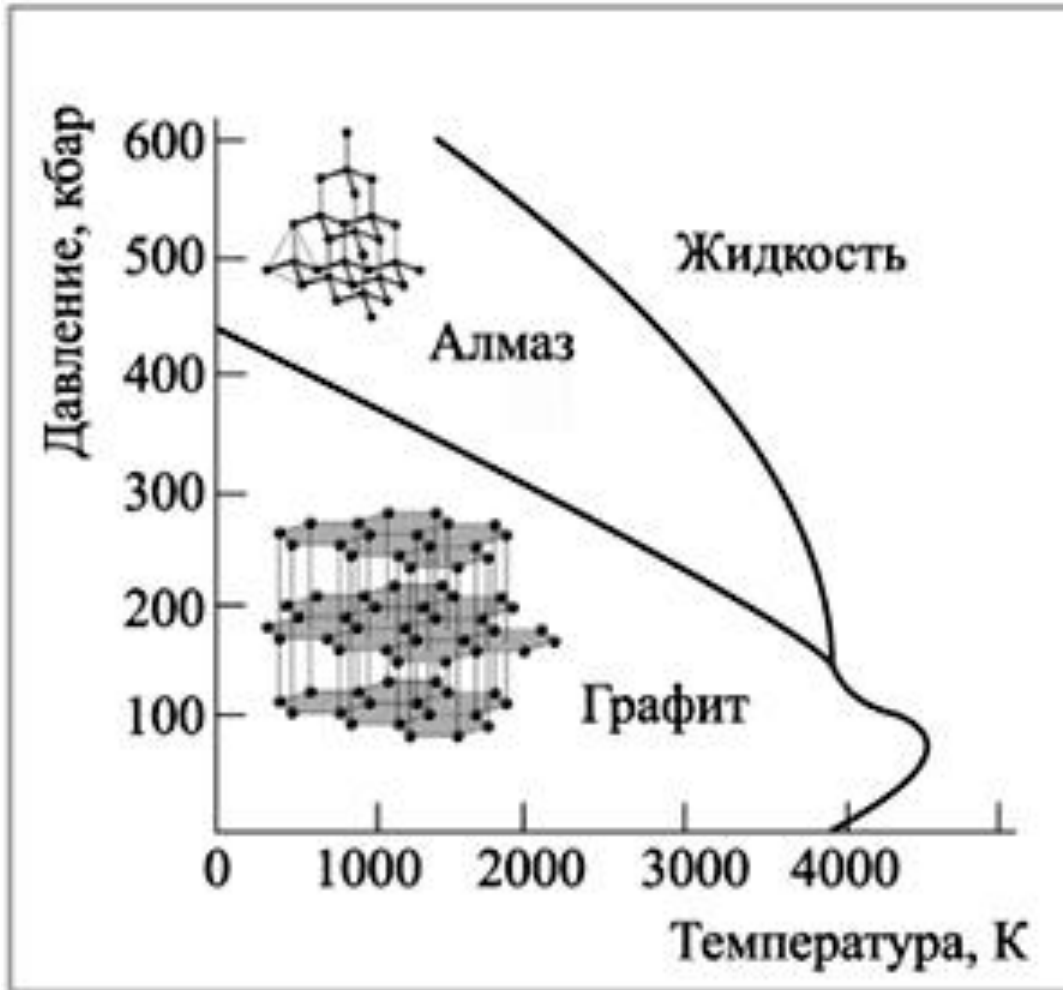
- Физические явления, происходящие без протекания химических реакций:
- Плавление и кристаллизация
(твердое вещество \leftrightarrow жидкость)
- Кипение (испарение) и конденсация
(жидкость \leftrightarrow газ)
- Возгонка и сублимация
(твердое вещество \leftrightarrow газ)

Диаграмма состояния однокомпонентной системы (вода)



Диаграммы состояния

однокомпонентных систем (углерод, сера)



Учение о растворах

- Классификация растворов
- Виды концентрации растворов
- Закон Рауля и следствия из него. Коллигативные свойства растворов
- Термодинамика жидких летучих смесей. Законы Коновалова.

Растворы и их свойства

- **Раствор** – однофазная (гомогенная) система, состоящая из двух и более веществ
- **Растворитель** – компонент раствора, находящийся в избытке
- **Растворенное вещество** – компонент раствора, находящийся в недостатке, молекулы которого равномерно распределены между молекулами растворителя
- Растворы бывают **жидкие, газовые, твердые**

Классификация растворов

- **Истинный раствор** – однофазная (гомогенная) система, состоящая из двух и более веществ. Например, раствор хлористого водорода в воде (соляная кислота); раствор хлористого натрия в воде (рассол)
- **Коллоидный раствор** - многофазная (гетерогенная) система, состоящая из двух и более веществ и имеющая границу раздела фаз. Например, дисперсия Ф-4Д.
- Как их быстро различить? Эффект Тиндалля

Классификация растворов

- **Концентрированный раствор** имеет большое содержание растворенного вещества
- **Разбавленный раствор** содержит растворенное вещество в низкой концентрации
- **Насыщенный раствор** имеет максимальную концентрацию растворенного вещества
- **Пересыщенный раствор** имеет концентрацию растворенного вещества больше чем в насыщенном растворе. Создается искусственно, очень нестабилен

Виды концентрации растворов

- **Массовая доля, ω** равна отношению массы растворенного вещества к массе раствора. Измеряется в долях единицы (от 0 до 1) или в % (от 0 до 100 %)
- $\omega = m(\text{в-ва})/m(\text{р-ра})$

Виды концентрации растворов

- **Объемная доля, ϕ** равна отношению объема растворенного вещества к объему раствора. Измеряется в долях единицы (от 0 до 1) или в % (от 0 до 100 %).
- В химии объемная доля используется в основном для газов, потому что объемная доля газовой смеси при н.у. равна его молярной концентрации.
- $\phi = V(\text{в-ва})/V(\text{р-ра})$

Виды концентрации растворов

- **Молярная концентрация C_M** равна отношению количества растворенного вещества к объему раствора. Измеряется в моль/дм³ (моль/л), М.
- $1M = 1 \text{ моль/дм}^3$.
- $C_M = n(\text{в-ва})/V(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва})/M(\text{в-ва}) * V(\text{р-ра})$

Виды концентрации растворов

- **Молярная концентрация эквивалента C_H**
(старое название - нормальная концентрация)
равна отношению количества эквивалентов
растворенного вещества к объему раствора.
Измеряется в моль/дм³ (моль/л), н.
- $1\text{ н} = 1 \text{ моль/дм}^3$.
- $C_H = n_{\text{ЭКВ}}(\text{в-ва})/V(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва})/M_{\text{ЭКВ}}(\text{в-ва}) * V(\text{р-ра})$

Виды концентрации растворов

- **Молярная концентрация C_m** равна отношению количества растворенного вещества к массе раствора. Измеряется в моль/кг
- $C_m = n(\text{в-ва})/m(\text{р-ра})$
- **Удельная концентрация C** равна отношению массы растворенного вещества к объему раствора. Измеряется в кг/дм³ (кг/л)
- $C = m(\text{в-ва})/V(\text{р-ра})$

Виды концентрации растворов

- **Титр по растворённому веществу (просто титр)** равен отношению массы растворённого вещества (титранта) к объему раствора.
Измеряется в г/см³
- $T(A) = m(A) / V(\text{р-ра})$
- **Титр по определяемому веществу (условный титр)** равен массе определяемого вещества, реагирующего с одним миллилитром (см³) данного раствора (масса определяемого вещества, оттитровываемая одним миллилитром раствора).
- $T(A/B) = m(A) / V(\text{р-ра}) = T(A) * M_{\text{ЭКВ}}(B) / M_{\text{ЭКВ}}(A)$

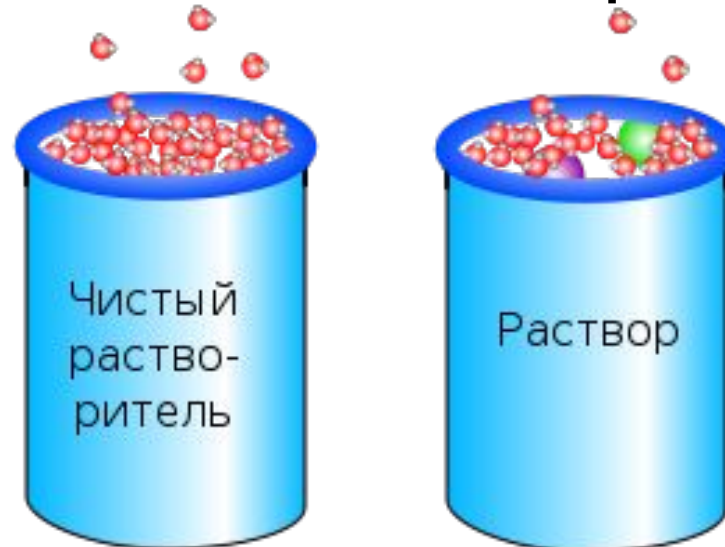
Контрольные вопросы

- С какими растворами Вы сталкиваетесь в ходе работы на предприятии ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»?
- Для получения хлора путем электролиза используют водный раствор хлористого натрия (рассол). Каким является этот раствор – концентрированным или разбавленным, насыщенным или ненасыщенным?
- Какие виды концентрации вы используете при работе с растворами?
- Какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с растворами кислот, щелочей?

Закон Рауля

- Давление пара растворителя над раствором меньше, чем над чистым растворителем

- $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$



- Относительное понижение давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества,

$$\Delta P_1 / P_1^0 = X_2$$

Следствия из закона Рауля (коллигативные свойства растворов)

- **Понижение температуры замерзания раствора** _____ по сравнению с чистым растворителем,

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} * C_{\text{м}}$$

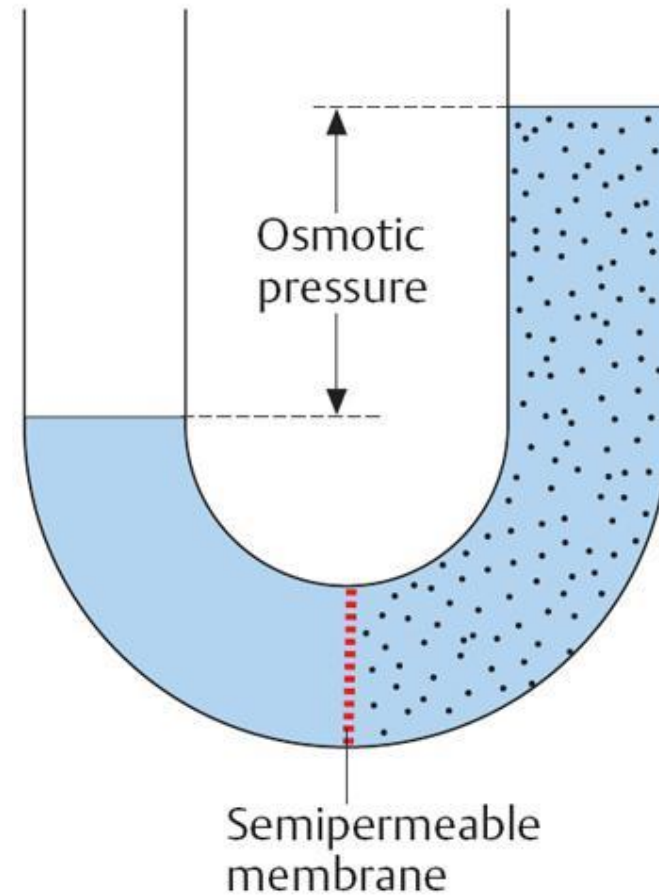
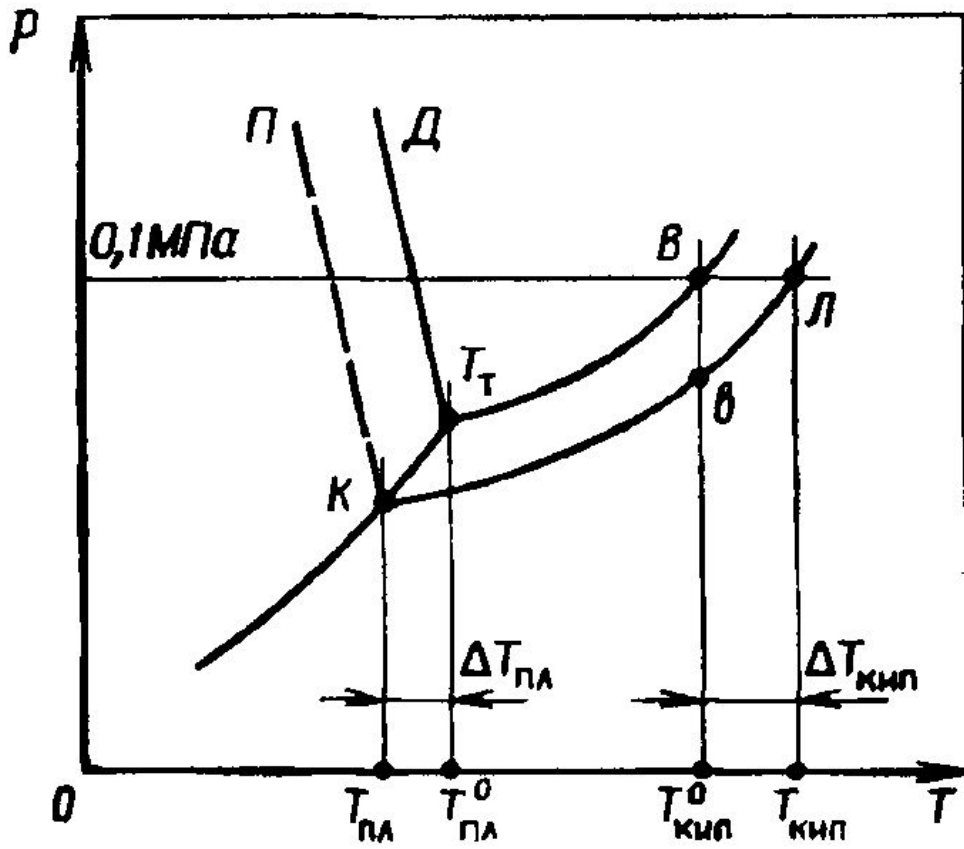
- **Повышение температуры кипения раствора** по сравнению с чистым растворителем,

- $\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} * C_{\text{м}}$

- **Существование осмотического давления**

- $\pi = C_{\text{м}} RT$

Следствия из закона Рауля (коллигативные свойства растворов)



Жидкие летучие смеси

- Растворитель и растворенное вещество – летучие жидкости
- Разделение перегонкой (простой, фракционной, ректификацией) за счет различия $T_{\text{кип}}$
- Кипение подчиняется законам Коновалова

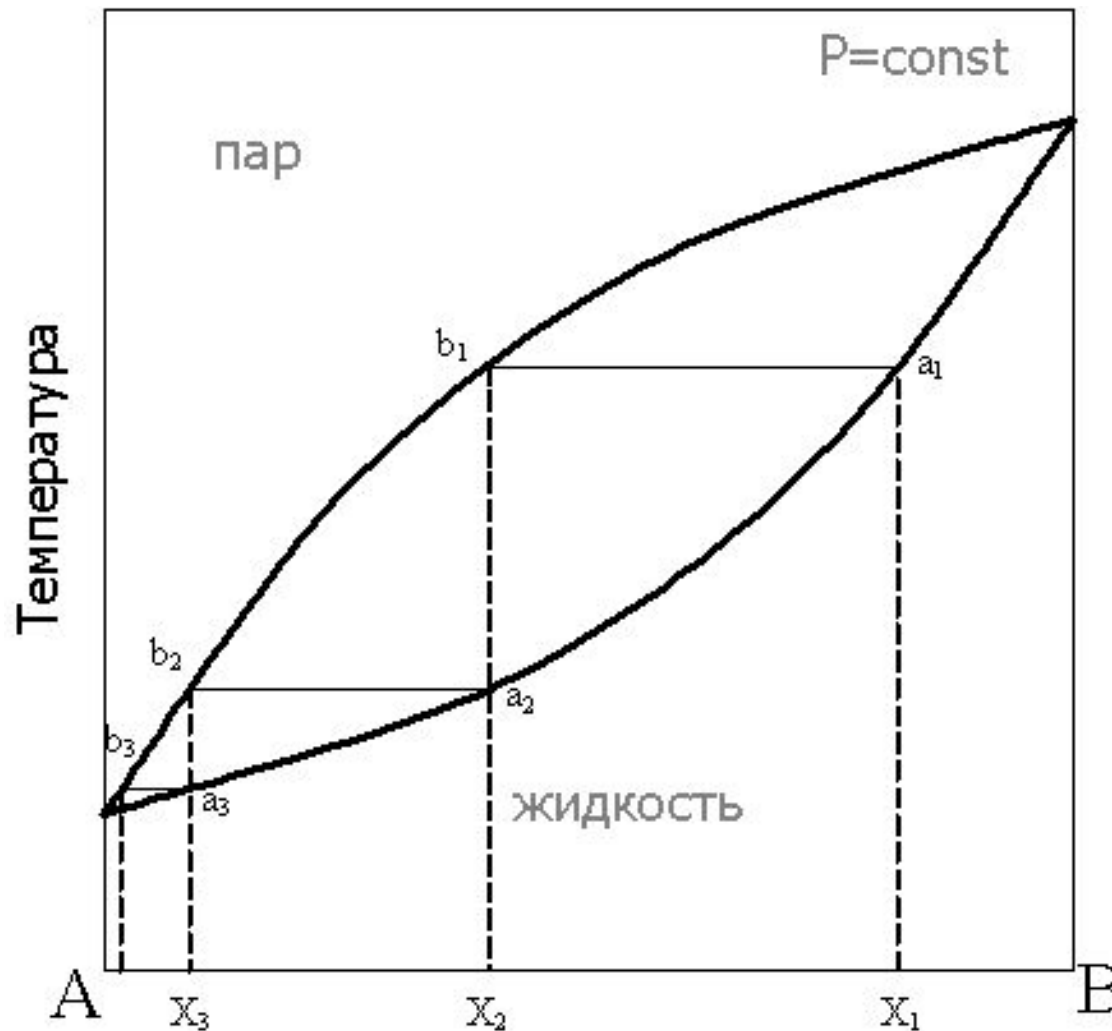
Разделение продуктов хлорирования метана в производстве хлороформа

- Метан CH_4 , $T_{\text{кип}} = -161,5 \text{ }^\circ\text{C}$
- Хлор Cl_2 , $T_{\text{кип}} = -34,06 \text{ }^\circ\text{C}$
- Хлористый метил CH_3Cl , $T_{\text{кип}} = -24,2 \text{ }^\circ\text{C}$
- Хлористый метилен CH_2Cl_2 , $T_{\text{кип}} = 39,6 \text{ }^\circ\text{C}$
- Хлороформ CHCl_3 , $T_{\text{кип}} = 61,15 \text{ }^\circ\text{C}$
- Четыреххлористый углерод CCl_4 , $T_{\text{кип}} = 76,72 \text{ }^\circ\text{C}$

Первый закон Коновалова

- Жидкости закипают тогда, когда давление пара над ними становится равным атмосферному давлению. Чистые жидкости кипят при постоянной температуре
- Пар в равновесной бинарной системе по сравнению с жидкостью обогащен легкокипящим компонентом

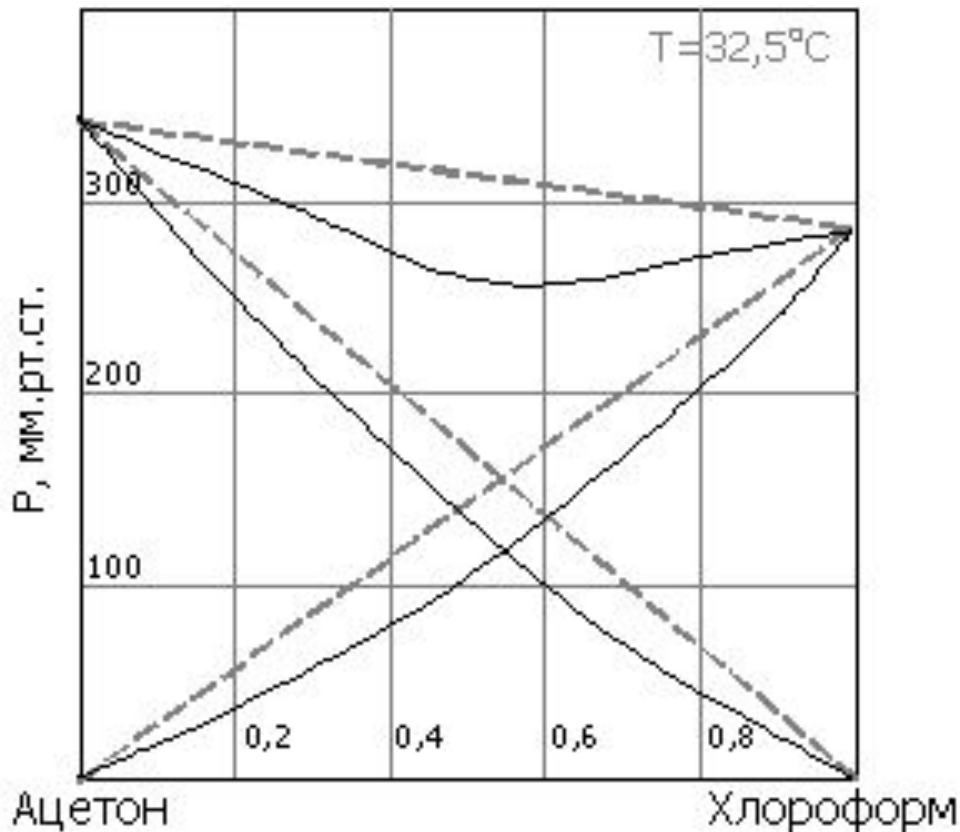
Равновесие жидкость-пар



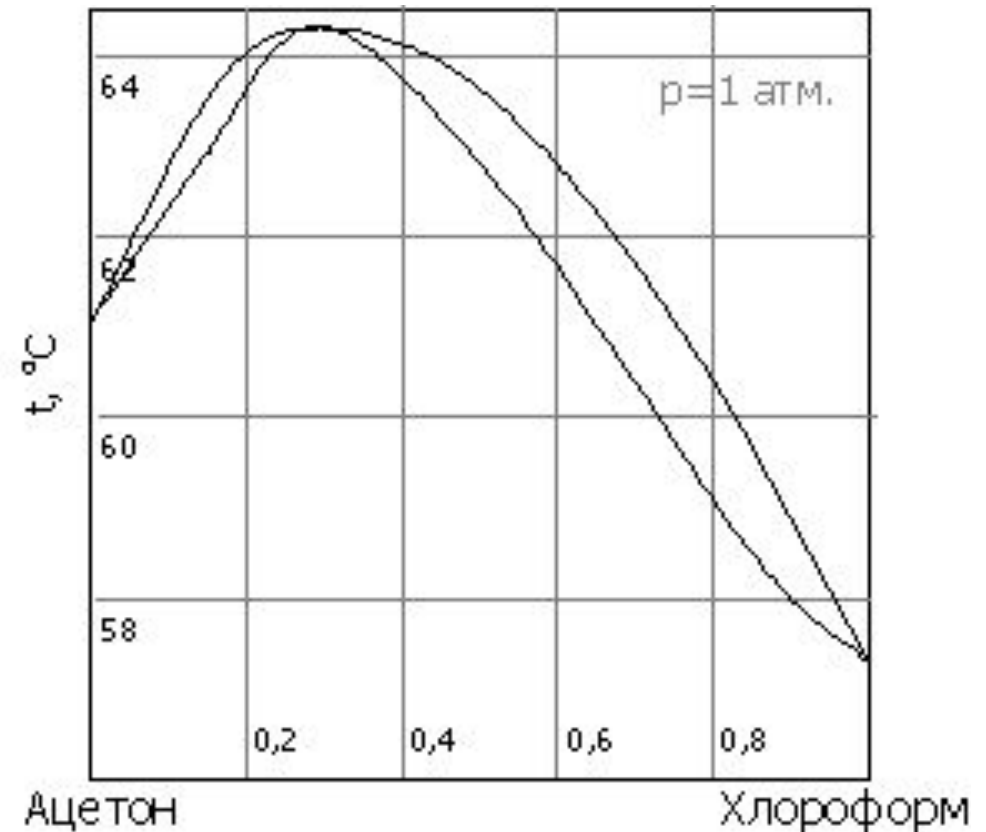
Второй закон Коновалова

- Экстремумы на диаграмме кипения соответствуют такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы
- Растворы, у которых состав пара и жидкости совпадают, называются азеотропными

Второй закон Коновалова



Давление пара в системе ацетон – хлороформ



Температура кипения смеси в системе ацетон – хлороформ

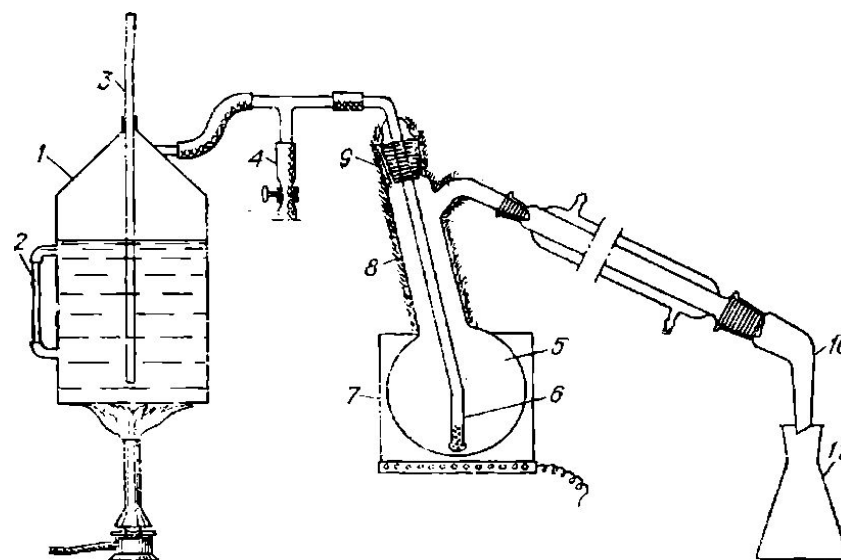
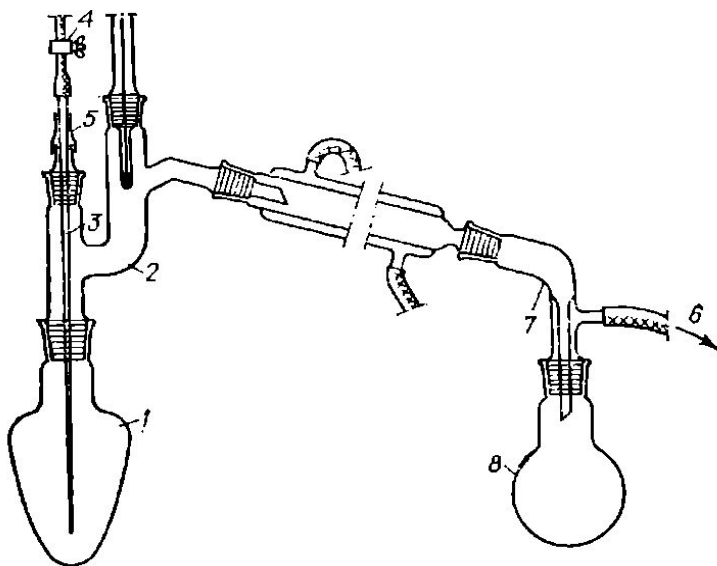
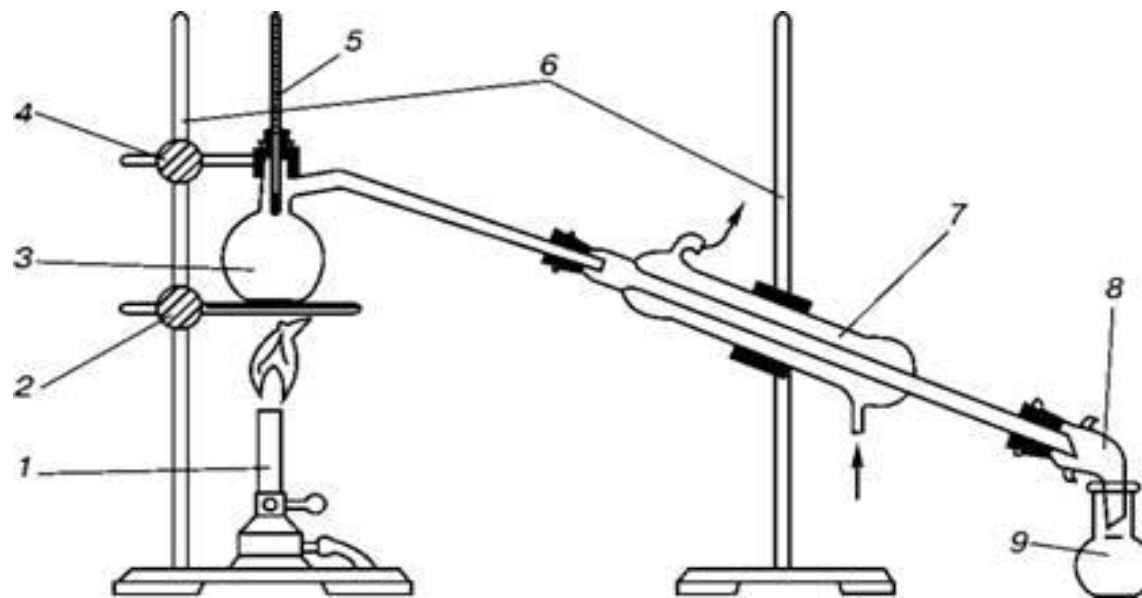
Азеотропные смеси на основе хлороформа

Вещество	Температура кипения вещества °С	Азеотропная смесь	
		содержание хлороформа в смеси	температура кипения °С
Муравьиная кислота	100,7	85	59,1
Метиловый спирт	64,7	87,5	53,5
Этиловый спирт	78,3	93,2	59,3
Ацетон	56,26	79,5	64,5
Пропионовый альдегид	50		Максимальная
Этилформиат	54,1	87	62,7
Метилацетат	57,0	77	64,8
2-Бромпропан	59,4	65	62,2
Метилаль	42		Максимальная
Метилэтилкетон	79,6	4	79,6
Масляный альдегид	76		Максимальная
Диаллил	60,2	—	55
n-Гексан	68,9	72	59,9
Изопропиловый эфир	68		Максимальная

Дистилляция (перегонка)

- – процесс разделения жидких летучих смесей путем испарения жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров.
- Разделение смесей при дистилляции происходит за счет различия температур кипения веществ в смеси. Пар обогащен легколетучим компонентом, имеющим более низкую температуру кипения; кубовый остаток обогащен тяжелокипящим компонентом с более высокой температурой кипения

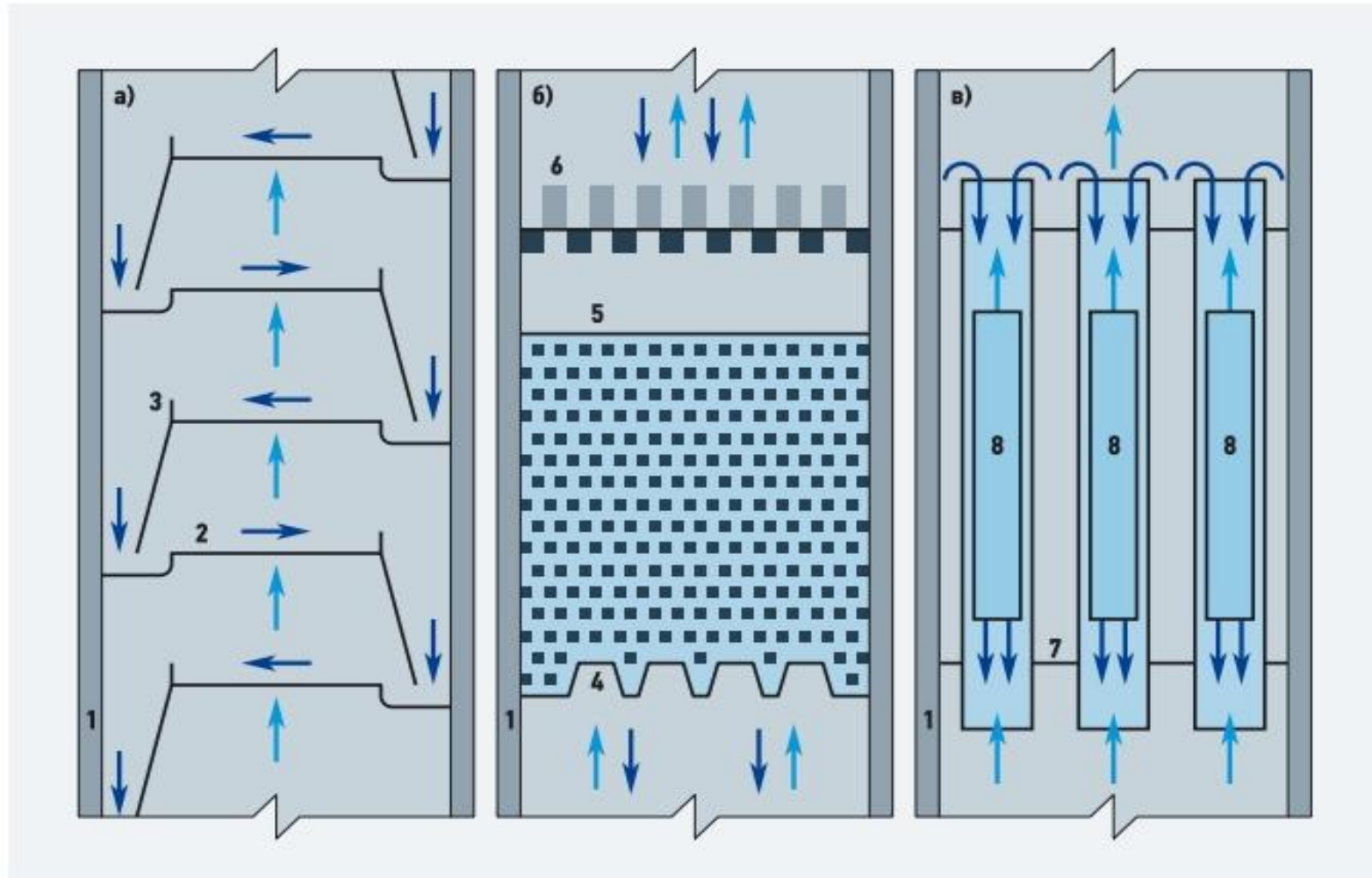
Перегонка



Ректификация

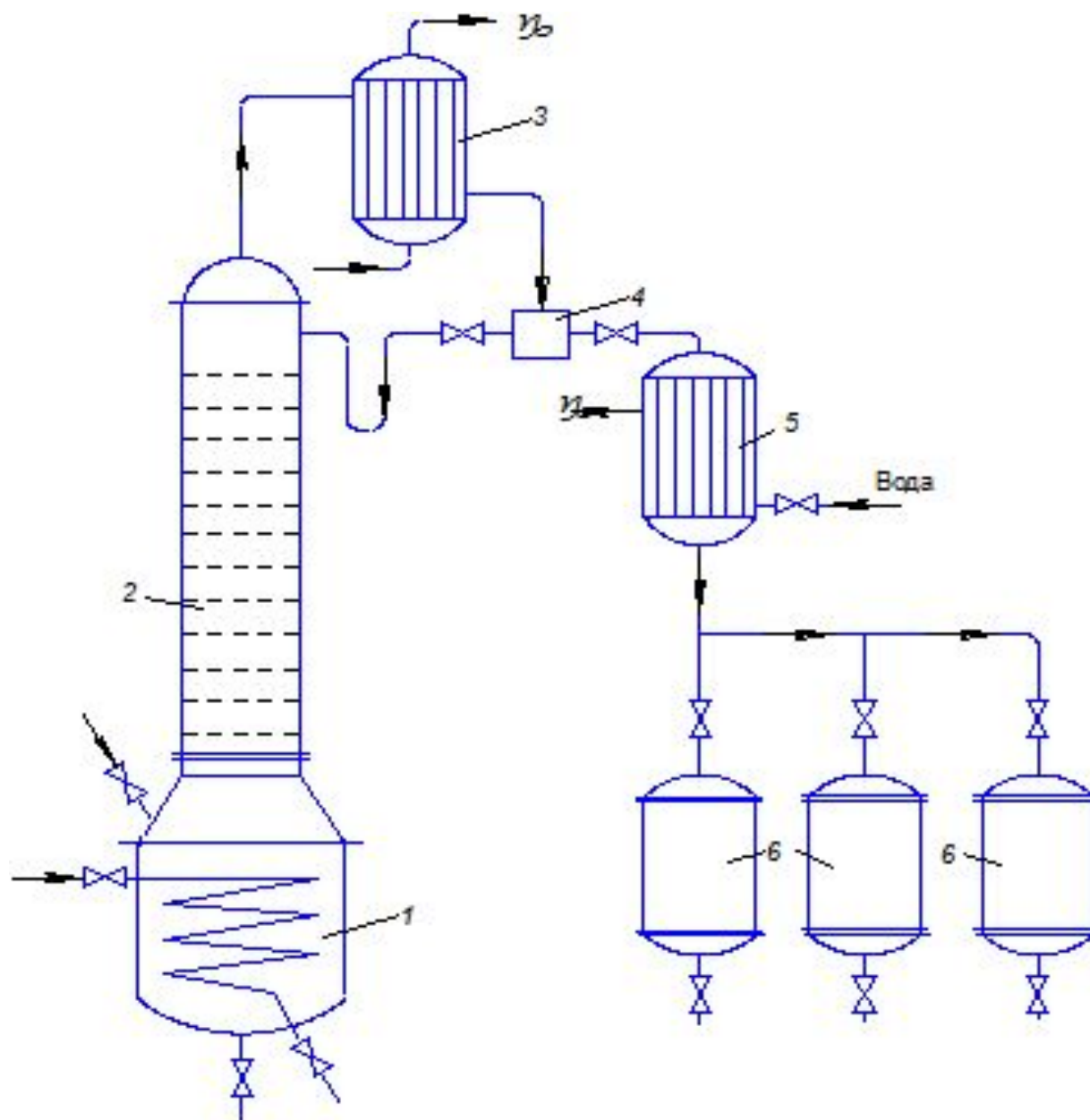
- – наиболее эффективный вид дистилляции, особенность которого состоит в многократном взаимодействии пара и жидкости за счет возвращения в процесс части конденсата (флегмы)
- Использование ректификационных колонн в химической технологии позволяет разделять сложные смеси летучих веществ

Ректификация



∴ **Рис. 7.** Основные типы ректификационных колонных установок (а — тарельчатый, б — насадочный, в — пленочный; 1 — корпус колонны; 2 — полотно тарелки; 3 — переточное устройство; 4 — опорная решетка; 5 — насадка; 6 — распределитель; 7 — трубная решетка; 8 — трубка)

Ректификация



Ректификация

