



Идеальные растворы. Законы Дальтона и Рауля

- **Модельная система:** идеальный жидкий бинарный раствор в равновесии с собственным паром. Растворитель («1») и растворенное вещество («2») летучи, пар над раствором содержит оба компонента и имеет свойства идеального газа.

$$P = P_1 + P_2 \quad (1)$$

Закон Дальтона: парциальное давление P_i газа в смеси пропорционально общему давлению P и мольной доле этого газа в газовой фазе x_i

$$P_i = P x_i^II \quad (2)$$

- В идеальных растворах стремление к переходу в газовую фазу одинаково для всех компонентов раствора и связано с концентрацией компонента в растворе.

Закон Рауля: парциальное давление пара i -того компонента P_i пропорционально его мольной доле в растворе x_i и давлению насыщенного пара чистого компонента P_i^0

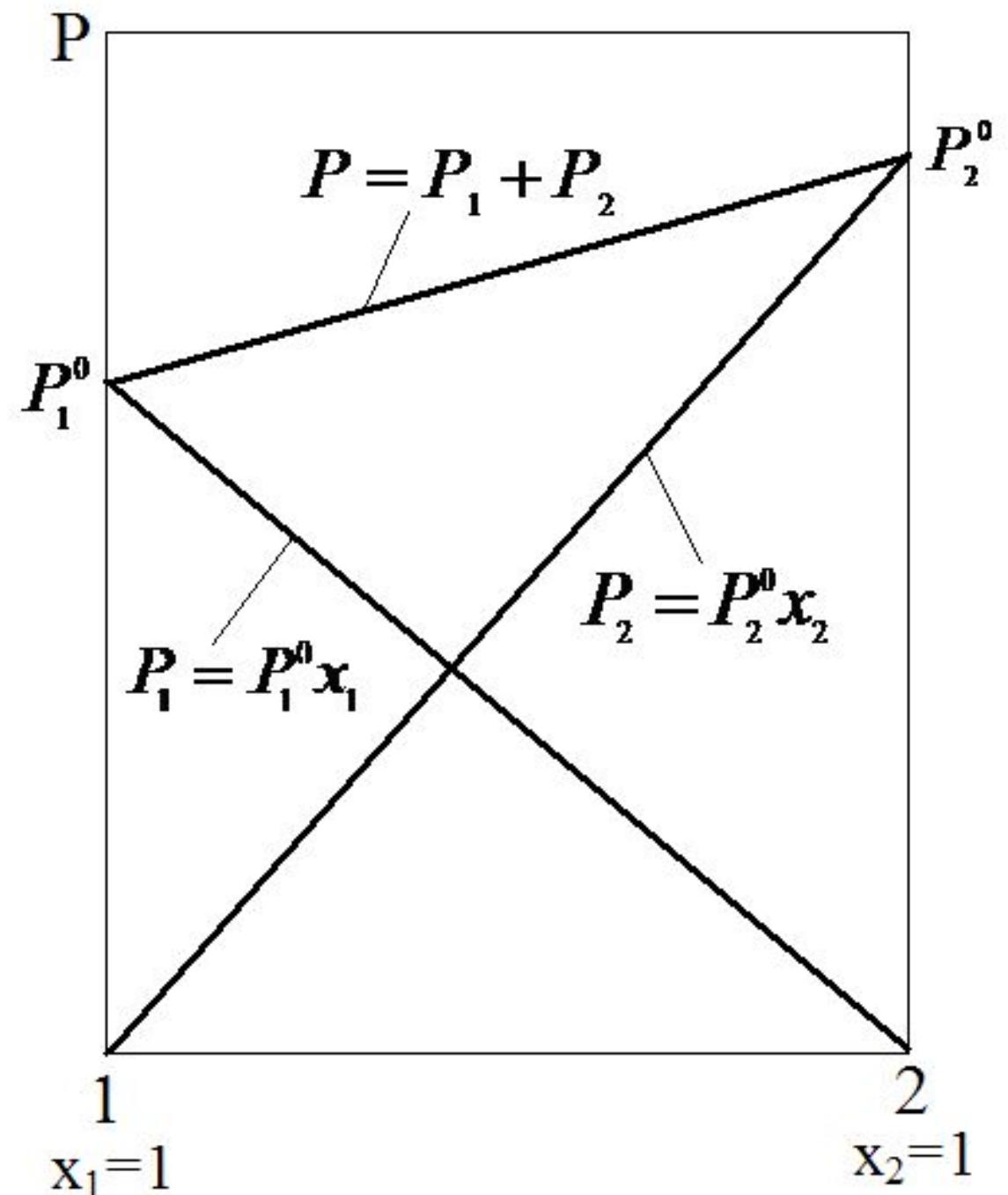
$$P_i = P_i^0 x_i^{\text{ж}} \quad (3)$$

- Если оба компонента идеального раствора летучи, то закон Рауля выполняется для каждого из них на всем интервале концентраций, а общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений компонентов. Все зависимости давление - состав линейны.

$$P_1 = P_1^0 x_1^{\text{ж}} \quad (4)$$

$$P_2 = P_2^0 x_2^{\text{ж}} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = \\ &= P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1 \quad (6) \end{aligned}$$



Для бинарного раствора, образованного нелетучим растворенным веществом и летучим растворителем:

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 (1 - x_2) \Rightarrow \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = x_2 \quad (7)$$

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Для разбавленных растворов электролитов:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{i n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{i n_2}{n_1} \quad (n_2 \ll n_1)$$

i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа

$$i = 1 + \alpha(v - 1)$$

Предельно (бесконечно) разбавленные растворы. Закон Генри.

- В предельно разбавленных растворах к растворителю применимы законы идеальных растворов (закон Рауля), а для растворенного вещества справедлив закон Генри.
- *Парциальное давление пара растворенного вещества над бесконечно разбавленным раствором пропорционально его мольной доле в растворе.*

- Закон Генри применим только к растворенному веществу и только в предельно разбавленном растворе.

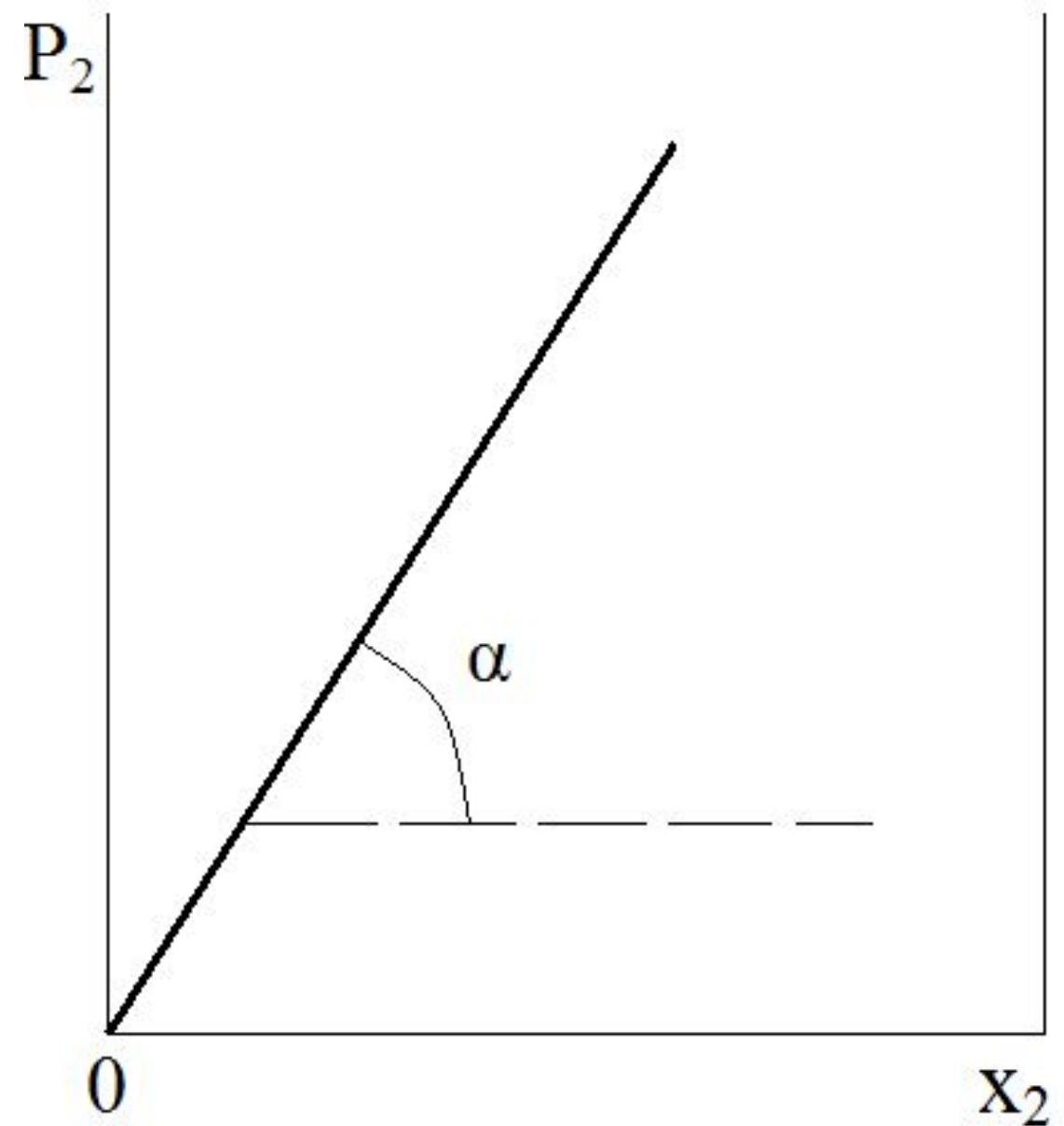
$$P_2 = K_{\Gamma} x_2 \quad (8)$$

K_{Γ} (Γ) – константа Генри.

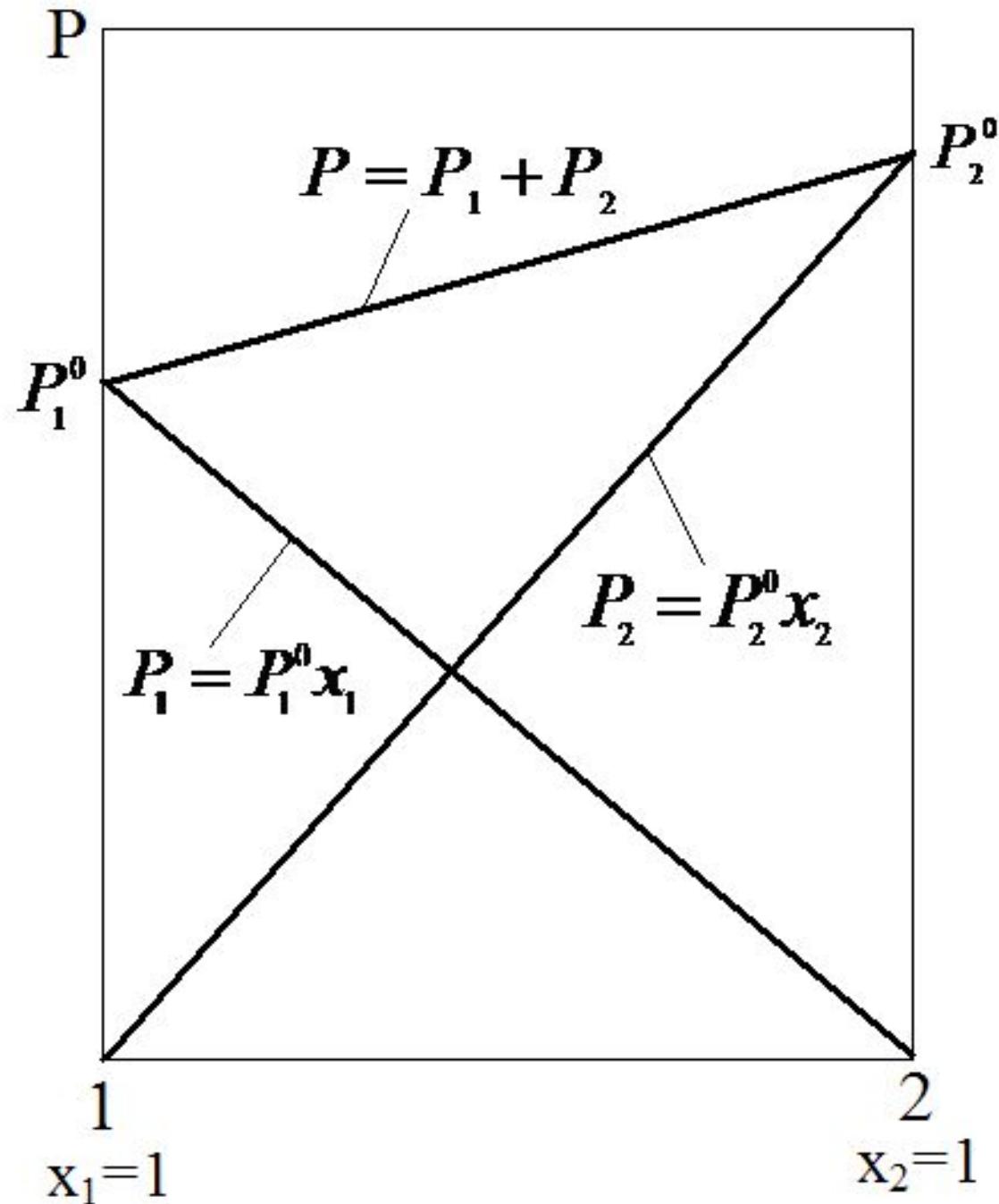
В идеальных растворах:

$$P_2 = P_2^0 x_2 \Rightarrow K_{\Gamma} = P_2^0$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial P_2}{\partial x_2} = K_{\Gamma}$$



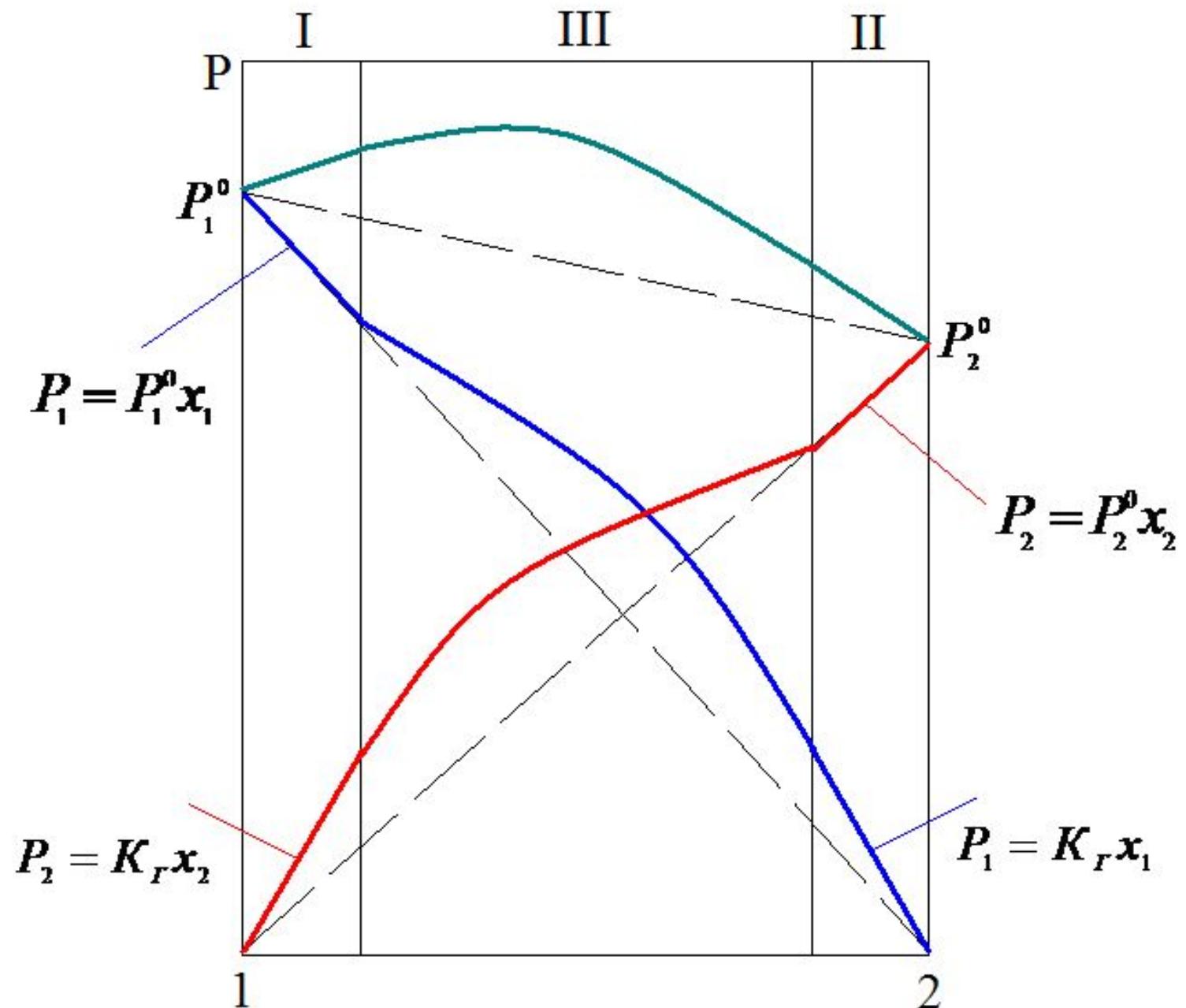
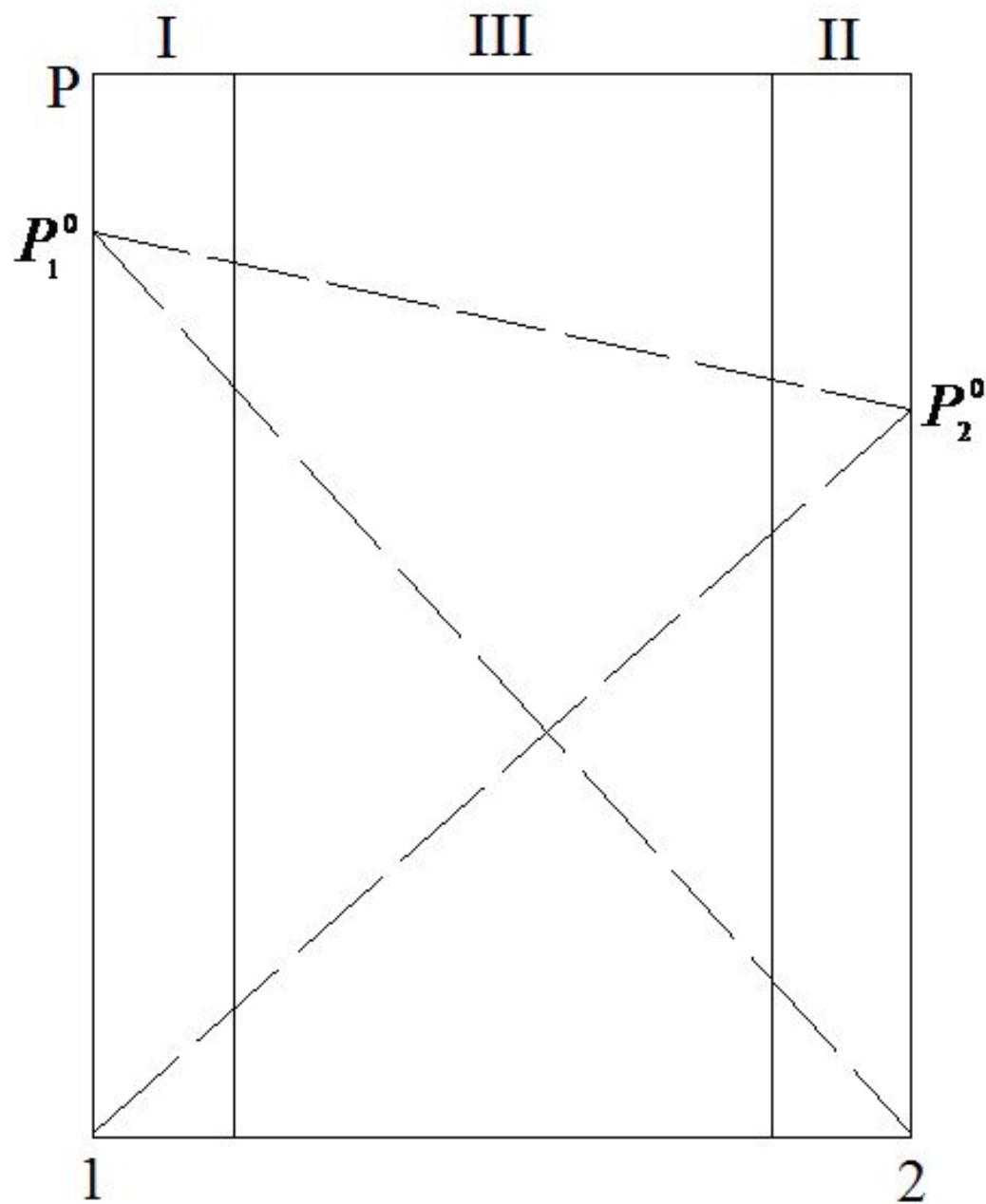
Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля.



- С ростом давления пара или концентрации раствора наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.

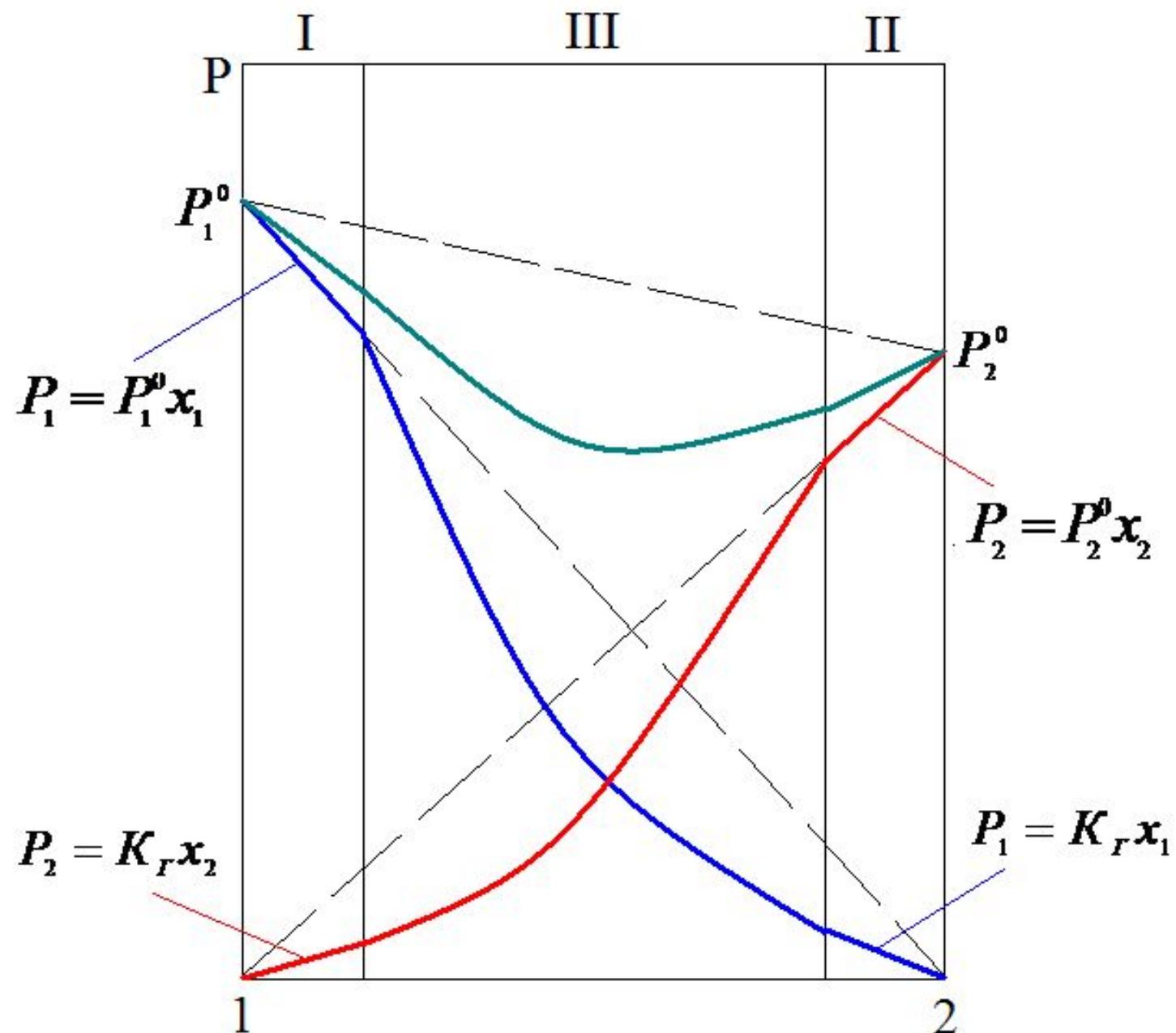
1) Положительные отклонения от закона Рауля

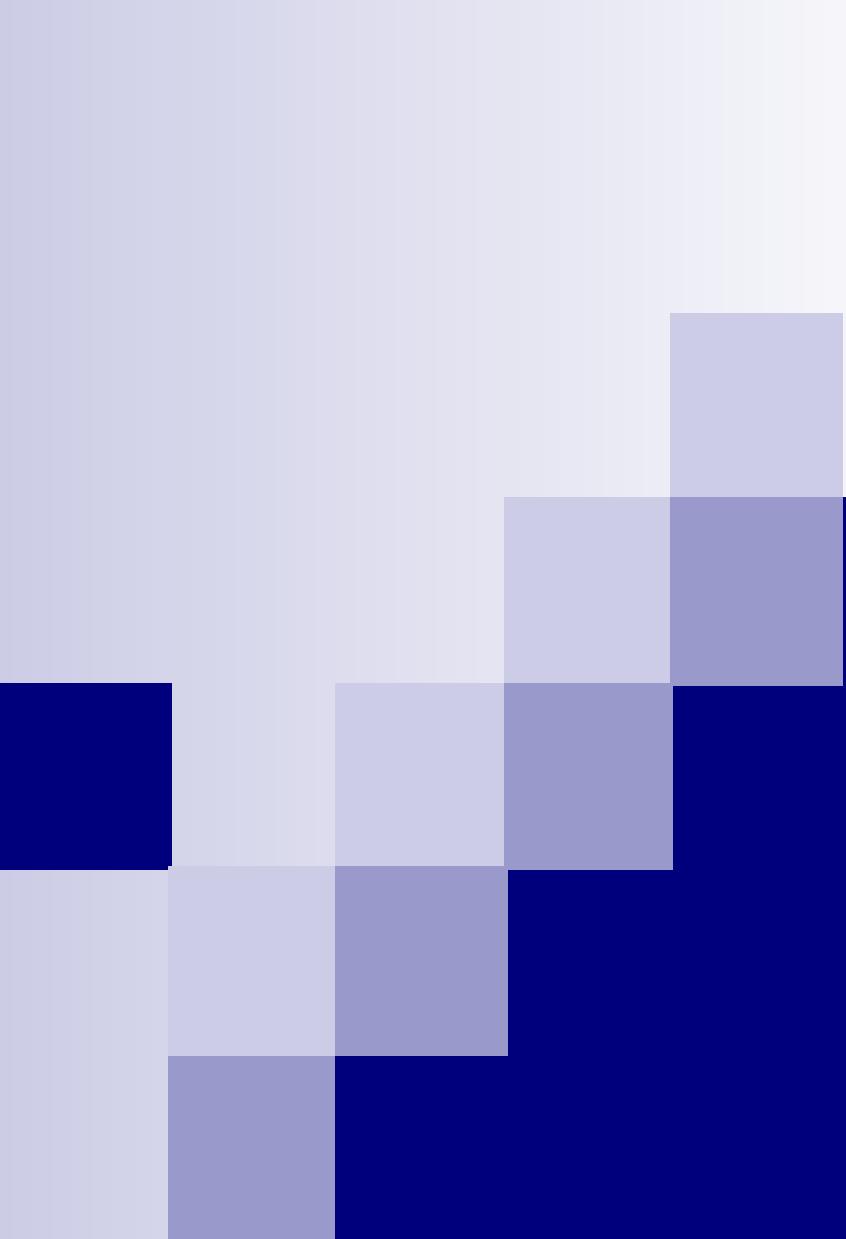
- Взаимодействия между частицами в реальном растворе слабее, чем в идеальном растворе: $\Delta P = P_{\text{РЕАЛ}} - P_{\text{ид}} > 0$; $\Delta H > 0$; $\Delta V > 0$



2) Отрицательные отклонения от закона Рауля

- Взаимодействия между частицами в реальном растворе сильнее, чем в идеальном растворе: $\Delta P = P_{\text{РЕАЛ}} - P_{\text{ИД}} < 0$; $\Delta H < 0$; $\Delta V < 0$





Термодинамика реальных растворов. Активность и коэффициент активности

- Для описания свойств реальных систем Льюис ввел в термодинамику растворов понятие **активности i -того компонента** для конденсированных растворов и **фугитивности или летучести** для газовых растворов.

- **Активность (a_i)** – эффективная или реально действующая концентрация компонента в растворе

$$a_i = C_i \gamma_i$$

- **Фугитивность (f_i)** – эффективное давление пара

$$f_i = P_i \gamma_i$$

γ_i коэффициент активности (фугитивности); является поправочным коэффициентом, учитывающим различие в межмолекулярных взаимодействиях для молекул разной природы.

- В идеальном растворе $\gamma_i = 1 \Rightarrow a_i = C_i$ и $f_i = P_i$

$\gamma_i > 1$ - положительные отклонения от закона Рауля

$\gamma_i < 1$ - отрицательные отклонения от закона Рауля

□ Активность – гипотетическая величина, которая при подстановке вместо концентрации в уравнения для идеальных растворов позволяет использовать их для описания реальных растворов и получать сопоставимые результаты эксперимента и расчета.

- Абсолютная величина активности и коэффициента активности зависит от способа выражения концентрации раствора

$$\gamma_x \neq \gamma_c \neq \gamma_m; \quad a_x \neq a_c \neq a_m$$

- В бесконечно разбавленных растворах

$$(\gamma_x \approx \gamma_c \approx \gamma_m) \rightarrow 1$$

Идеальный раствор

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = x_2$$

$$P_2 = K_{\Gamma} x_2$$

Реальный раствор

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\frac{f_1^0 - f_1}{f_1^0} = \frac{\Delta f}{f_1^0} = x_2 \quad \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = a_2$$

$$P_2 = K_{\Gamma} a_2$$