

# Термодинамика растворов неэлектролитов

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

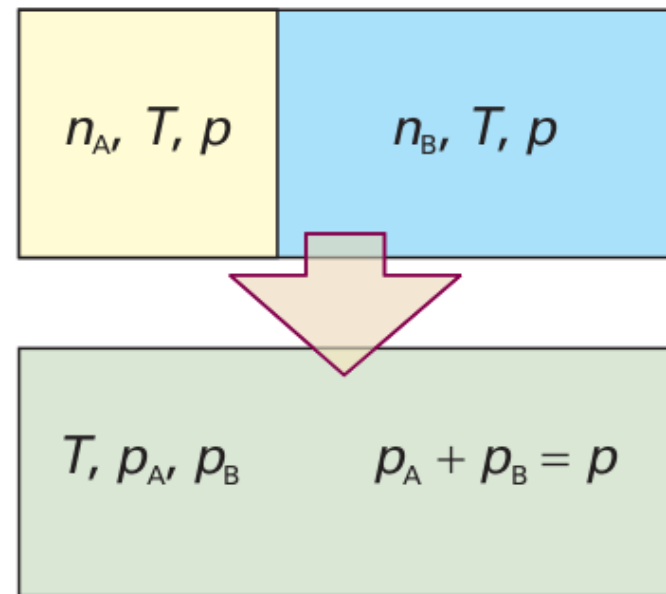
# Термодинамика смешения

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

До смешения:

$$\begin{aligned} G_i &= n_A \mu_A + n_B \mu_B = \\ &= n_A (\mu_A^\circ + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln p) \end{aligned}$$



# Термодинамика смешения

После смешения:

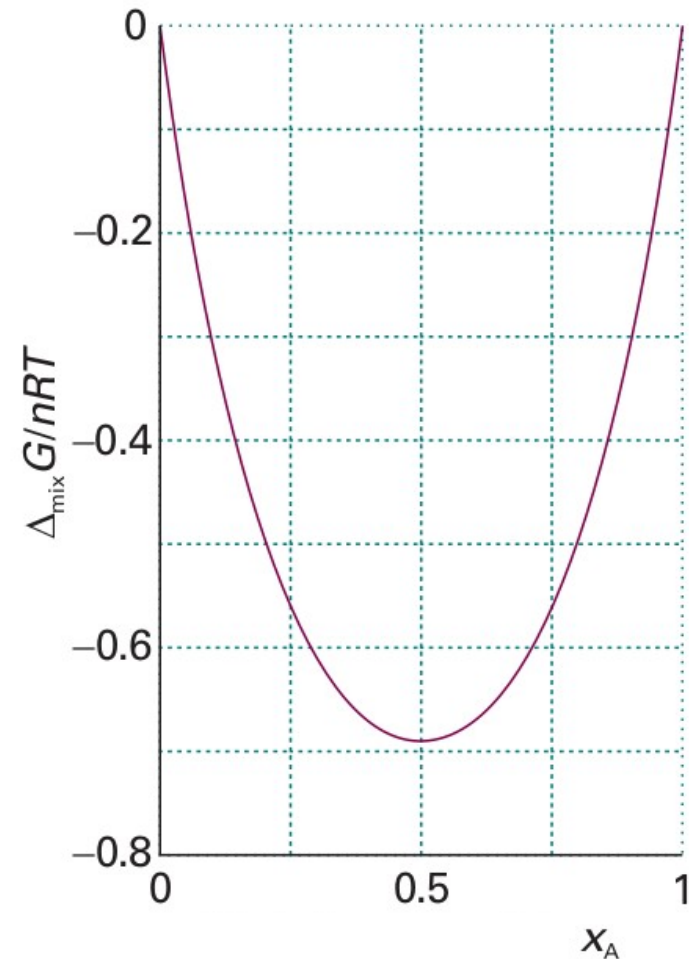
$$G_f = n_A(\mu_A^o + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^o + RT \ln p_B)$$

$$\Delta_{mix} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} =$$

$$= nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} H = \Delta_{mix} G + T \Delta_{mix} S = 0$$

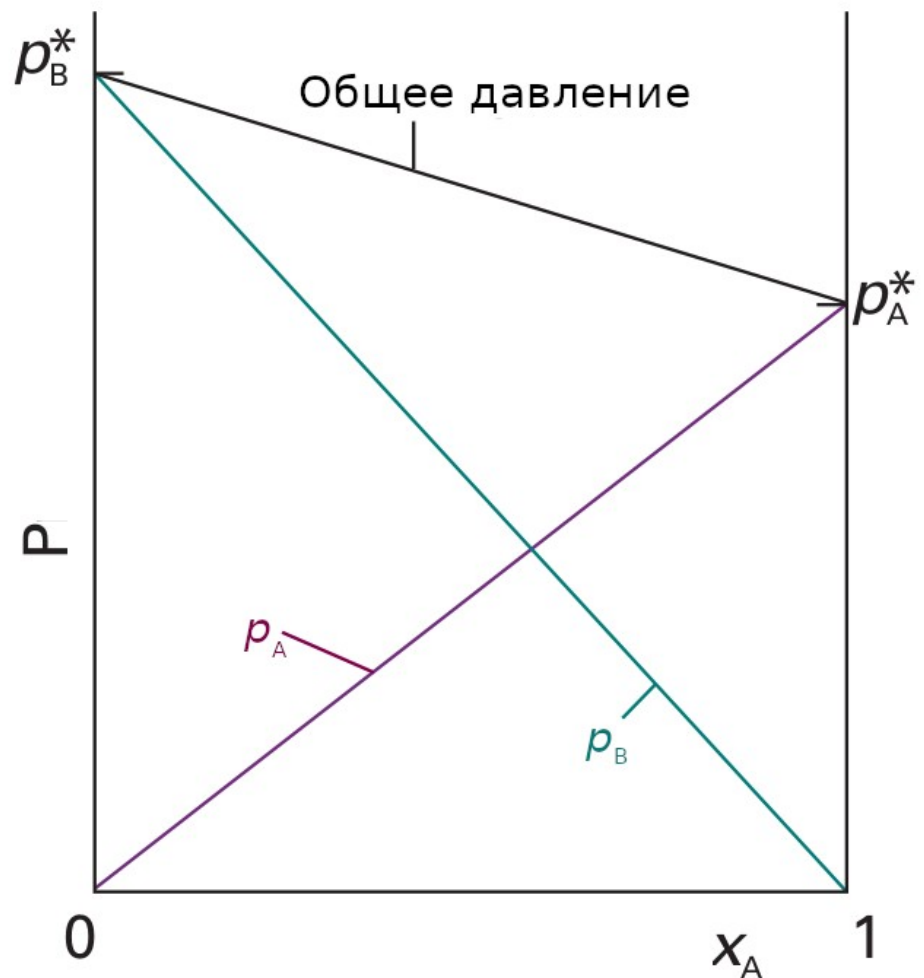


# Закон Рауля

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

$$\begin{aligned} p_{\text{общ}} &= p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = \\ &= x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* = p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*) \end{aligned}$$



# Закон Рауля

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

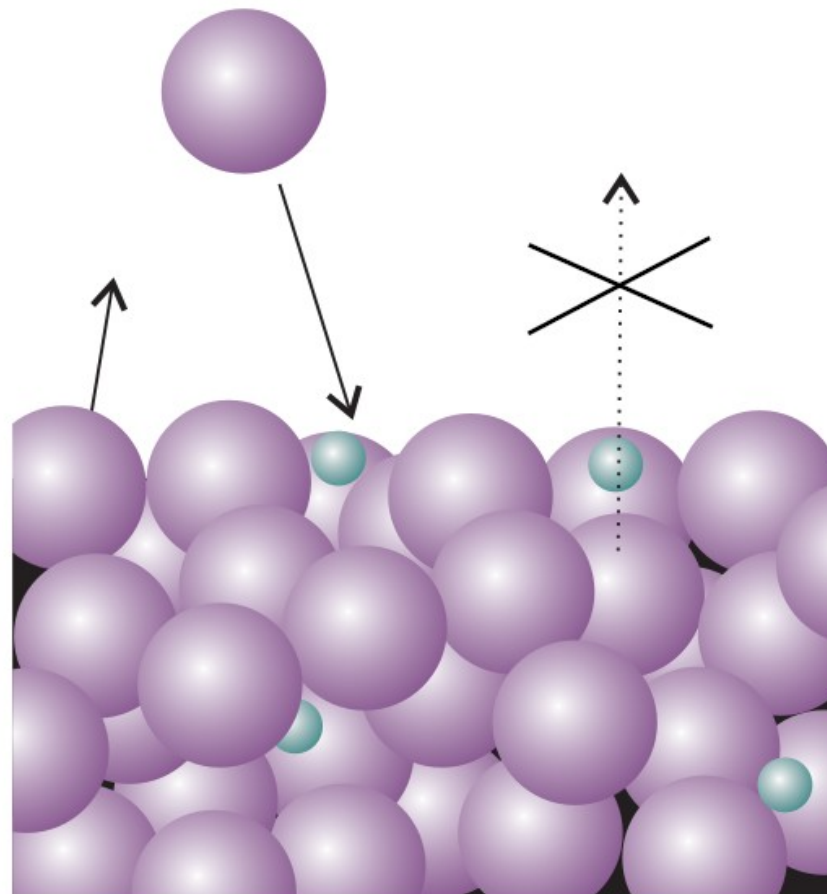
$$\begin{aligned} p_{\text{общ}} &= p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = \\ &= x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* = p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*) \end{aligned}$$

Кинетическая интерпретация

$$r_{\rightarrow} = k x_A$$

$$r_{\leftarrow} = k' p_A$$

$$r_{\rightarrow} = r_{\leftarrow} \Rightarrow p_A = \frac{k}{k'} x_A, \frac{k}{k'} = p_A^*$$



# Идеальный раствор

Для чистых веществ

$$\mu^*(\text{ж}) = \mu^*(\text{г}) \Rightarrow \mu^*(\text{ж}) = \mu^\circ(\text{г}) + RT \ln p^*$$

$$\mu^\circ(\text{г}) = \mu^*(\text{ж}) - RT \ln p^*$$

Для одного из компонентов раствора

$$\mu(\text{ж}) = \mu(\text{г}) \Rightarrow \mu(\text{ж}) = \mu^\circ(\text{г}) + RT \ln p$$

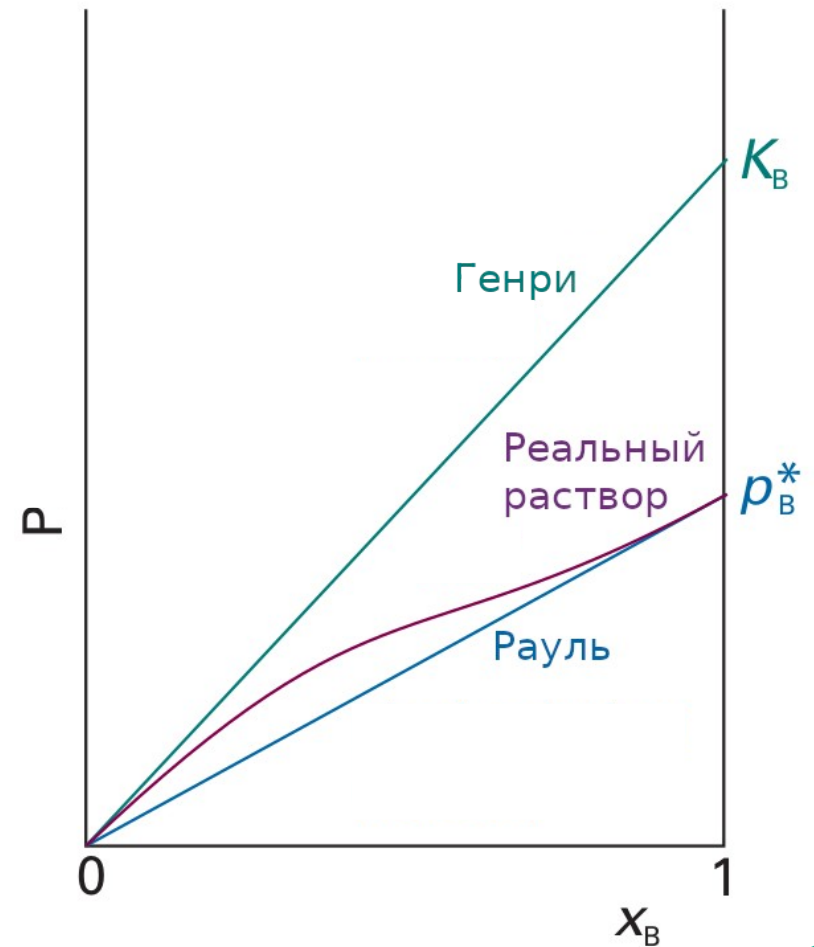
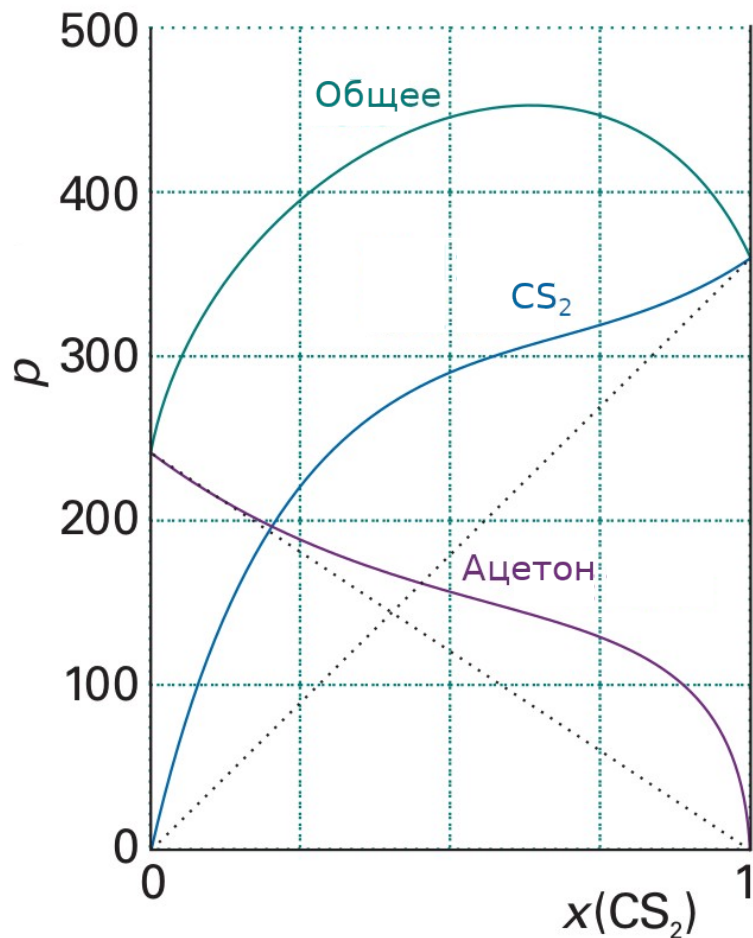
$$\mu(\text{ж}) = \mu^*(\text{ж}) - RT \ln p^* + RT \ln p = \mu^*(\text{ж}) + RT \ln \frac{p}{p^*}$$

С учетом закона Рауля

$$\mu(\text{ж}) = \mu^*(\text{ж}) + RT \ln x$$

# Идеально разбавленный раствор

$$p_A = K_{\Gamma} x_A$$



# Коллигативные свойства растворов

Повышение температуры кипения

$$\Delta T = K_{\text{эбулио}} m, \quad m \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{кг растворителя}} \right]$$

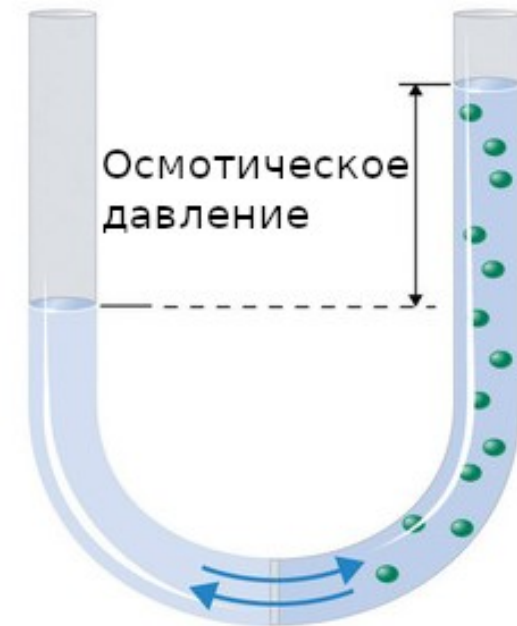
Понижение температуры замерзания

$$\Delta T = K_{\text{крио}} m, \quad m \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{кг растворителя}} \right]$$

Осмотическое давление

$$\pi = CRT$$

**Не зависят от природы растворенного вещества!**





# Повышение температуры кипения

В равновесии

$$\mu^*(\Gamma) = \mu^*(\text{ж}) + RT \ln x$$

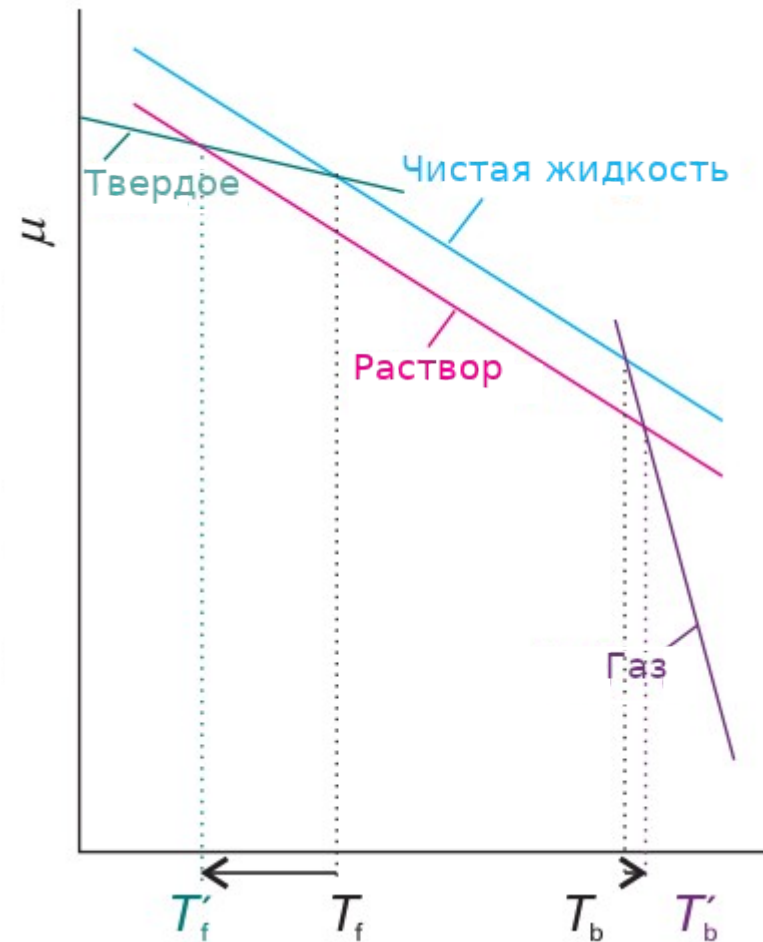
$$\ln x = \frac{\mu^*(\Gamma) - \mu^*(\text{ж})}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} G}{RT}$$

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\Delta_{\text{vap}} G/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

Интегрируем от  $x = 1$  до  $x$

$$\int_0^{\ln x} d \ln x = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln(1 - x_s) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$



# Повышение температуры кипения

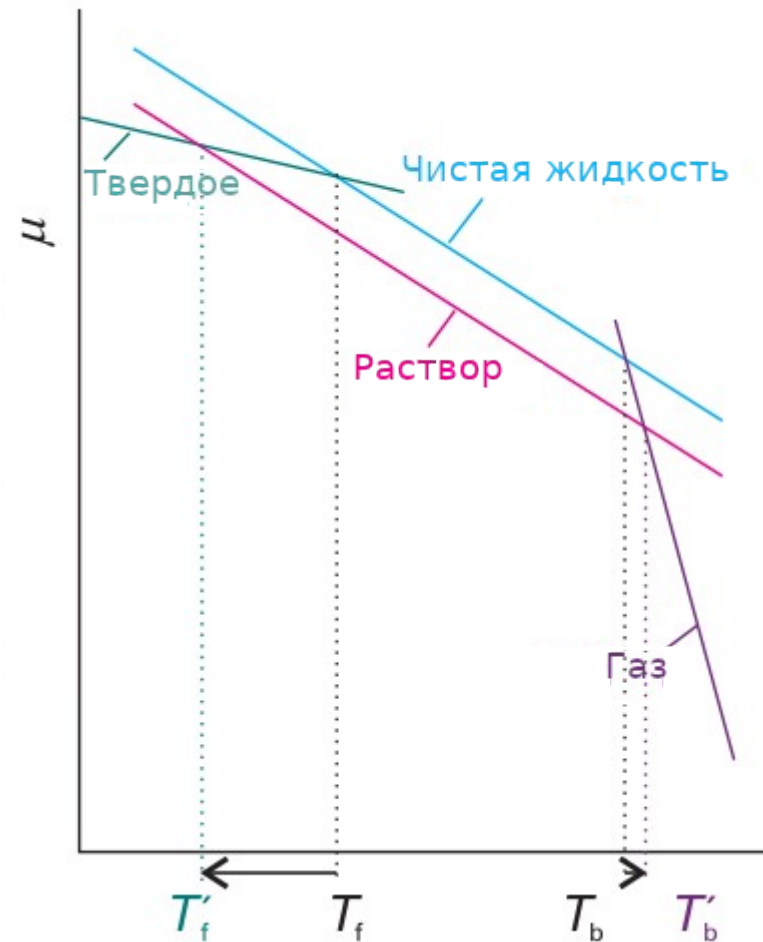
$$\ln(1-x) \approx x, x \rightarrow 0$$

$$x_s = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \frac{\Delta T}{TT^*} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H} x_s$$

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n} \approx \frac{n_s}{n} \Rightarrow x_s \approx \frac{n_s}{\mu/M}$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H} \frac{n_s}{\mu/M} = \frac{RT^{*2} M}{\Delta_{\text{vap}} H} m$$



# Пример 1

Давления пара чистых  $C_6H_5Cl$  и  $C_6H_5Br$  при  $140\text{ }^\circ C$  равны 1.237 бар и 0.658 бар. Рассчитайте состав раствора  $C_6H_5Cl-C_6H_5Br$ , который при давлении 1 бар кипит при температуре  $140\text{ }^\circ C$ , а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?

# Пример 1

Давления пара чистых  $C_6H_5Cl$  и  $C_6H_5Br$  при  $140\text{ }^\circ C$  равны 1.237 бар и 0.658 бар. Рассчитайте состав раствора  $C_6H_5Cl-C_6H_5Br$ , который при давлении 1 бар кипит при температуре  $140\text{ }^\circ C$ , а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?

В растворе:  $x(PhCl) + x(PhBr) = 1$ ,  $1.237 \cdot x(PhCl) + 0.658 \cdot x(PhBr) = 1.0 \Rightarrow$   
 $x(PhBr) = 0.409$ ,  $x(PhCl) = 0.591$

В газе:  $x(PhBr) = p(PhBr)/p_{\text{общ}} = 0.658 \cdot 0.409 / 1 = 0.269$

$x(PhCl) = p(PhCl)/p_{\text{общ}} = 1.237 \cdot 0.591 / 1 = 0.731$

Давление пара над конденсатом:  $p = 0.658 \cdot 0.269 + 1.237 \cdot 0.731 = 1.081$  бар

## Пример 2

При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения  $\text{CCl}_4$  76.75 °С, теплота испарения 46.5 кал/г. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

## Пример 2

При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения  $\text{CCl}_4$  76.75 °С, теплота испарения 46.5 кал/г. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

$$K_{\text{эбул}} = 8.314 \cdot (273 + 76.75)^2 (12 + 35.5 \cdot 4) \cdot 10^{-3} / (46.5 \cdot 4.184 \cdot (12 + 35.5 \cdot 4))$$

$$K_{\text{эбул}} = 5.23 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

$$m = 0.518 / 5.23 = 0.0990 \text{ моль/кг}$$

$$n(\text{Cl}_2\text{CHCOOH}) = 0.0990 \cdot 0.05687 = 5.63 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{Cl}_2\text{CHCOOH}) = 1.4511 / (5.63 \cdot 10^{-3}) = 257.6 \text{ г/моль}$$