

Общая характеристика растворов

Растворы – термодинамически устойчивые системы переменного состава, состоят не менее чем из двух компонентов и продуктов их взаимодействия. Это дисперсные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Различают девять систем (табл. 1):

Таблица 1

Дисперсные системы

| Фаза | Среда | Пример |
|------|-------|-----------------|
| Г | Г | Воздух |
| Т | Г | Дым |
| Ж | Г | Туман |
| Г | Ж | Пена |
| Т | Ж | Суспензия |
| Ж | Ж | Эмульсия |
| Г | Т | Губка |
| Т | Т | Сплавы |
| Ж | Т | Сливочное масло |

где G – газ;

T – твердое тело;

J – жидкость.

Существуют **жидкие, газовые и твердые растворы**. Растворы отличаются от химических соединений тем, что их состав может изменяться непрерывно. Как и любая химически равновесная в данных условиях система, растворы должны обладать минимумом свободной энергии Гиббса. По своему агрегатному состоянию дисперсные системы могут быть: газообразными, жидкими, твердыми; по степени дисперсности – взвесями, коллоидными и истинными растворами. **Взвеси** – гетерогенные системы, нестабильные во времени. Частицы их очень малы и сохраняют все свойства фазы. Взвеси расслаиваются, причем диспергированная фаза или выпадает в виде осадка,

или всплывает в зависимости от соотношения плотностей. Примеры: туман (жидкость распределена в газе), суспензия (твердое тело – жидкость), эмульсия (жидкость – жидкость, $C_2H_5OH + H_2O$ – этиловый спирт и вода).

В истинном растворе распределенное в среде вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня. Примеры многочисленны: газообразный раствор – воздух, состоящий из главного компонента азота – 78% N_2 ; сплавы, представляющие собой твердые растворы, например, медные $Cu - Zn$, $Cu - Cd$, $Cu - Ni$ и др.

Коллоидные растворы – микрогетерогенные системы, занимают промежуточное положение между истинными растворами и взвешьями. Растворы состоят из растворенного вещества и растворителя. Растворителем считают тот компонент, который преобладает в растворе. Свойства растворов зависят от концентрации. Рассмотрим способы выражения концентрации растворов.

2. Концентрация и способы ее выражения

Концентрация – количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя. При определении концентрации растворов используются различные методы аналитической химии: весовые, объемные, а также методы, основанные на измерении плотности, показателя преломления и других физико-химических свойств.

Виды концентрации

Массовая доля растворенного вещества в растворе ω , % – отношение массы вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \times 100\%.$$

Пример: пусть $m(CaCl_2) = 10$ г, тогда $\omega(CaCl_2) = (10/100) \times 100\% = 10\%$.

Молярность раствора – число молей растворенного вещества в одном литре раствора.

Пример: 1 моль H_2SO_4 – 98 г, до одного литра надо добавить воду.

Моляльность – число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя. Пример:

H_2SO_4 – 98 г/моль + 1000 г H_2O .

Молярная доля растворенного вещества в растворе, N

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где n_1 – растворенное вещество (моль);

n_2 – растворитель (моль).

Пример: имеем 20% NaOH (едкий натр).

$$\begin{aligned} & 20 \text{ г NaOH} + 80 \text{ г H}_2\text{O}, \\ n_1 &= \frac{m}{M} = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ моль NaOH}, \\ M(\text{NaOH}) &= 40 \text{ г/моль}, \\ n_2 &= \frac{m}{M} = \frac{80}{18} = 4,5 \text{ моль H}_2\text{O}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) &= 18 \text{ г/моль}, \\ N_{\text{NaOH}} &= \frac{0,5}{0,5 + 4,5} = \frac{0,5}{5} = 0,1, \\ N_{\text{H}_2\text{O}} &= 1 - 0,1 = 0,9. \end{aligned}$$

$$\text{Проверка: } N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,5}{5} = 0,9.$$

Титр – число растворенного вещества в одном миллилитре раствора. Существует титриметрический анализ – метод количественного анализа, при котором содержание определяемого вещества X рассчитывают на основании измерения количества реактива, затраченного на взаимодействие с X , выполнение реакции в титриметрическом анализе является конечной стадией анализа. Пример: объем кислоты оттитруем щелочью каплями до исчезновения окраски – полная нейтрализация. При титровании

$$\frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{щелочи}}} = \frac{N_{\text{щелочи}}}{N_{\text{кислоты}}},$$

где N – нормальность – число моль-эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора.

Основной характеристикой растворов является их **растворимость** – масса вещества, способная раствориться в ста граммах растворителя при данной температуре; этот процесс сопровождается тепловым эффектом. Количественно растворимость твердого тела, газа, жидкости в жидком растворителе определяется концентрацией насыщенного раствора при данной температуре, т. е. сколько вещества по массе (объему) в данном растворителе. Пример: $m(\text{NaCl})$ – 58,5 г на 100 г H_2O при данной температуре. **Насыщенный раствор** – раствор, находящийся в равновесии, с

избытком растворяемого вещества. **Пересыщенный** – неустойчивый раствор, содержащий больше вещества, чем это определяется его растворимостью.

Качественная характеристика состоит в способности растворяться или не растворяться, например, сера в воде не растворяется, йод в воде практически нерастворим. Процесс растворения состоит из двух стадий:

1. Растворимость в воде твердых веществ (разрушение кристаллов – эндотермическая реакция, т. е. тепло поглощается $-q_1$).
2. Отдельные частицы взаимодействуют с водой, этот процесс носит название – **гидратация**, при ней тепло выделяется $+q_2$

$$Q_{\text{растворения}} = -q_1 + q_2.$$

Если $-q_1 > q_2$, то суммарный эффект отрицателен ($-Q$), если наоборот, то положителен ($+Q$).

$?H = 0$ – одинаковые эффекты, $?H < 0$ – тепло выделяется, $?H > 0$ – тепло поглощается.

Тепловой эффект растворения – количество тепла одного моля вещества.

вещество + растворитель - насыщенный раствор + Q.

То вещество, которое растворяется с понижением температуры, увеличивает свою растворимость. Рассмотрим растворимость некоторых веществ. Пример, NH_4NO_3 – нитрат аммония, растворимость падает до нуля, эндотермический эффект реакции. Рассмотрим стадии подробно: на первой стадии – эффект разрушения кристаллической решетки, эндотермический. На второй – равномерное распределение по объему с водой, гидратация – экзотермический.

$q_1 > q_2 > -Q$ – тепло поглощается,

$?H > 0$.

Другой пример, NaOH – едкий натр, экзотермический эффект реакции,

$q_1 < q_2 > +Q$ – тепло выделяется.

Значит, растворимость определяется природой соли вещества и растворителя.

Другой характеристикой растворов является **диэлектрическая проницаемость** – во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами меньше, чем в вакууме.

Если растворить в ста миллилитрах водопроводной воды 10 г едкого натра NaOH, то температура резко повышается до 60 °С (температура воды из водопроводного крана +20°С).

Если растворить 40 г нитрата аммония NH_4NO_3 в 100 мл этой же воды, то температура резко понижается от +20 °С до -7 °С.

Если растворить хлорид натрия NaCl в 100 мл водопроводной воды, то температура не изменяется.

3. Растворимость газов в жидкостях

Она зависит от давления и температуры. Растворимость газов неодинакова из-за различной химической природы.

Пример:

N_2 , H_2 – мало растворимы в воде, растворимость NH_3 , HCl очень велика, в одном объеме H_2O растворяется 700 объемов аммиака NH_3 .

Газ + H_2O > 3,5 объема O_2 в одном объеме H_2O экзотермический процесс. С повышением температуры растворимость некоторых газов уменьшается. При постоянной температуре и невысоком давлении растворимость газов, не вступающих в химическое взаимодействие с растворителем, подчиняется закону Генри – Дальтона, который состоит из нескольких частей.

1 часть: масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости, пропорциональна давлению, которое газ производит на жидкость.

Например, CO_2 под давлением загоняем в бутылку.

2 часть: объем газа не зависит от давления.

3 часть: если смесь газов растворять, то растворимость каждой составной части пропорциональна своему парциальному давлению.

Газы, реагирующие с водой, не подчиняются закону Генри – Дальтона.

4. Растворы неэлектролитов. Закон Рауля и его следствия

Рассмотрим модель идеального раствора. Раствор называется **идеальным**, если в нем отсутствует взаимодействие между частицами (молекулами, атомами, ионами). **Растворы неэлектролитов** – частицы, плохо растворимые в воде, так как нет носителя электрического заряда. Закон Рауля справедлив только для разбавленных растворов неэлектролитов.

Пусть P_{BO} – давление пара над чистым растворителем, при постоянной температуре T_1 ; P_B – давление пара растворителя при этой же температуре, но над раствором, состоящим из нелетучего компонента A (сахар), и чистым жидким растворителем B :

$$P_B = f(T).$$

Разность $P_{BO} - P_B$ равна понижению давления пара.

Величина $(P_{BO} - P_B) / P_{BO}$ – относительное понижение упругости пара $= X_A = \Delta P / P_{BO}$, где X_A – мольная доля, $P_{BO} > P_B$, $\Delta P = P_{BO} - P_B$ – абсолютное понижение упругости пара.

Закон Рауля. Относительное понижение упругости пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного нелетучего компонента.

$$P = A \times e^{\left(\frac{-\Delta H_{\text{кип}}}{RT}\right)}$$

барометрическая формула Больцмана.

Следствия из закона Рауля:

1. Растворение нелетучего компонента в растворителе приводит к расширению температурной области существования жидкой фазы.
2. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения прямо пропорциональны мольной концентрации растворенного вещества.
3. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых молях растворителя, обнаруживают одно и то же понижение температуры замерзания и одно и то же повышение температуры кипения.

$$\Delta t_{\text{кип}} = \Delta \times C_{\text{мольный}}$$

где Δ – эбуллиоскопическая константа, +0,52.

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \times C_{\text{мольный}}$$

где K – криоскопическая константа, равная –1,86.

Эбуллиоскопическая константа – разница между температурой кипения раствора и температурой чистого растворителя.

Криоскопическая константа – разница между температурой замерзания раствора и температурой чистого растворителя.

Для решения задач об этих константах необходимо знать массу растворенного вещества и массу раствора. Например, масса хлороформа (трихлорметан CHCl_3) рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{CHCl}_3} = \frac{1000 \times K \times m_1}{m_2 \times \Delta t},$$

где m_1 – масса растворенного вещества;

m_2 – масса растворителя;

Δt – величина, показывающая на сколько градусов понизилась температура;

K – криоскопическая константа.

5. Осмос

Осмос – явление селективной диффузии определенного сорта частиц через полупроницаемую перегородку. Это явление впервые описал аббат *Нолле* в 1748 г. Перегородки, проницаемые только для воды или другого растворителя и непроницаемые для растворенных веществ, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных, могут быть изготовлены из полимерных пленок (коллодия) или гелеобразных осадков, например, ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; этот осадок образуется в порах перегородки стеклянного фильтра при погружении пористого материала сначала в раствор медного купороса ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), а затем желтой кровяной соли $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вещества диффундируют через такую перегородку, что является важным случаем осмоса, позволяющим измерять осмотическое давление, т. е. **осмотическое давление** – мера стремления растворенного вещества перейти вследствие теплового движения в процессе диффузии из раствора в чистый растворитель; распределяется равномерно по всему объему растворителя, понизив первоначальную концентрацию раствора.

За счет осмотического давления сила заставляет жидкость подниматься вверх, это осмотическое давление уравнивается гидростатическим давлением. Когда скорости диффундирующих веществ станут равны, тогда осмос прекратится.

Закономерности:

1. При постоянной температуре осмотическое давление раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.
2. Осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре.

В 1886 г. **Я. Г. Вант-Гофф** показал, что величина осмотического давления может быть выражена через состояние газа

$$P_{осн}V = RT.$$

Закон Авогадро применим к разбавленным растворам: в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и одинаковом осмотическом давлении содержится одинаковое число растворенных частиц. Растворы различных веществ, имеющие одинаковые молярные концентрации при одинаковой температуре, имеют одинаковое осмотическое давление. Такие растворы называются **изотоническими**.

Осмотическое давление не зависит от природы растворяемых веществ, а зависит от концентрации. Если объем заменить на концентрацию, получим:

$$v = \frac{1}{C},$$
$$P_{осм} = C \times R \times T.$$

Рассмотрим **закон Вант-Гоффа**: осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора.

Все описанные законы относятся к бесконечно разбавленным растворам.

Парциальное давление

Парциальное давление – то давление, которое оказывал бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены все остальные газы при условии сохранения постоянными температуры и объема.

Общее давление газовой смеси определяется **законом Дальтона**: общее давление смеси газов, занимающих определенных объем, равно сумме парциальных давлений, которыми обладал бы каждый отдельно взятый газ, если бы он занимал объем, равный объему смеси газов.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_k,$$

где P – общее давление;

P_k – парциальное давление компонентов.

6. Фугитивность

Фугитивность – функция, характеризующая состояние данного вещества в чистом виде или в смеси с другими веществами при заданных температуре и

давлении. По-другому она называется термодинамическая летучесть; является величиной, количественно характеризующей способность вещества к выходу из данной фазы, но выражающей эту характеристику в единицах давления. Для жидкостей и твердых тел она связана с давлением насыщенного пара и становится равной ему, когда к пару применимы законы идеальных газов. Для идеального газа, чтобы найти, например, изменение энергий Гиббса при изотермическом процессе, надо просто решить задачу в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right). \quad (1)$$

Для упрощения расчета *Г. Льюисом* в 1901 г. была введена функция f от P – фугитивность. Заменяя давление фугитивностью, мы сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Итак, новая функция определяется уравнением:

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{f_2}{f_1} \right) \quad (2)$$

или

$$\Delta G_T = RT d \ln f,$$

$$G = RT \ln f + \varphi(T),$$

$$f = \varphi(T) e^{\left(\frac{G}{RT} \right)}.$$

Значения фугитивности при больших давлениях (и низких температурах) сильно отличаются от P . Так, при $t = 0$ и $P = 1200$, $f_{\text{CO}} = 2663$, при $t = 0$, $P = 100$, $f_{\text{NH}_3} = 204$, а для N_2 при $t = -75$, $P = 6000$, $f = 2 \times 10^6$, то есть фугитивность становится несоизмеримой с давлением.

Фугитивность можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная. Она характеризует отклонение от идеального состояния и, подобно давлению для идеального газа, может рассматриваться как мера рассеиваемости вещества. С приближением реального газа к идеальному состоянию/по величине приближается к P , так что для идеального газа при всех давлениях обе величины становятся равными, то есть:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1.$$

Видно, что размерность/совпадает с размерностью P . Следует подчеркнуть, что замена P на f в уравнениях идеального газа при переходе к реальному справедлива только для изотермического процесса, так как в соответствии с (2) фугитивность является специфической изотермической функцией. Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят также величину

$$\gamma = \frac{f}{P}, \quad (3)$$

где γ – коэффициент фугитивности.

7. Закон Генри

Фугитивность растворителя в разбавленном растворе не зависит от природы растворенного вещества и вычисляется по закону Рауля, то есть:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_1}{N_1} \right) = \varphi(P, T) = f_1^0. \quad (4)$$

Так как фугитивность жидкости или твердого раствора равна фугитивности насыщенного пара, когда растворитель в парообразном состоянии ведет себя как идеальный газ, уравнение (4) переходит в

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_1}{N_1} \right) = \varphi(T) = P_1^0. \quad (5)$$

Зная зависимость f_1 от состава, можно найти зависимость f_2 от N_2 по уравнению:

$$N_1 dRT \ln(f_1 N_1) + N_2 dRT \ln f_2 = 0$$

или

$$d \ln f_2 = -\frac{dN_1}{N_2} = \frac{dN_2}{N_2},$$

откуда

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \text{const.}$$

Переписывая это уравнение в виде

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \ln K(P, T),$$

получим при $P, T = \text{const}$

$$f_2 = KN_2$$

или

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2}{N_2} \right) = K = \varphi(P, T). \quad (6)$$

Если в последнем уравнении рассматривать f_2 как фугитивность растворенного вещества в газовой фазе, сосуществующей жидкой (твердой), то она является точной термодинамической формой **закона Генри**.

Его формулировка: зависимость растворимости газа в жидкости от давления, заключается в том, что при постоянной температуре газа, растворенного в данной жидкости, растворимость газа пропорциональна его давлению над раствором.

Краткая формулировка: растворимость газа пропорциональна давлению. Этот закон установлен в 1803 г. Ему отвечает уравнение:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_2}{N_{2,ж}} \right) = K,$$

$$N_{2(ж)} = \left(\frac{1}{K} \right) P_2,$$

где P_2 – парциальное давление растворенного газа.

Газовый закон Генри точно соблюдается только для идеальных растворов и применим лишь в области невысоких давлений к газам, достаточно хорошо подчиняющимся законам Бойля – Мариотта и Гей-Люссака.

Таким образом, для разбавленного раствора фугитивность растворителя вычисляется по закону Рауля, а фугитивность растворенного вещества – по закону Генри. Константа Генри приобретает смысл фугитивности (давления) чистого растворенного вещества при давлении, равном общему давлению над раствором.