

Растворы

1. Классификация растворов
2. Жидкие растворы
3. Растворимость и теплота растворения
4. Законы Рауля и Генри
5. Кипение жидких растворов
6. Диаграммы состояния бинарных смесей
7. Осмос и осмотическое давление.
Закон Вант-Гоффа

Растворы являются дисперсными системами

Дисперсная система - система, в которой одно вещество (дисперсная фаза) равномерно распределено в другом (дисперсионная среда).



Классификация дисперсных систем

► По агрегатному состоянию компонентов :

Тип дисперсной системы	Фазовое состояние		Примеры
	дисперсионной среды	дисперсной фазы	
Аэрозоль	Газ	Жидкая	Туман, облака
Аэрозоль	Газ	Твердая	Дым, пыль
Пена	Жидкая	Газ	Взбитые сливки, мыльная пена
Эмульсия	Жидкая	Жидкая	Молоко, майонез
Золь	Жидкая	Твердая	Краски
Твердая эмульсия	Твердая	Жидкая	Масло
Гель	Твердая	Жидкая	Желе, агар-агар

Классификация дисперсных систем

По размерам частиц :

- ▶ *грубодисперсные*
(размер частиц $10^{-3} \div 10^{-5}$ см),
- ▶ *высокодисперсные гетерогенные или коллоидные*
(размер частиц $10^{-5} \div 10^{-7}$ см),
- ▶ *гомогенные или истинные растворы* (размер частиц $10^{-7} \div 10^{-8}$ см).



Раствор – дисперсная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

Растворитель – компонент не меняющий своего агрегатного состояния при образовании раствора.

Понятие раствора

- ▶ Истинный (молекулярный) раствор – однофазная гомогенная система, образованная не менее чем двумя компонентами, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств
- ▶ Истинные растворы устойчивы и не разделяются при сколь угодно долгом стоянии

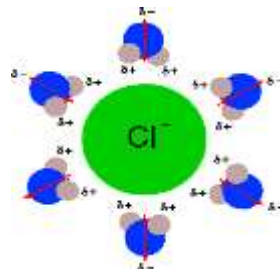
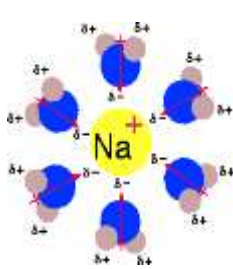


Жидкие растворы



Сольватация

- ▶ Образование жидких растворов сопровождается процессом сольватации
- ▶ *Сольватация* – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе
- ▶ *Сольваты* – соединения, представляющие собой частицы растворённого вещества, окружённые определённым (или переменным) числом молекул растворителя (сольватной оболочкой)



- ▶ Сольваты тем легче образуются и тем более устойчивы, чем более полярны частицы растворённого вещества и растворителя
- ▶ Сольватация в водных растворах называется *гидратацией*
- ▶ Гидратация – причина образования аквакомплексов и кристаллогидратов

Движущая сила образования растворов (1)

- ▶ Энтропийный и энтальпийный факторы
- ▶ При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается ($\Delta S < 0$)
- ▶ При растворении кристаллов в жидкости энтропия возрастает ($\Delta S > 0$)
- ▶ Чем сильнее взаимодействие растворённого вещества и растворителя, тем больше роль энтальпийного фактора в образовании раствора

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крист.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

> 0 < 0

- ▶ Знак изменения энтальпии растворения определяется знаком суммы всех тепловых эффектов процессов, сопровождающих растворение, из которых основной вклад вносят
 - разрушение кристаллической решётки на свободные ионы

$$\Delta H_{\text{крист.реш.}} > 0$$

- и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

Движущая сила образования растворов (2)

- ▶ Независимо от знака энтальпии при растворении всегда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

т.е. переход вещества в раствор сопровождается значительным возрастанием энтропии вследствие стремления системы к разупорядочению

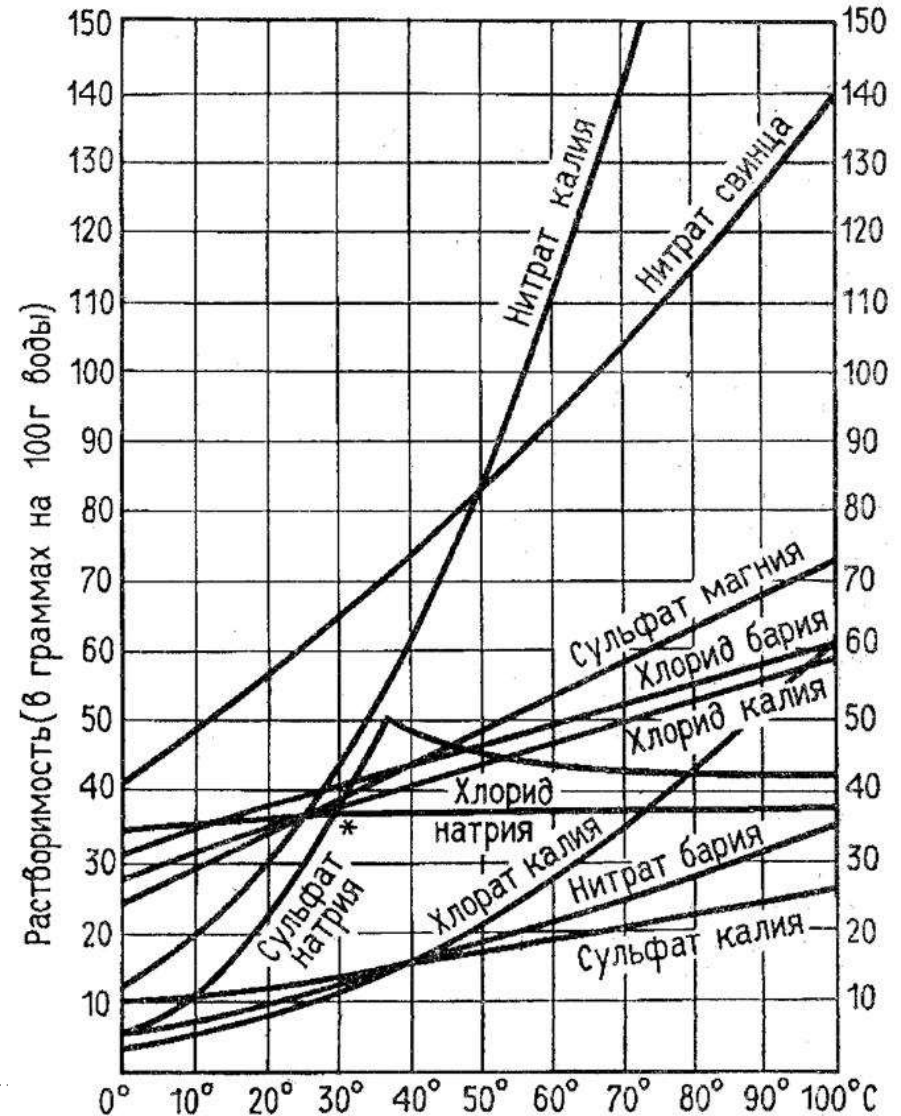
- ▶ Для жидких растворов процесс идёт самопроизвольно ($\Delta G < 0$) до установления динамического равновесия между твёрдой и жидкой фазами

Растворимость

- ▶ Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока химический потенциал чистого компонента μ_i^o превышает химический потенциал данного компонента в растворе μ_i
- ▶ При $\mu_i^o = \mu_i$ в системе устанавливается равновесие :
чистый компонент \leftrightarrow растворённый компонент
- ▶ При этих условиях больше вещества раствориться не может
- ▶ Раствор, в котором при данных условиях вещество больше не может растворяться, называется **насыщенным**
- ▶ **Концентрация растворённого вещества в насыщенном растворе называется растворимостью**
- ▶ В справочниках – масса растворённого вещества в 100г (1000г) растворителя
- ▶ Растворимость зависит от:
 - ▶ природы растворённого вещества и растворителя
 - ▶ взаимодействия частиц растворённого веществ между собой и с молекулами растворителя
 - ▶ внешних условий (температуры и давления)

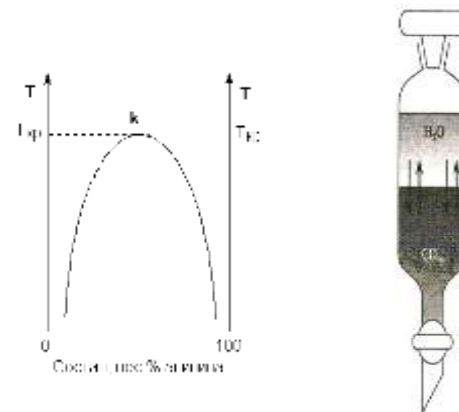
Факторы, влияющие на растворимость

1. Температура
2. Давление
3. Природа растворителя



Взаимная растворимость жидкостей

- ▶ *Неограниченная взаимная растворимость*: смеси полярных веществ (вода - серная кислота, вода – этанол) или смеси неполярных веществ (бензол – толуол)
- ▶ *Ограниченная взаимная растворимость*: полярные и малополярные жидкости; при определённых концентрациях и в определённом интервале температуры образуются гомогенные растворы, но изменение условий приводит к расслоению жидкостей (вода – анилин, тетрахлорид углерода - вода)
- ▶ *Полная взаимная нерастворимость*: смеси полярных и неполярных жидкостей (вода – бензол, ртуть - вода)



Способы выражения концентрации растворов

- ▶ *Концентрация* – величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в многокомпонентной системе
- ▶ Массовая доля растворённого вещества
- ▶ Мольная доля растворённого вещества
- ▶ Объёмная доля растворённого вещества
- ▶ Моляльность
- ▶ Молярность
- ▶ Молярная концентрация эквивалентность (нормальность)
- ▶ Титр

Способы выражения концентрации растворов

- ▶ 1) **Массовая доля (ω)** – показывает сколько грамм растворенного вещества растворено в 100 г раствора, выражается в долях или процентах (доли умножаются на 100 %)

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\%$$

- ▶ m вещества- масса растворенного в растворе вещества, грамм
- ▶ m вещества – масса раствора, грамм

2) **Молярная концентрация** (C_M , M) – показывает сколько моль растворенного вещества содержится в 1 литре раствора

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

m - масса растворенного в растворе вещества, грамм

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль

V - объем раствора, л

3) **Молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная, нормальная, нормальность) (C_H, N, C_N, N)** – показывает сколько моль эквивалентов вещества растворено в 1 литре раствора

$$C_H = \frac{m}{M_{\text{ЭК}} \cdot V}$$

m - масса растворенного в растворе вещества, грамм

$M_{\text{ЭК}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль

V – объем раствора, л

4) **Моляльность (Ст)** – показывает сколько моль растворенного вещества растворено в 1 кг растворителя

$$C_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$$

m_1 - масса растворенного в растворе вещества, грамм

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль

m_2 – масса растворителя, грамм



5) **Мольная доля χ** - показывает отношение молей одного из компонентов раствора к сумме молей всех компонентов раствора

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

6) **Титр (Т)** - количество граммов растворенного вещества в 1мл раствора (г/мл).



Идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы

► В основе классификации растворов лежит изменение термодинамических функций при их образовании

ΔH	ΔV	ΔS	ΔG	Активность	Коэффициент активности	Примеры растворов
Идеальный раствор						
$\Delta H = 0$	$\Delta V = 0$	$\Delta S = \Delta S_{ид}$ $S = -R \ln x$	$G = RT \ln x$	$a = x$	$\gamma = 1$	Смеси изотопов Смеси изомеров Смеси соседних гомологов
Предельно разбавленный раствор						
Р-ль: $\Delta H = 0$ Р.в.: $\Delta H \neq 0$	Р-ль: $\Delta V = 0$ Р.в.: $\Delta V \neq 0$	$S = -R \ln x$	$G = \Delta H + RT \ln x$	$a \neq x$ $a = \gamma x$	$\gamma \neq 1$	Растворы неэлектролитов, где $S_m = 0, 1-0, 2$ моль/(кг р-ля)
Реальный (неидеальный) раствор						
$\Delta H \neq 0$	$\Delta V \neq 0$	$\Delta S \neq \Delta S_{ид}$ $S = -R \ln x + \Delta S_n$	$G = \Delta H + T \ln x - T \Delta S_n$	$a \neq x$ $a = \gamma x$	$\gamma \neq 1$	

x мольная доля растворённого вещества

ΔS_n изменение энтропии за счёт взаимодействия частиц растворённого вещества с частицами растворителя

Идеальные растворы

- ▶ Идеальным называется раствор, для которого соблюдается аддитивность парциальных давлений, парциальных объёмов, теплоёмкостей и энтальпий компонентов
- ▶ Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объём не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения

$$\Delta H=0 \quad \Delta V=0 \quad \Delta S=\Delta S_{ид}$$

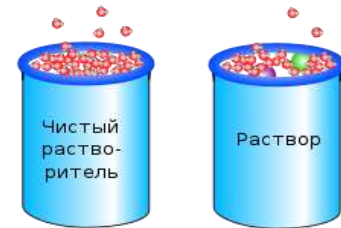
- ▶ Идеальным называется раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля

Закон Рауля

- ▶ Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора над раствором p_i прямо пропорционально мольной доле этого компонента x_i в растворе

$$p_i = p_i^0 x_i$$

p_i^0 - давление насыщенного пара над чистым компонентом



- ▶ Для бинарного раствора:

давление насыщенного пара растворителя $p_{р-ля}$ над раствором равно его давлению над чистым растворителем $p_{р-ля}^0$, умноженному на мольную долю растворителя в растворе x_1 :

$$p_{р-ля} = p_{р-ля}^0 \cdot x_1$$

- ▶ Отсюда следует, что $p_{р-ля} < p_{р-ля}^0$, так как $x_1 < 1$
- ▶ Уменьшение давления насыщенного пара над раствором может быть объяснено уменьшением поверхности испарения при добавлении растворяемого вещества (на поверхности оказывается меньше способных испаряться молекул растворителя, ведь часть места занимает растворённое вещество)
- ▶ Идеальные растворы подчиняются закону Рауля по всем компонентам

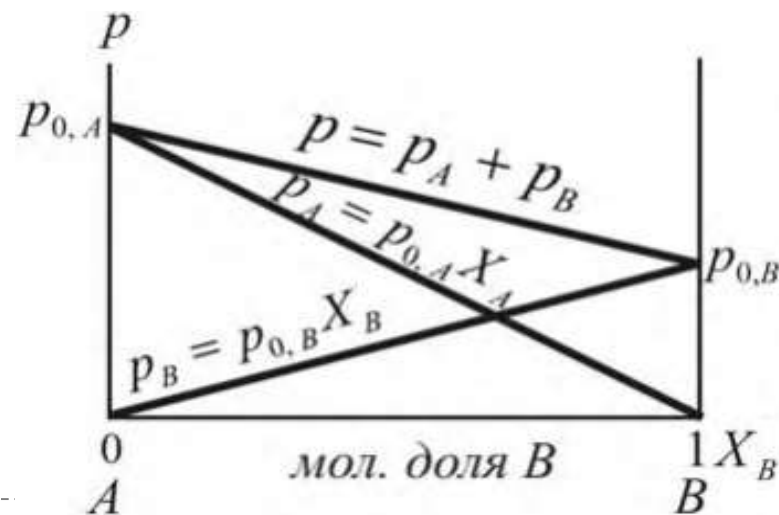
Закон Рауля для бинарного раствора

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \frac{p_{\text{р-ля}}^0 - p_{\text{р-ля}}}{p_{\text{р-ля}}^0} = 1 - x_1 = x_2$$

- ▶ Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества
- ▶ Общее давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений насыщенных паров компонентов раствора:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot (1 - x_1) = \\ = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) \cdot x_1$$

Давление пара линейно зависит от состава



Предельно разбавленные растворы

- ▶ Предельно разбавленным называют раствор, в котором концентрация растворённого вещества бесконечно мала ($x_{p-ля} \rightarrow 1$; $x_{p.в.} \rightarrow 0$)
- ▶ В неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворённое вещество не подчиняется
- ▶ Для растворителя выполняется закон Рауля
- ▶ Для растворённого вещества выполняется **закон Генри:**

при постоянной температуре давление летучего (газообразного) компонента p_2 прямо пропорционально его мольной доле x_2 :

$$p_2 = K_{\Gamma} \cdot x_2$$

K_{Γ} – константа Генри (в единицах давления); берётся из справочника

- ▶ *Масса газа, растворенного в жидкости, прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью, при постоянной температуре; таким образом, чем больше давление газа, тем больше он поглощается жидкостью*
- ▶ В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_{\Gamma} = p_2^o$)

Коллигативные свойства растворов

- ▶ **Коллигативными** называются свойства растворов, зависящие только от концентрации, но не от природы растворённых веществ
- ▶ К ним относятся:
 - ▶ повышение температуры кипения раствора
 - ▶ понижение температуры замерзания раствора
 - ▶ осмотическое давление
 - ▶ растворимость
 - ▶ распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями
- ▶ Эти свойства коллигативны только в идеальных растворах

Повышение температуры кипения раствора

- ▶ Чистый растворитель или раствор начинает кипеть при такой температуре, при которой давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем или раствором равно внешнему давлению
- ▶ Растворы закипают при более высокой температуре, чем чистый растворитель
- ▶ Разница между температурами кипения раствора и растворителя называется *повышением температуры кипения*

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип. р-ля}}$$

Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Второй закон Рауля:

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных идеальных растворов пропорциональны моляльности растворов



$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot Cm \qquad \Delta T_{\text{кип}} = T + T_0$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot Cm \qquad \Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T$$

Cm — моляльность раствора;

$K_{\text{э}}$ — эбулиоскопическая постоянная растворителя (от лат. «ebullire» — выкипать);

$K_{\text{к}}$ — криоскопическая постоянная растворителя (от греч. «криос» - холод).

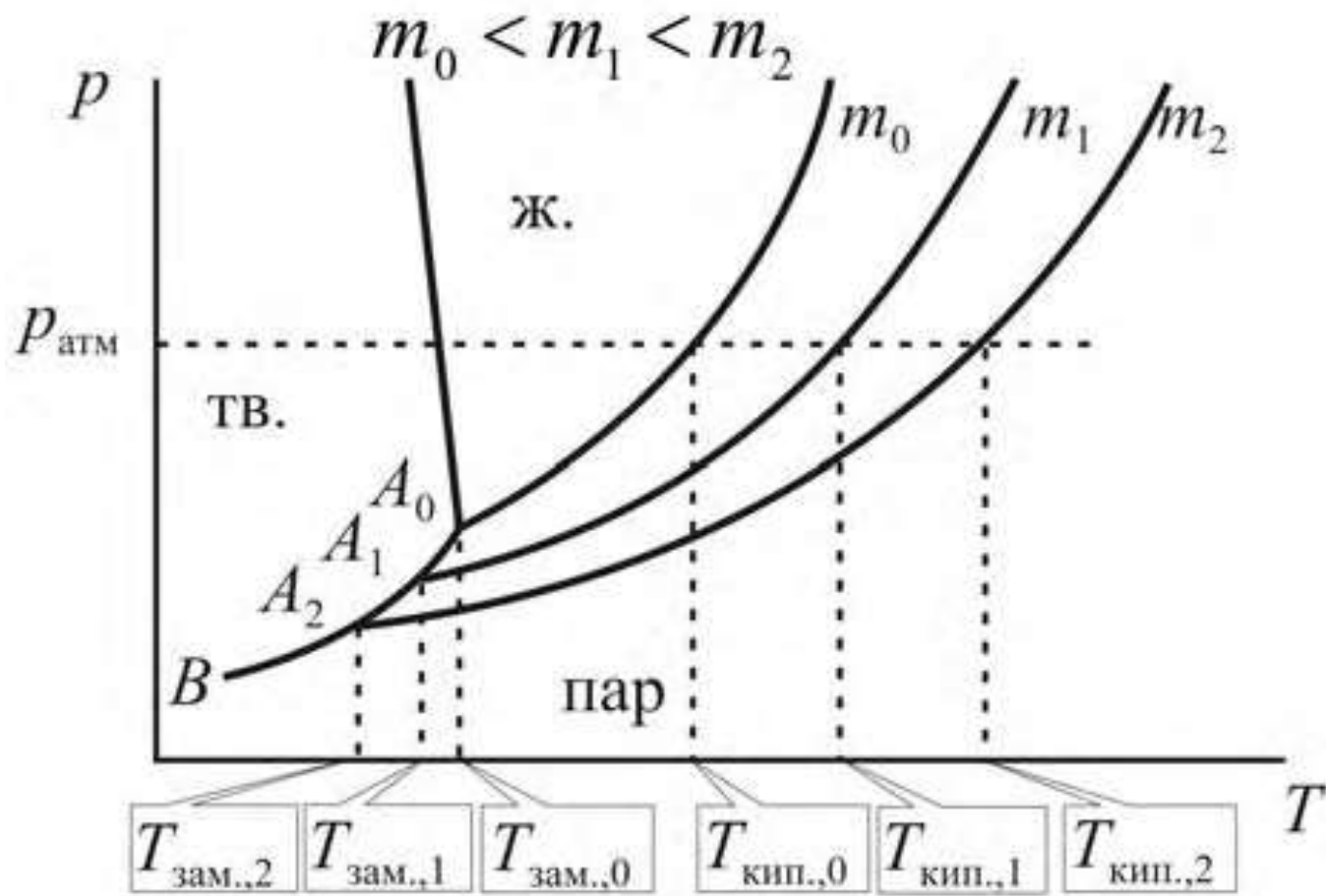
T - температура кипения и замерзания раствора;

T_0 – температура кипения и замерзания чистого растворителя.

$$K_{\text{э}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$$

$$K_{\text{к}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$$



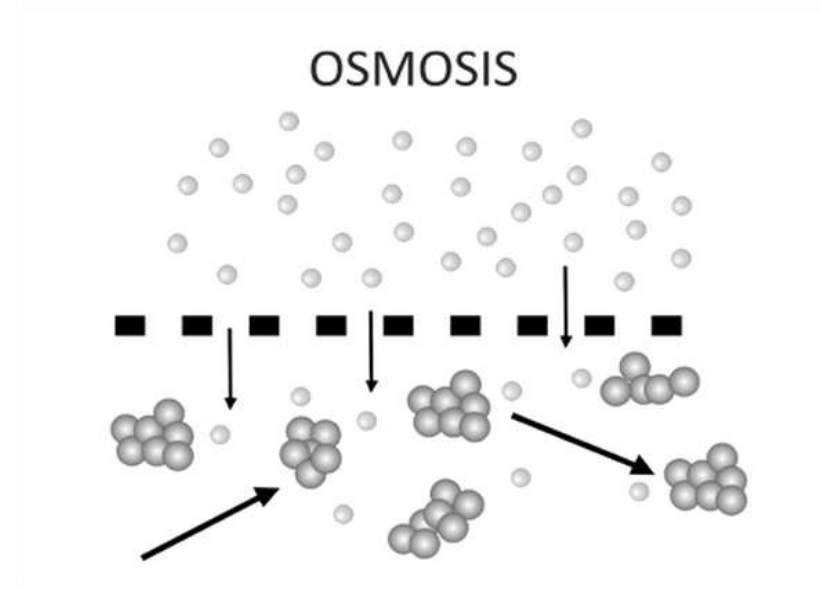


Температурами кипения жидкостей будут температуры, при которых изобара $p=1$ атм пересечёт кривые A_0-m_0 , A_1-m_1 , A_2-m_2

m – моляльные концентрации

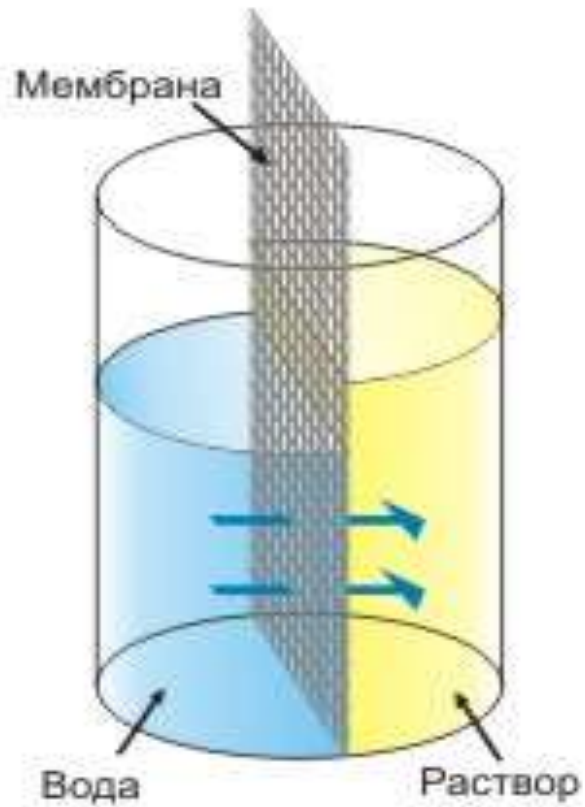
Осмотическое давление растворов

- ▶ **Осмоз** – диффузия вещества, обычно растворителя, через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации
- ▶ **Полупроницаемая мембрана** – перегородка, пропускающая молекулы растворителя, но не пропускающая молекулы или ионы растворённого вещества
- ▶ Молекулы растворителя свободно проходят через мембрану и давления на неё не оказывают
- ▶ Молекулы или ионы растворённого вещества не проходят сквозь мембрану и оказывают на неё давление, равное давлению газа на стенку сосуда при той же концентрации данных молекул и температуре (**осмотическое давление**)

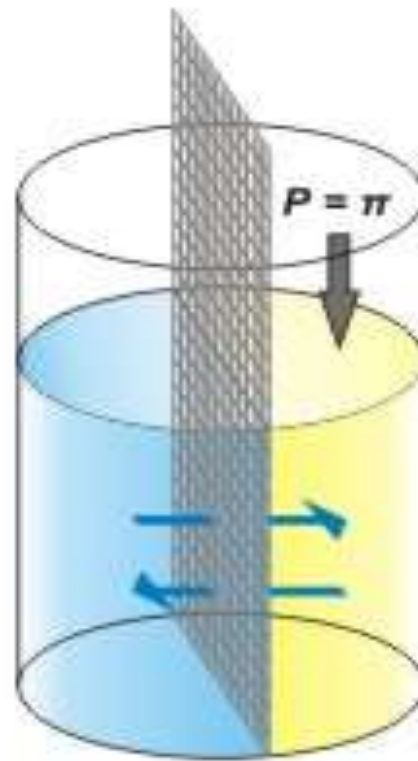


Осмотическое давление растворов

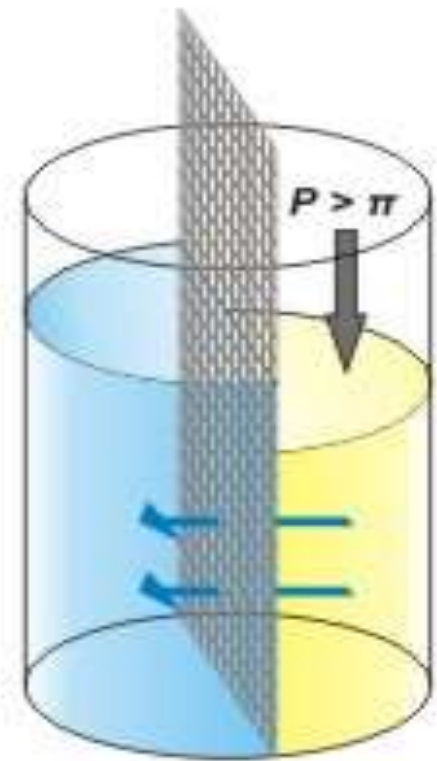
- ▶ **Осмотическое давление** равно тому газовому давлению, которым обладало бы растворённое вещество, если бы находясь в газообразном состоянии при той же температуре оно занимало тот же объём, который занимает раствор
- ▶ **Осмотическое давление** равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить осмос, т.е. создать условия осмотического равновесия
- ▶ Превышение избыточного давления над осмотическим приводит к обратной диффузии растворителя – **обратный осмос**
- ▶ Обратный осмос используют для опреснения морской воды, диализа и др.



Обратный осмос



Осмотическое
равновесие



Прямой осмос

Осмотическое давление растворов

- ▶ В разбавленных растворах осмотическое давление вычисляется по закону осмотического давления **Вант-Гоффа**:

$$\pi = c_M RT$$

- ▶ Из уравнения Вант-Гоффа следует, что:
 - ▶ чем больше концентрация раствора, тем больше создаваемое им осмотическое давление
 - ▶ осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре
- ▶ Таким образом, осмотическое давление совсем не зависит ни от вида растворённого вещества, ни от растворителя

Расчёт молярной массы

- ▶ Измерив осмотическое давление для раствора какого-либо вещества, можно рассчитать его молярную концентрацию, а затем и его молярную массу:

$$\pi = c_M RT$$

$$\pi = \frac{m_{\text{р.в.}} RT}{MV_{\text{р-ра}}}$$

$$M = \frac{m_{\text{р.в.}} RT}{\pi V_{\text{р-ра}}}$$

- ▶ Метод высокочувствителен
- ▶ Используется для определения молярной массы высокомолекулярных веществ, для которых невозможно приготовить раствор высокой концентрации

Прибор для определения осмотического давления

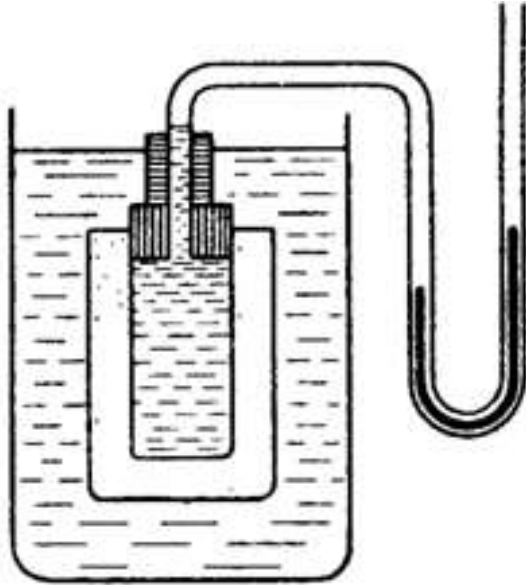
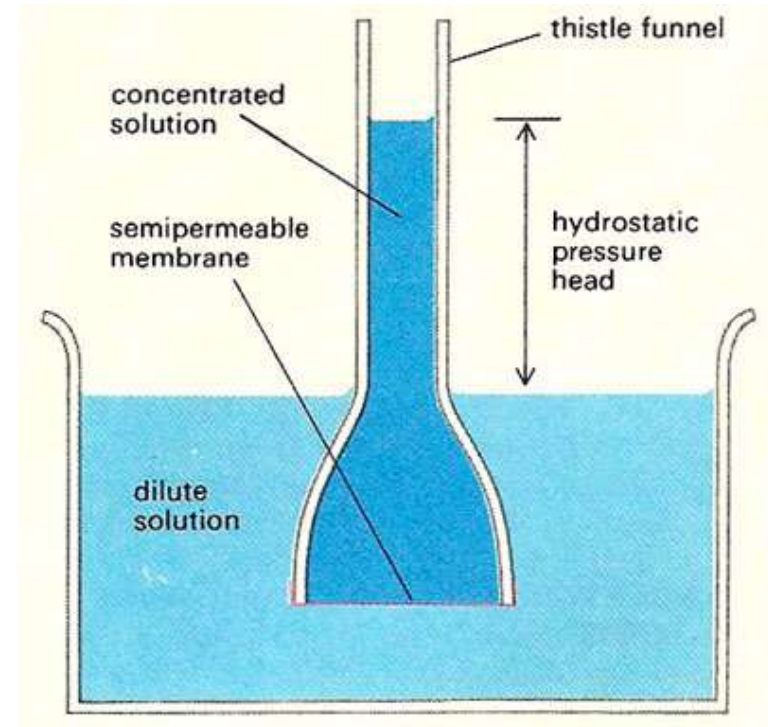


Схема прибора для определения осмотического давления



- ▶ Гидростатическое давление равно осмотическому давлению

Распределение растворённого вещества между двумя несмешивающимися растворителями

- ▶ Если какое-либо вещество растворимо в двух несмешивающихся жидкостях, то при его растворении в смеси двух таких жидкостей оно само распределяется между ними
- ▶ Отношение, в котором происходит это распределение, определяется законом распределения: ***растворимое вещество распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями в постоянном отношении концентраций, не зависящем от количества добавляемого растворимого вещества***

Экстракция

- ▶ **Экстракция** – извлечение растворённого вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым
- ▶ Применяется
 - ▶ для удаления нежелательных компонентов из раствора
 - ▶ для выделения в более концентрированном состоянии какой-нибудь ценной составной части раствора
- ▶ Для достаточно полного извлечения растворённого вещества экстракцию проводят несколько раз
- ▶ Более эффективно экстрагировать вещество несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента