

# 4. Растворы часть 1



- Важнейшие биологические жидкости: кровь, лимфа, слюна, пот являются растворами солей, белков, липидов, углеводов и др. в воде. Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ, лекарственных препаратов, в выводе из организма метаболитов – продуктов жизнедеятельности: углекислый газ, мочеви́на. Тело человека массой 70кг содержит 40кг воды: 25кг приходится на жидкость, находящуюся внутри клеток, а 15кг составляет внеклеточная жидкость.

# **1. Основные понятия, определения, классификации**

# Повторение ранее изученного материала

## Что называют раствором?

- **Раствором** называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из одного или нескольких компонентов.
- Всякий раствор состоит из растворителя и растворенного вещества.

# Что называют растворителем?

• ***Растворитель*** - это тот компонент (как правило, преобладающий) агрегатное состояние, которого не изменяется при образовании раствора.

# 1. Классификация растворов

## *1 По агрегатному состоянию*

различают:

- газообразные,
- жидкие и
- твердые растворы.

# Что такое «растворимость»?

• **Растворимость** - это способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Мера растворимости характеризуется **коэффициентом растворимости**, который равен числу граммов растворенного вещества в 100 граммах воды

$$[K] = \frac{g(p.v.)}{100g(H_2O)} \quad 7$$

## 2 По растворимости

### Классификация веществ по растворимости

ВЕЩЕСТВА

Растворимые

Больше 1 г  
в 100 г воды

$\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$

Малорастворимые

От 0,01 г до 1 г  
в 100 г воды

$\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$

Практически  
нерастворимые

Меньше 0,01 г  
в 100 г воды

$\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ag}$



# РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
OH <sup>-</sup>		Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	М	Н	Н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	М	Р	Р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	—	Н	—	—
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

**Р** — растворимые

**М** — малорастворимые

**Н** — нерастворимые

**—** — разлагаются водой или не существуют

*3 По концентрации.* Растворы с большой концентрацией растворенного вещества называются *концентрированными*, с малой – *разбавленными*.

## 4 По насыщенности

При определенных условиях (температуре, давлении) растворение одного компонента в другом ограничено. Поэтому различают

***ненасыщенные,  
насыщенные и  
пересыщенные растворы.***

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, является ***насыщенным***. Растворимость – это содержание вещества в насыщенном растворе

Раствор с концентрацией растворенного вещества меньше его растворимости называется **ненасыщенным**.

Если концентрация растворенного вещества превышает его растворимость, раствор называется **пересыщенным**. Пересыщенные растворы образуются при охлаждении или испарении растворителя, неустойчивы и при внесении затравки или перемешивании выделяют избыток компонента.

# Классификация растворов

По содержанию растворенного вещества

Деление условное, возможны варианты!

Разбавленные

$< 10$  г на 100 г раствора

Концентрированные

$> 10$  г на 100 г раствора

По насыщенности

Деление однозначное, но в зависимости от условий!

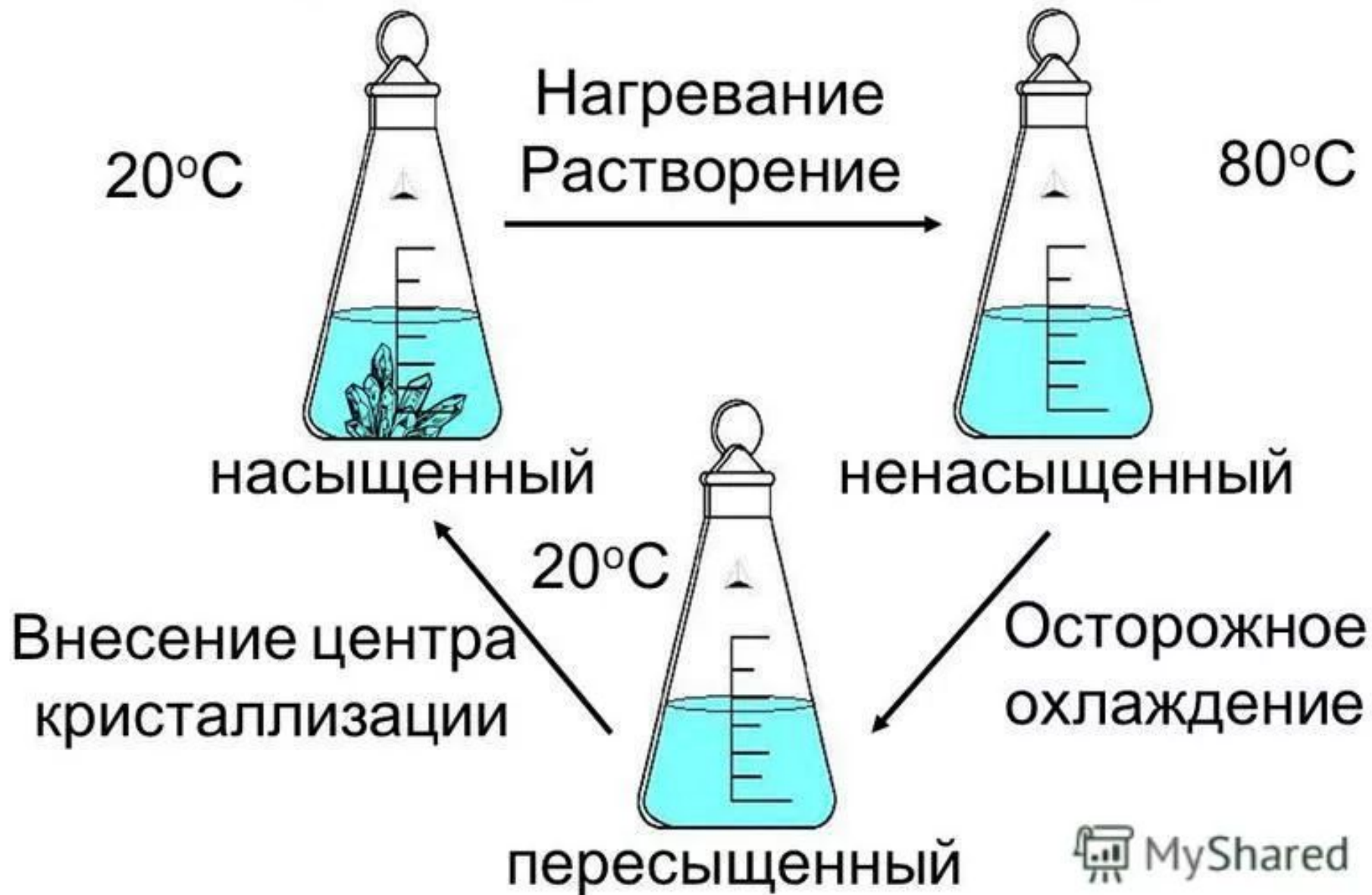
Ненасыщенные

Насыщенные

Пересыщенные

Одно не связано с другим **НИКАК!**

# Пересыщенные растворы



5 В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы.

6 В зависимости от pH среды: кислые, нейтральные и щелочные (основные) и т.д.

## 2. Физическая и химическая теория

### растворов

*Физическая теория растворов* рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя без какого-либо взаимодействия между ними. Движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы. Тепловые эффекты и контракцию (уменьшение объема раствора) при растворении теория не объясняет.



**Химическая теория** рассматривает процесс растворения как сложный физико-химический процесс разрушения связей в исходных веществах и образования новых связей между растворителем и растворяемым веществом. Это объясняет тепловые эффекты и изменение объема системы при растворении.

Современная термодинамика растворов основана на синтезе ЭТИХ ДВУХ ПОДХОДОВ.



Растворы занимают промежуточное положение между физическими смесями и химическими соединениями.

Как физические смеси они имеют переменный состав, сохраняют свойства отдельных компонентов и возможность разделения их физическими методами.

Как химические соединения: они однородны, имеют тепловые эффекты при растворении, образуют гидраты (или в общем случае – сольватов) ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), кристаллогидраты ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), уменьшаются в объеме при растворении (*контракция*).

# *3. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ*

***Теплотой или энтальпией растворения*** – называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении.

$$[\Delta H_{\text{раств}}] = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

# Что происходит при растворении?

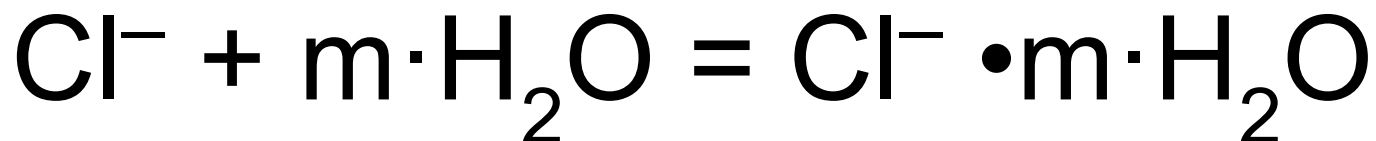
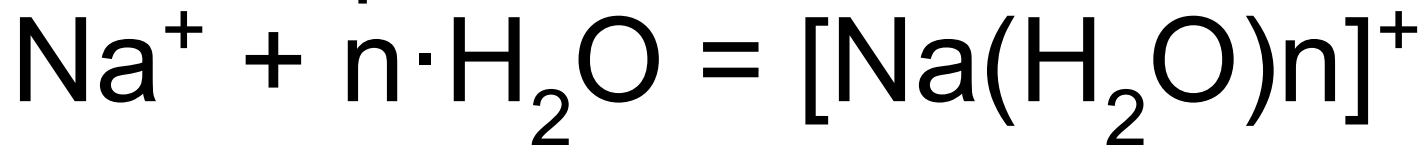
а) разрушение структуры растворенного вещества

$\Delta H_{\text{разр.}} > 0$  тепло поглощается



## б) гидратация

$\Delta H_{\text{гидр}} < 0$  тепло выделяется



$$\Delta H < 0 \quad \Delta S < 0$$

В)

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{разр.}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

Если  $\Delta H_{\text{разр.}} > \Delta H_{\text{гидр}}$  — ТО  
процесс *эндотермический*,

Если  $\Delta H_{\text{разр.}} < \Delta H_{\text{гидр}}$  — ТО  
процесс *экзотермический*.

# Энтропия растворения

$$[\Delta S_{\text{раств}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

- Энтропия растворения твердых и жидких веществ всегда возрастает  **$\Delta S > 0$**
- Энтропия растворения газов  **$\Delta S < 0$**



# Энергия Гиббса

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T \cdot \Delta S_{\text{раств}} \quad (1)$$

$\Delta G_{\text{раств}} < 0$  – растворение  
идет самопроизвольно.

$\Delta G$  насыщенного раствора  
равна нулю.

При оценке возможности растворимости различных веществ в растворителях следует пользоваться эмпирическим правилом "подобное растворяется в подобном": полярные вещества (соли, гидроксиды, кислоты) хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, спирт), а неполярные (парафин) - в неполярных (бензин).

## 4 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

**Массовая доля (процентная концентрация)  $\omega$**  – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-pa}} \quad [\%, \text{ доли}] \quad (2)$$

где  $m_B$  -масса растворенного вещества В;

$m_{p-pa}$  -масса раствора;

$\omega$  - массовая доля растворенного вещества В

**Молярная доля**  $\chi$  – это отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор, включая растворитель:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad [\%, \text{ доли}] \quad (3)$$

**Молярная концентрация (молярность раствора)  $C$**  – это отношение количества растворенного вещества к объему растворителя:

$$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{раствора}}} \quad [\text{моль/л}] \quad (4)$$

**Моляльная концентрация (моляльность раствора)  $C_m$**  – это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_{mi} = \frac{n_i}{m_{\text{растворителя}}} \quad [\text{моль/кг}] \quad (5)$$

**Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, нормальность раствора)  $C_n$**  – это отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$C_{э.i} = \frac{n_{э.i}}{V_{\text{раствора}}} \quad [\text{моль/л}] \quad (6)$$

По Международной системе единиц (СИ) молярная концентрация эквивалента выражается в моль/м<sup>3</sup>, но наиболее часто используется моль/л или моль/дм<sup>3</sup>.

## 5. Растворимость газов в жидкостях

Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях.

Газовые смеси описываются **законом Дальтона**:  
*общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.*

$$P_{\text{см.}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i = \sum_{i=1}^i P_i \quad (7)$$

*Парциальное давление* газа в смеси равно тому давлению, которым он обладал бы один, занимая тот же объем при той же температуре, что и смесь:

$$P_i = P_{\text{см}} \chi_i \quad (8)$$

где

$\chi_i$  - мольная доля газа в смеси



Растворимость газов в жидкостях зависит от:

- природы газа и жидкости,
- давления,
- температуры,
- концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при  $t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1\text{ атм.}$  растворяется 0.017 л. азота, 748.8 л аммиака или 427.8 л хлороводорода.

**Зависимость растворимости газа в жидкости от давления описывается законом Генри:**

*Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.*

$$C = k \cdot P \quad (9)$$

где

**C** – концентрация газа в жидкости;

**k** – константа Генри; коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа; (моль/(Па·л)).

*Из уравнения следует, что с повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается.*

**Пример:** Закон Генри лежит в основе кессонной болезни (у водолазов). При погружении происходит увеличение давления, а следовательно и растворимости газа в крови. При быстром подъеме с больших глубин происходит мгновенное выделение пузырьков газа за счет резкого уменьшения растворимости из-за падения давления. Пузырьки закупоривают кровеносные сосуды, что приводит к тяжелому поражению тканей и даже гибели.



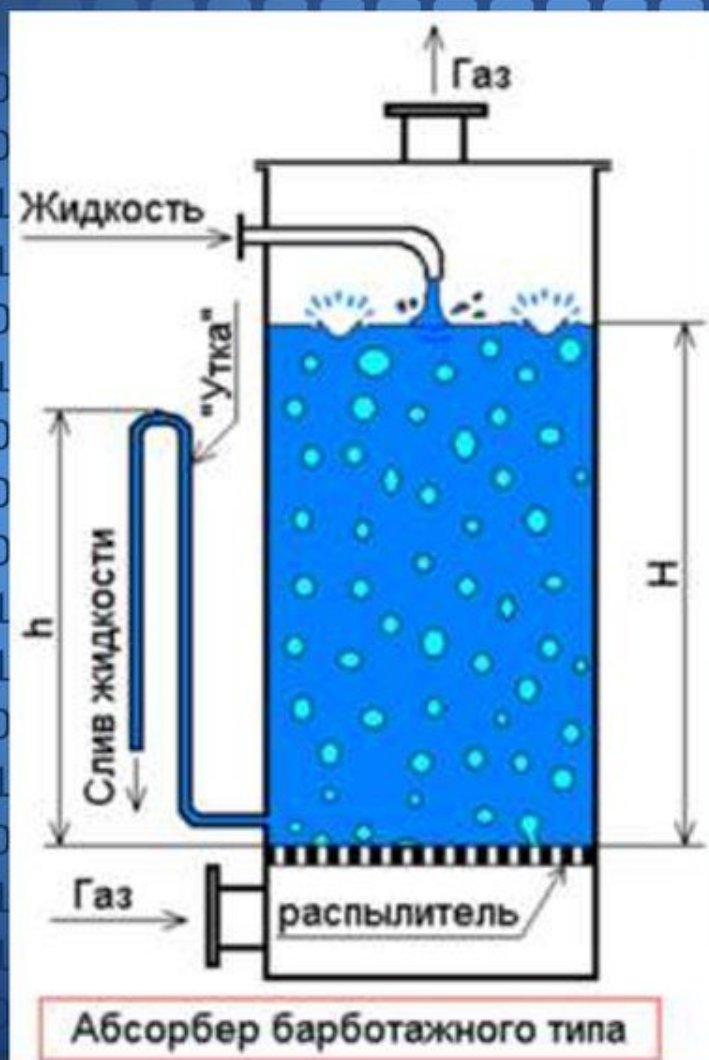
**Закон Генри – Дальтона** (для смесей газов): *Растворимость каждого компонента газовой смеси в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.*

Закон Генри и Генри-Дальтона справедливы только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными.

В технологии процесс растворения газов в жидкостях называют **абсорбцией**, а растворимость газов в жидкостях принято характеризовать *коэффициентом абсорбции*.

**Коэффициент абсорбции  $\alpha$**  – это объем газа, приведенный к нормальным условиям ( $P_0$ ,  $T_0$ ), который поглощается одним объемом жидкости при нормальном давлении и заданной температуре.

# Абсорберы барботажного типа



Абсорбер со сплошным барботажным слоем



**Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением Клаузиуса – Клапейрона:**

$$\frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

где

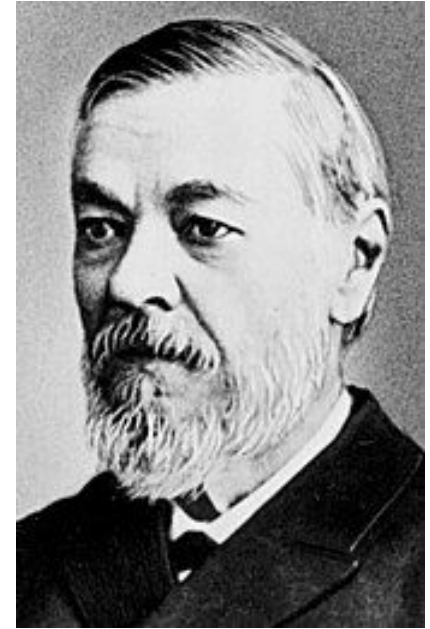
$\chi_1, \chi_2$  - мольные доли газа в растворе при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;

$\Delta H$  – теплота растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе; Дж/моль.

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота ( $\Delta H < 0$ ), поэтому **с повышением температуры растворимость уменьшается.**

Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ.

Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов, русский врач-физиолог **Иван Михайлович Сеченов (1829—1905)** установил следующую закономерность (**закон Сеченова**): *растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов.*



$$\lg \frac{X_0}{X} = KC \quad (11)$$

где  $X$  и  $X_0$  – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита;  
 $C$  – концентрация электролита, моль/л;  
 $K$  – константа, характерная для данного эл-та<sup>40</sup>



## 6. Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут *смешиваться в любых соотношениях* (неограниченная взаимная растворимость) (вода – этиловый спирт, вода – уксусная кислота);

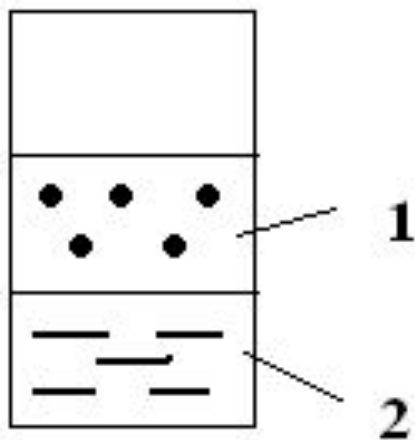
быть *практически нерастворимыми друг в друге* (вода – керосин, вода – ртуть);

либо *обладать ограниченной растворимостью* (вода – анилин, метиловый спирт – гексан и др.)

## Ограниченно растворимые друг в друге жидкости

Рассмотрим на примере системы анилин – вода.

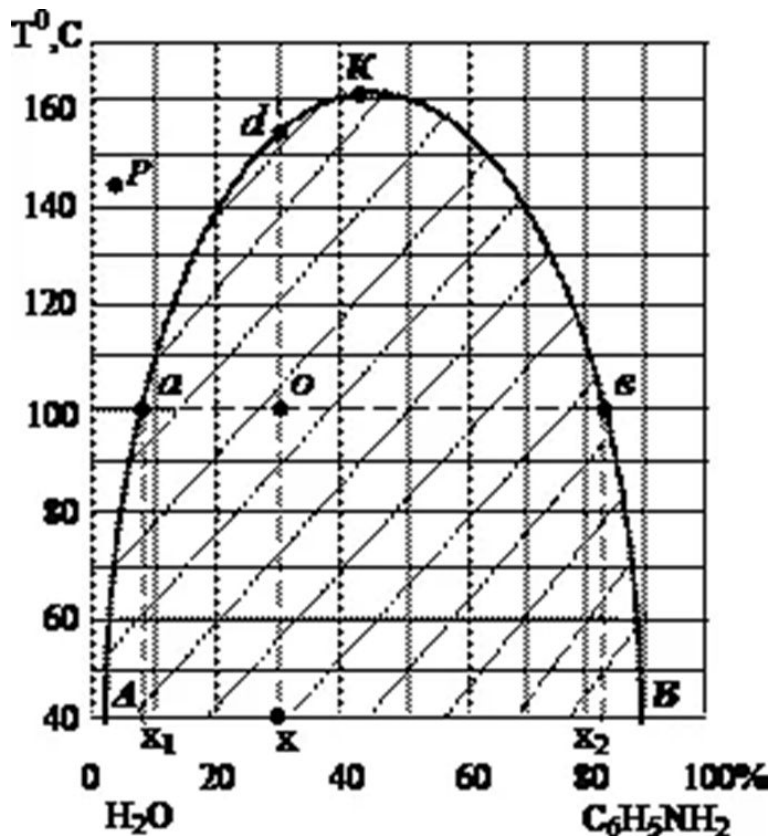
Если смешать воду и анилин, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав



1 – раствор анилина в воде

2 – раствор воды в анилине

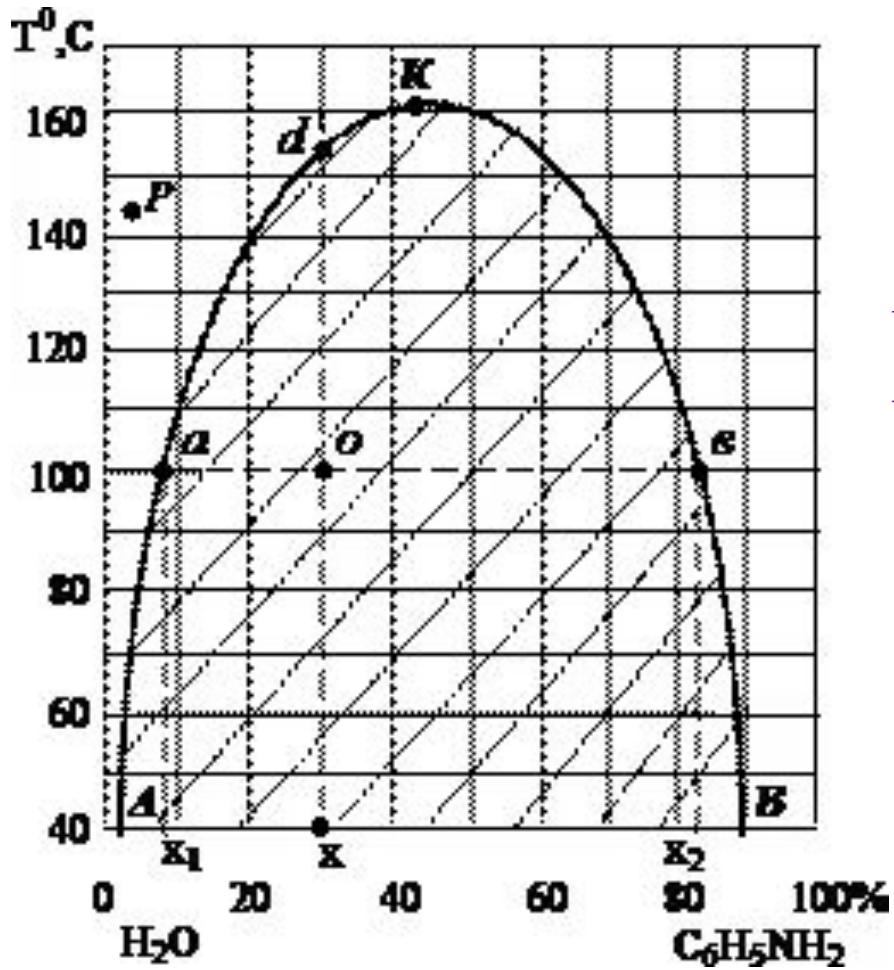
Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью *диаграммы взаимной растворимости*.



Взаимная растворимость жидкостей в этой системе увеличивается с ростом температуры.

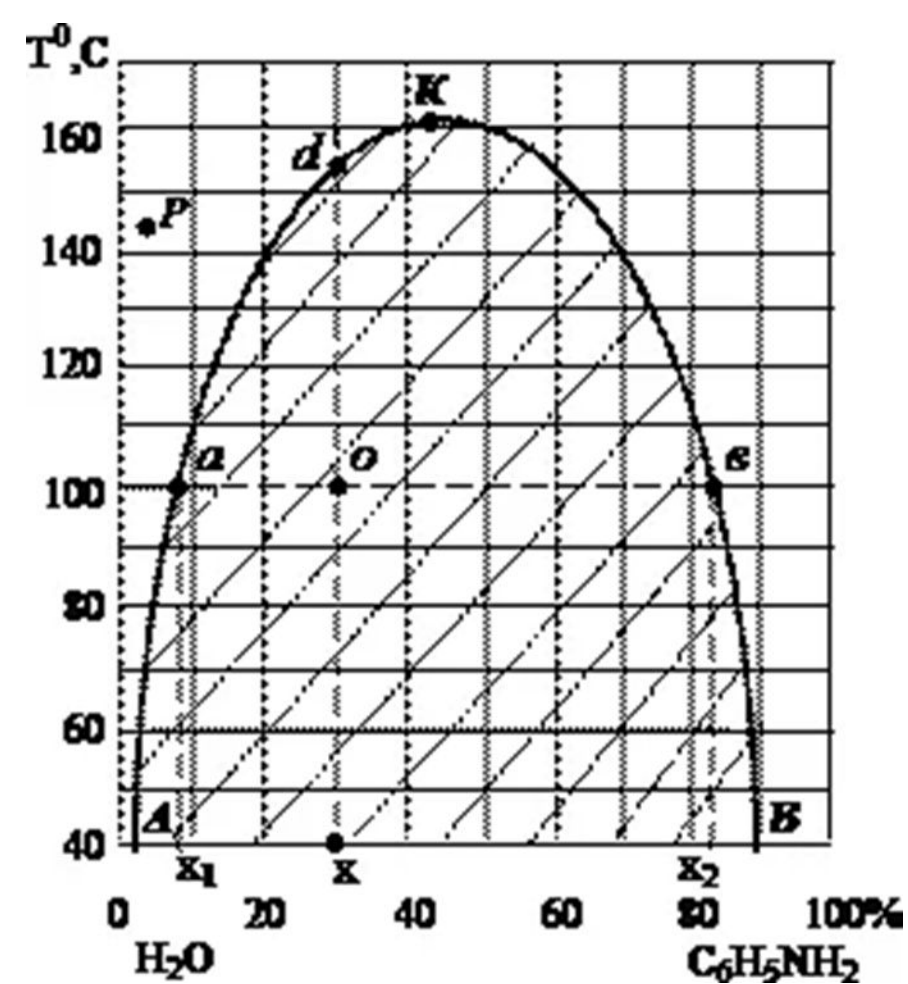
При некоторой температуре, называемой **критической температурой расслоения (т. К)** взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной.

Рис. - Диаграмма растворимости системы анилин – вода



Кривая *AKB* называется *бинодальной кривой растворимости* или *кривой расслоения*,  
 ветвь *AK* отражает растворимость анилина в воде,  
 ветвь *BK* характеризует растворимость воды в анилине в зависимости от температуры.

Бинодальная кривая *AKB* делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой и гетерогенную, находящуюся под кривой расслоения.



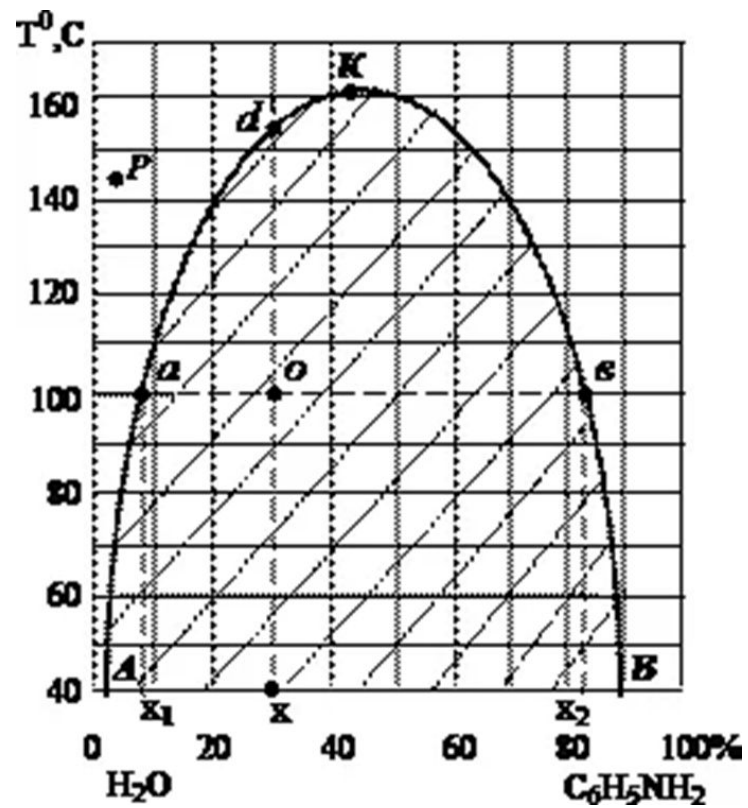
По диаграмме взаимной растворимости можно определить состав исходной смеси и состав двух сопряженных растворов, которые образуются при расслоении системы.

Например, рассмотрим исходную смесь двух жидкостей, которая содержит 70% воды и 3% – анилина (состав  $x$ ).

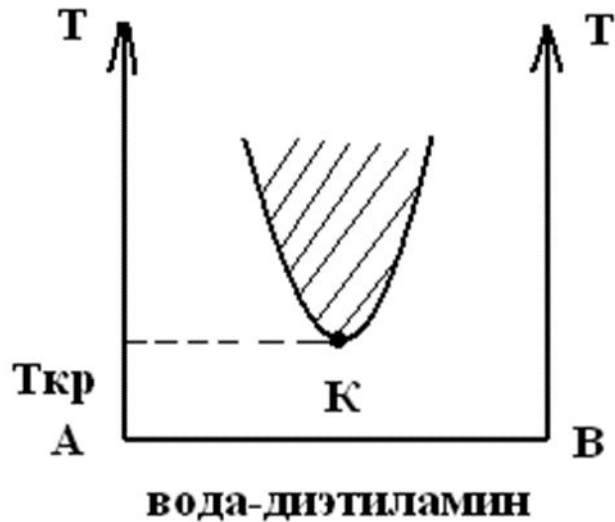
Эта смесь будет расслаиваться при обычных условиях и даже при нагревании системы до 155°C.

При температуре, например 100°C рассматриваемая смесь представляет собой два сопряженных раствора, состав которых определяется точками:

$x_1$  (93%  $H_2O$ , 7%  $C_6H_5NH_2$ ), - раствор анилина в воде  
 $x_2$  (84%  $C_6H_5NH_2$ , 16%  $H_2O$ ) – раствор воды в анилине

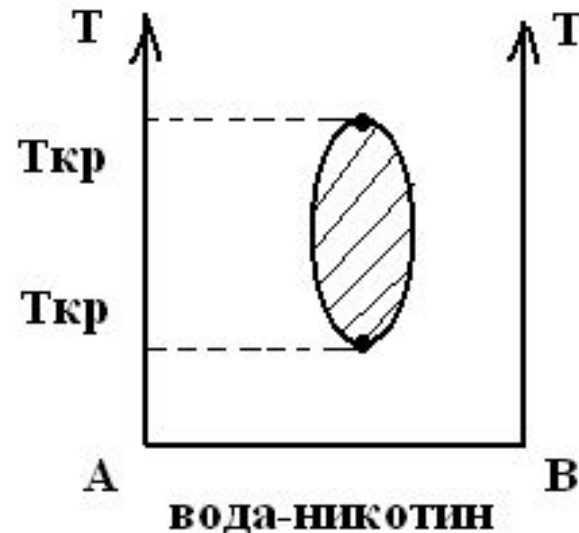


**Точка *K*** разделяет бинодальную кривую на две ветви и называется **верхней критической точкой растворения**, а соответствующая ей температура — **верхней критической температурой растворения**.



Существуют системы с **нижней критической температурой** растворения. Например, система **вода-диэтиламин**.

Есть системы с **двумя критическими температурами** (верхней и нижней), Например, система **вода-никотин**.



## 7. Растворимость твердых веществ в жидкостях

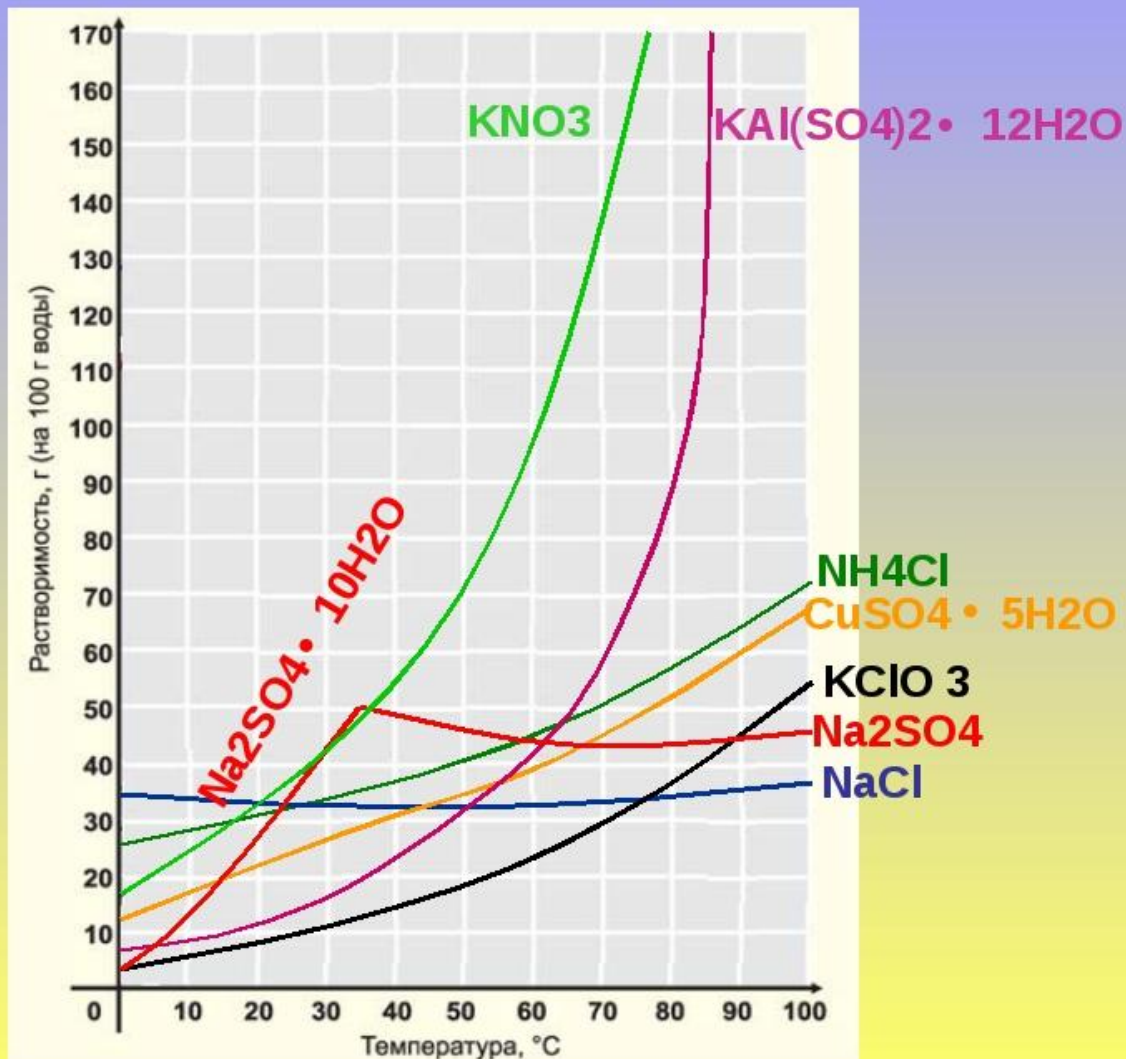
Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных.

**принцип "подобное в подобном"**: полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

Зависимость растворимости  $S$  от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости.



# КРИВЫЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ



Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье).