

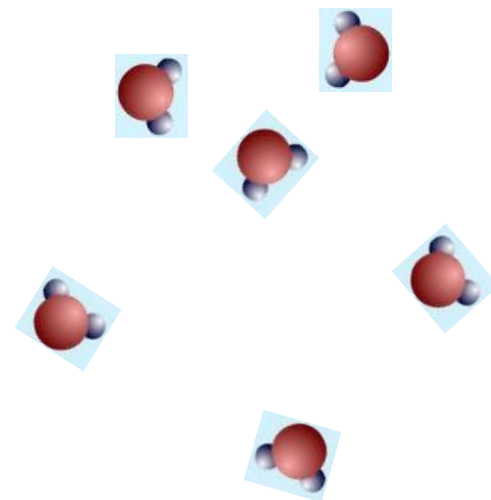
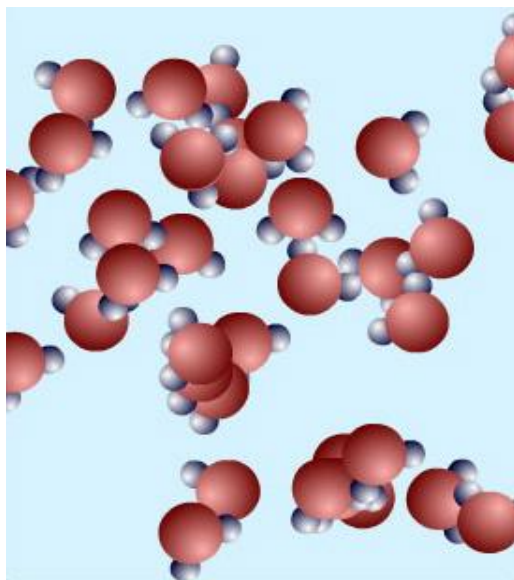
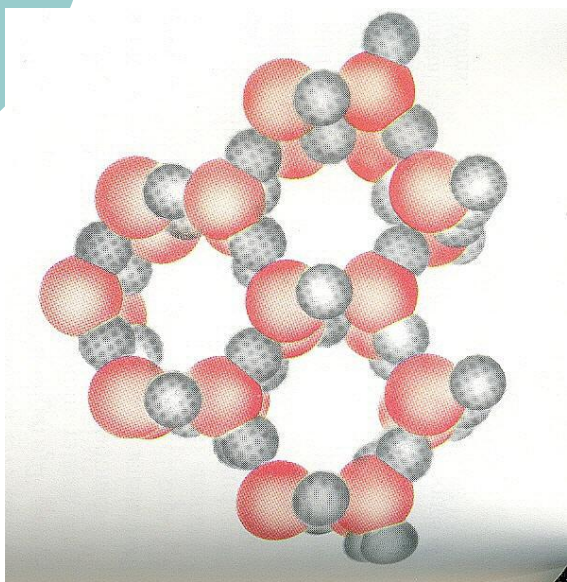
# Тема 8. Жидкие системы

## 8.1. Область жидкого состояния

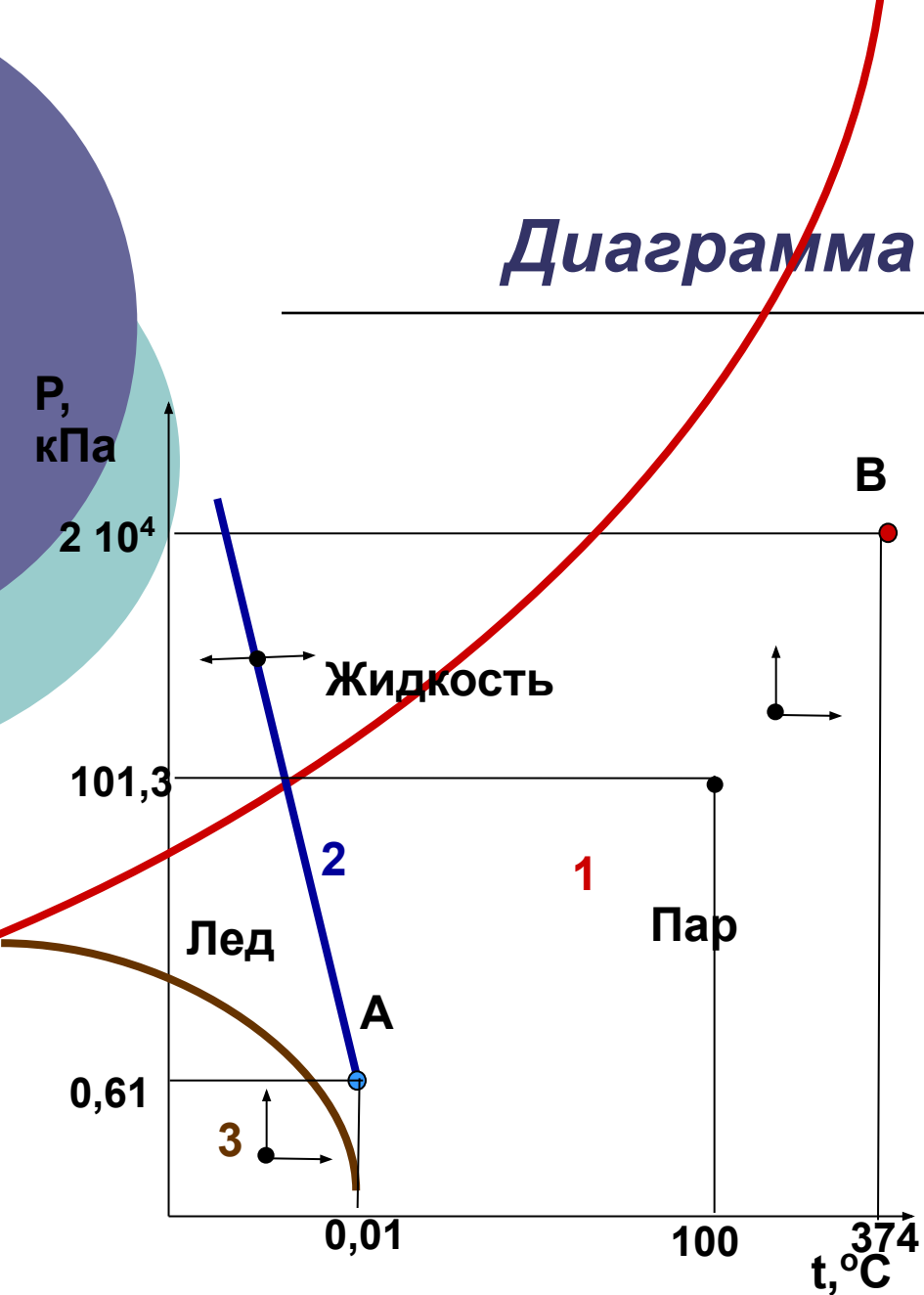
# *В температурной последовательности жидкое состояние - промежуточное между кристаллическим и газообразным*

---

Кристалл  $\xrightarrow{+E}$  Жидкость  $\xrightarrow{+E}$  Газ



# Диаграмма состояния воды



1 - Кривая насыщенного пара (испарения) – равновесие между жидкостью и паром

2 - Кривая кристаллизации (плавления) – равновесие между жидкостью и льдом

3 - Кривая насыщенного пара льда (сублимации) – равновесие между паром и льдом

А – тройная точка (трехфазного равновесия)

В – критическая точка (исчезает граница фаз между жидкостью и газом)

## 8.2. Общие представления о растворах

**Растворы** – это гомогенные (однофазные) системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах, не нарушая их однородности.

### Классификация дисперсных систем

Система	Поперечник частицы, см	Пример
Грубодисперсные системы	$1 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия углерода в воде
Коллоидные растворы	$10^{-5} - 10^{-7}$	Молоко, нефть
Истинные растворы	$10^{-7} - 10^{-8}$	Растворы NaCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

# Классификация растворов (по агрегатному состоянию)



**Раствор** состоит из **растворителя** и **растворенного вещества (веществ)**.

**Растворенное вещество** – компонент раствора, определяющий его химические свойства.

**Если один из компонентов – вода, она всегда считается растворителем.**

# Способы выражения состава растворов

- **Массовая доля** – масса растворенного вещества, отнесенная к массе всего раствора, выражается в долях единицы (1) или в процентах (2)

$$1) \omega = \frac{m_{p.в-ва}}{m_{p-ра}} \quad 2) \omega = \frac{m_{p.в-ва}}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

- **Моляльность** – количество растворенного вещества в 1000 г (1 кг) растворителя, моль/1000г H<sub>2</sub>O

$$C_M = \frac{V_{p.в-ва}}{m_{p-ля}}$$

- **Молярность** – количество растворенного вещества в 1 литре раствора, моль/л

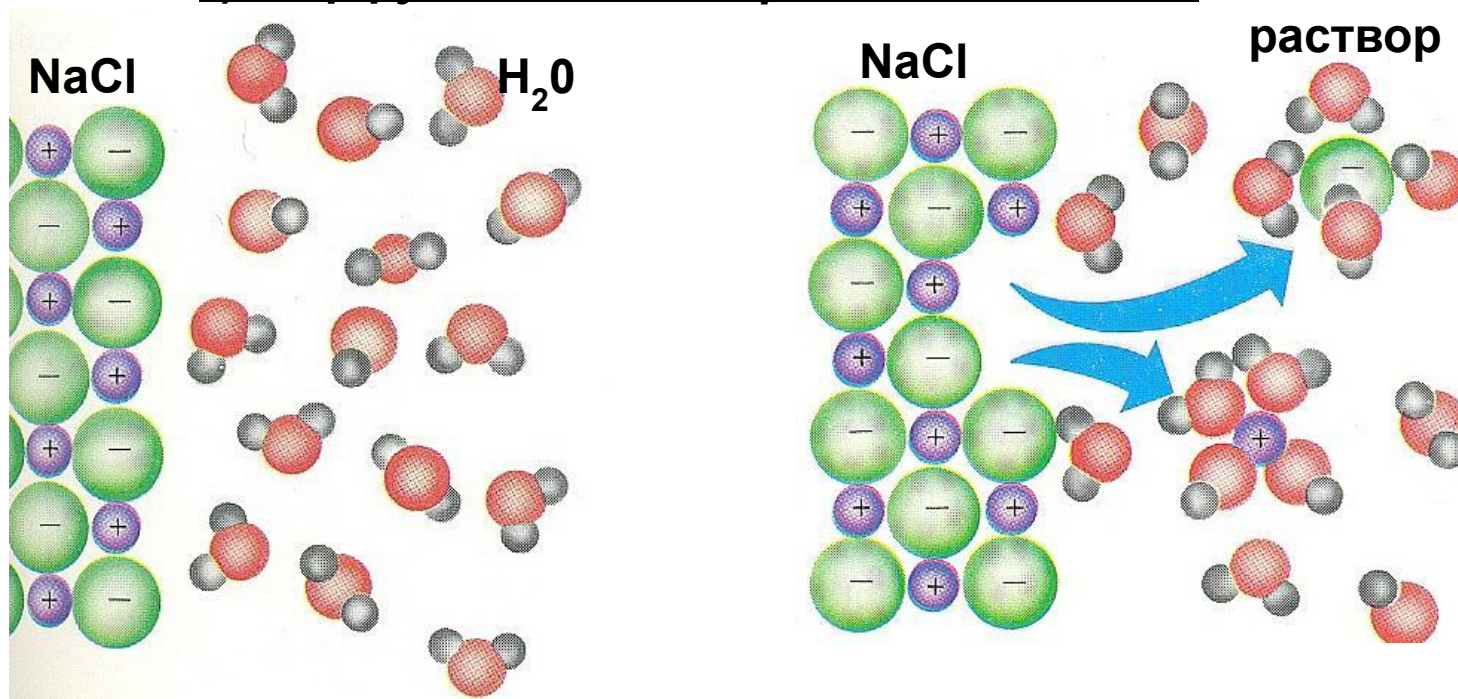
$$C_M = \frac{V_{p.в-ва}}{V_{p-ра}}$$

- **Нормальность** – количество эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора, моль экв/л

$$C_H = \frac{V_{p.в-ва}^{эkv}}{V_{p-ра}}$$

## 8.3. Растворение. Термодинамические факторы процесса

- Процесс растворения связан с **самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого**. Он происходит благодаря **действию сил межмолекулярного взаимодействия**.
- **Основные стадии: 1) сольватация, 2) фазовый переход, 3) диффузия сольватированных частиц**



## Растворение – самопроизвольный процесс: $\Delta G < 0$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

---

- $\Delta H_{р.} = \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{диф}}$
- $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$  независимо от фазового состояния растворяемого вещества. Связана с нейтрализацией зарядов → с понижением энергетического уровня системы;
- $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$  при растворении твердого вещества. Для разрушения кристаллической решетки необходимо затратить энергию.
- $\Delta H_{\text{диф}} > 0$  независимо от фазового состояния растворяемого вещества. Диффундируя, сольватированные частицы должны преодолевать силы межмолекулярного взаимодействия растворителя.
- Если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{диф}}| > |\Delta H_{\text{сольв.}}|$ , процесс растворения – эндотермический.
- Если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{диф}}| < |\Delta H_{\text{сольв.}}|$ , процесс растворения – экзотермический.



Тепловой эффект процесса растворения определяется соотношением  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}|$ ,  $|\Delta H_{\text{диф}}|$  и  $|\Delta H_{\text{сольв}}|$

---

○ **С повышением температуры**

- растворимость твердых веществ в жидкостях повышается, т.к.  $|\Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{диф}}| > |\Delta H_{\text{сольв}}|$  поскольку величина  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  велика (высокая энергия связи в кристаллической решетке).

- растворимость жидкостей в жидкостях как правило понижается, т.к.  $|\Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{диф}}| < |\Delta H_{\text{сольв}}|$ , поскольку, например, у серной кислоты высокая энергия сольватации

- растворимость газов в жидкостях понижается: с повышением температуры кинетическая энергия газа в газовой фазе увеличивается значительно сильнее, чем кинетическая энергия газа в жидкости. Поэтому молекулам газа с повышением температуры гораздо легче покинуть жидкость, чем перейти из газового состояние в жидкое.

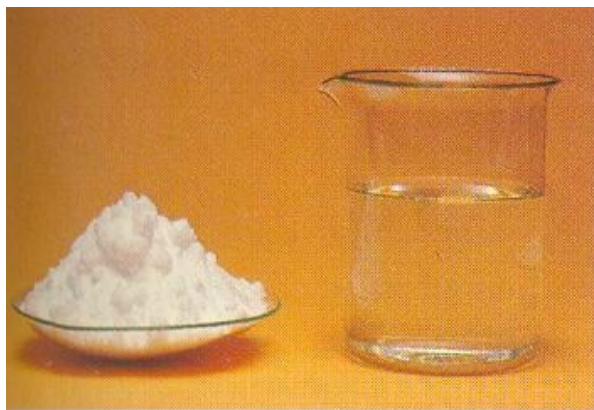
## ○ **Изменение энтропии:**

---

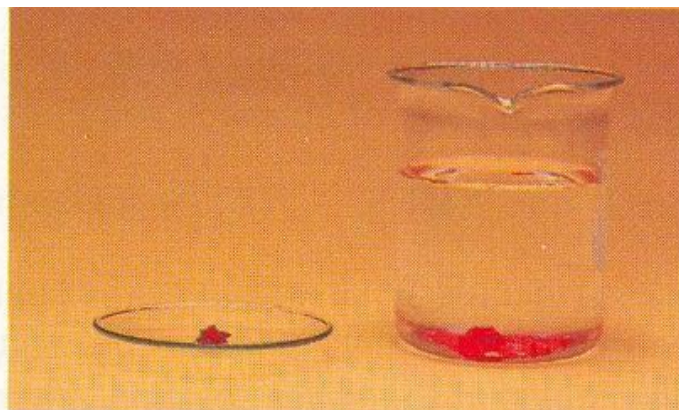
- $\Delta S_r = \Delta S_{\text{сольв}} + \Delta S_{\text{ф.п}} + \Delta S_{\text{диф}}$
- $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$  всегда, т.к. связана с упорядочиванием зарядов
- $\Delta S_{\text{ф.п}} < 0$  для газов,
- $\Delta S_{\text{ф.п}} < 0$  или  $\Delta S_{\text{ф.п}} > 0$  для жидкостей,
- $\Delta S_{\text{ф.п}} > 0$  для твердых веществ
- $\Delta S_{\text{диф}} > 0$

○ ***Процесс растворения определяется:***

- природой растворителя и растворенного вещества;
  - агрегатным состоянием растворяемого вещества;
- 
- температурой.



**$\text{LiClO}_3$**



**$\text{HgS}$**

## 8.4. Растворимость

---

- Растворенное вещество + растворитель = раствор,  $\Delta G < 0$  **раствор ненасыщенный**
- Растворенное вещество + растворитель = раствор,  $\Delta G = 0$  **раствор ненасыщенный**
- Растворенное вещество + растворитель = раствор,  $\Delta G > 0$  **раствор пересыщенный**
  
- Концентрация растворенного вещества в насыщенном растворе называется его **растворимостью.**

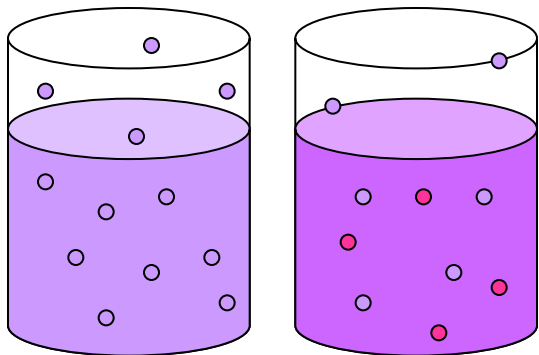
## 8.5. Общие свойства растворов

---

- **Идеальным** называется гипотетический **раствор**, образованный веществами, имеющими строго одинаковые размеры частиц и строго одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия.

# Закон Рауля (1888 г)

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



$C_s, p_s$

$0,5C_s, 0,5p_s$

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{v_1}{v_0 + v_1} = C_\mu$$

$p_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

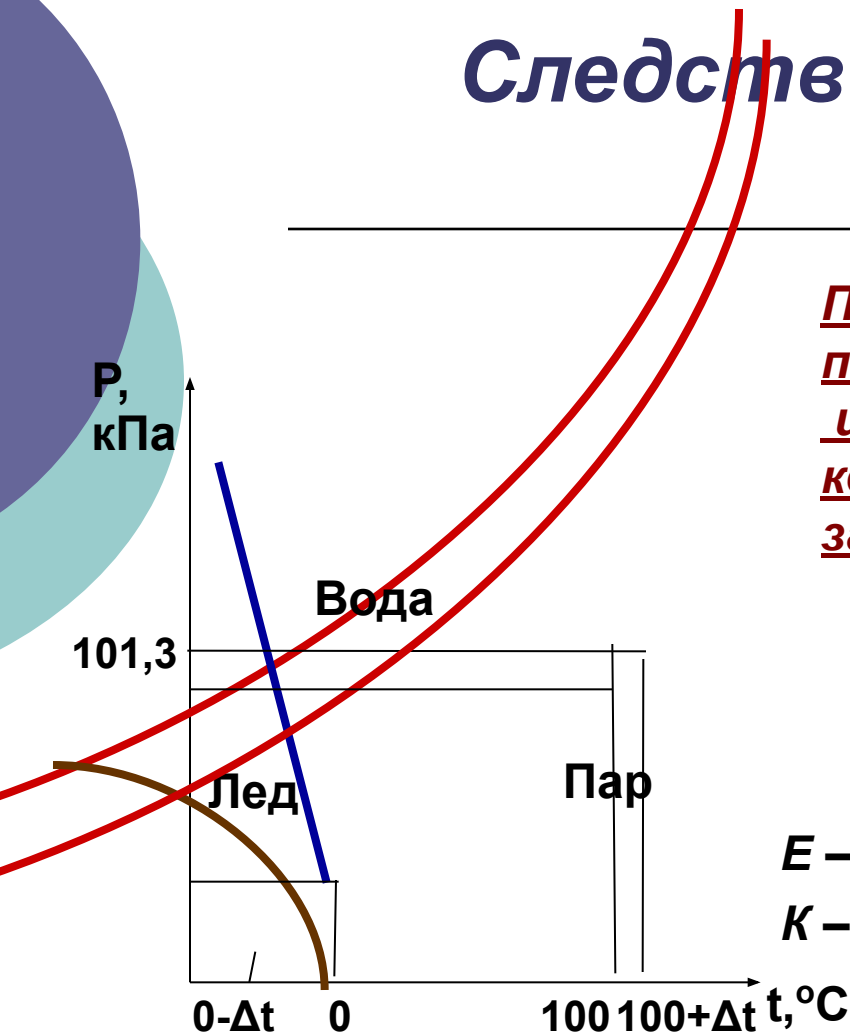
$p$  – давление насыщенного пара над раствором

$v_1$  – количество молей растворенного вещества

$v_0$  – количество молей растворителя

$C_\mu$  – мольная доля раствора

# Следствия из закона Рауля



Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации идеального раствора пропорционально количеству растворенного вещества и не зависит от его природы

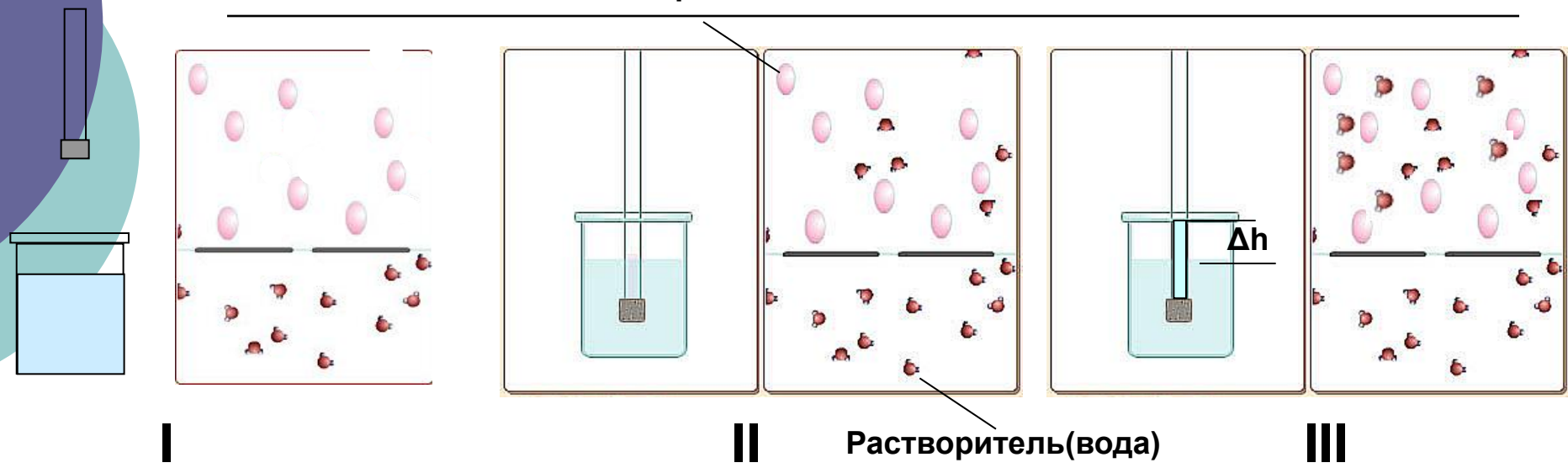
$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_{\mu}$$

$$\Delta t_{\text{кр}} = K C_{\mu}$$

$E$  – эбуллиоскопическая константа,  $E_{\text{воды}} = 0,52$

$K$  – криоскопическая константа,  $K_{\text{воды}} = 1,86$

# ОСМОС.



Явление, связанное со способностью проходить через мембрану, в частности, только молекул растворителя, называется **ОСМОСОМ**

**Осмотическое давление** – это внутреннее давление растворенного вещества, численно равное тому внешнему давлению, которое нужно приложить, чтобы прекратить осмос; оно зависит от температуры и концентрации.





1852-1911

# Закон Вант-Гоффа (1887 г)

Осмотическое давление раствора численно равно тому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, будучи переведенным в газообразное состояние в том же объеме и при той же температуре.

$$\pi = \frac{\nu RT}{V}$$

○

$\pi$  – осмотическое давление

$\nu$  - количество растворенного вещества

$R$  – универсальная газовая постоянная

$T$  - температура раствора

$V$  – объем раствора