

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

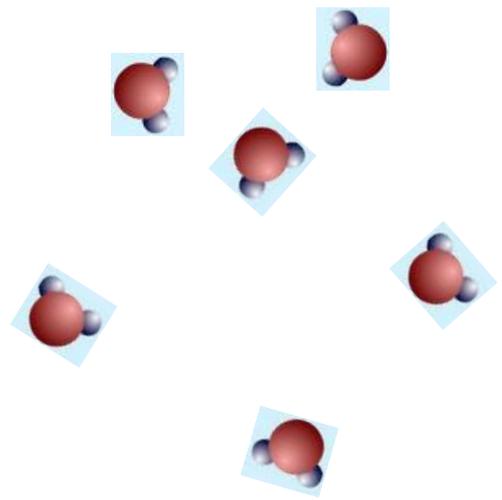
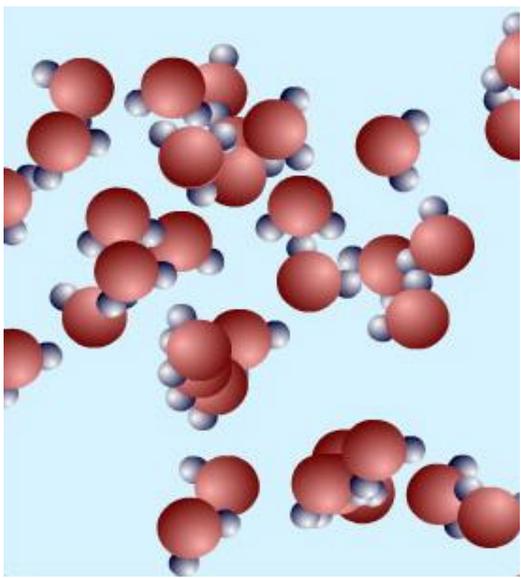
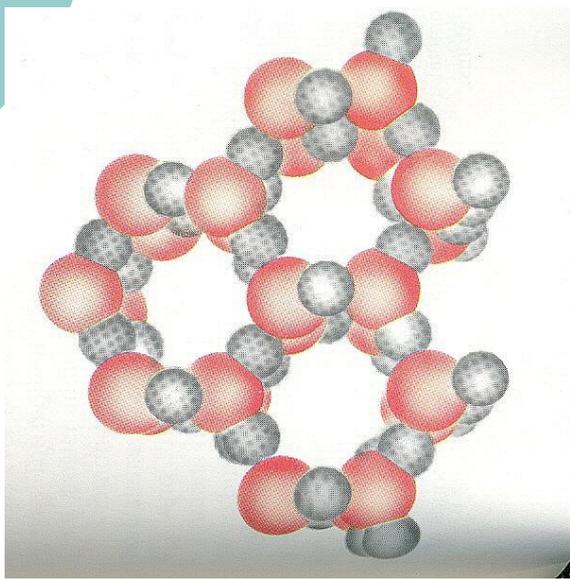
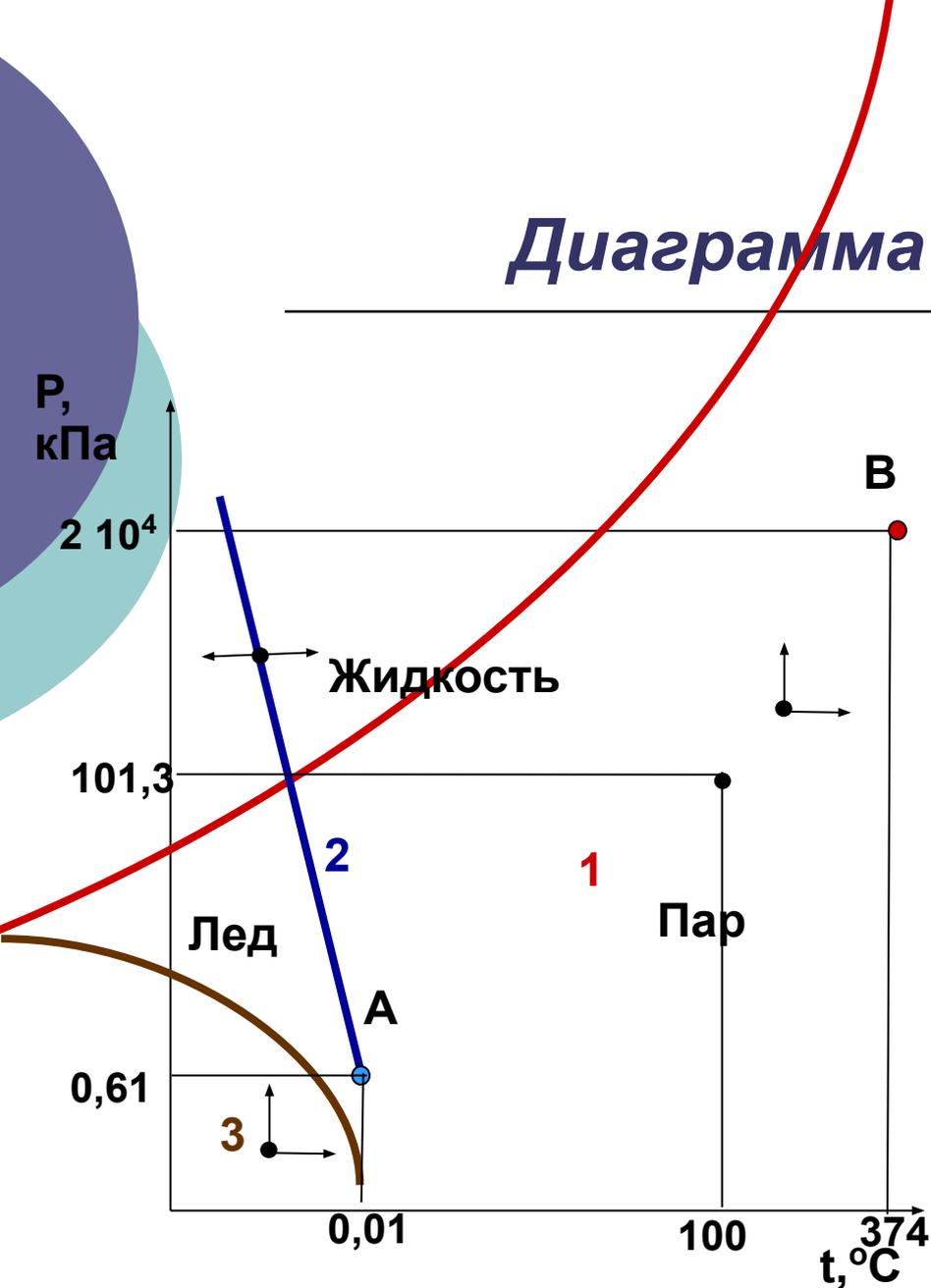


Диаграмма состояния воды



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 ₂ SO ₄

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 Н₂О

$$C_M = \frac{V_{p.в-ва}}{m_{p-ля}}$$

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

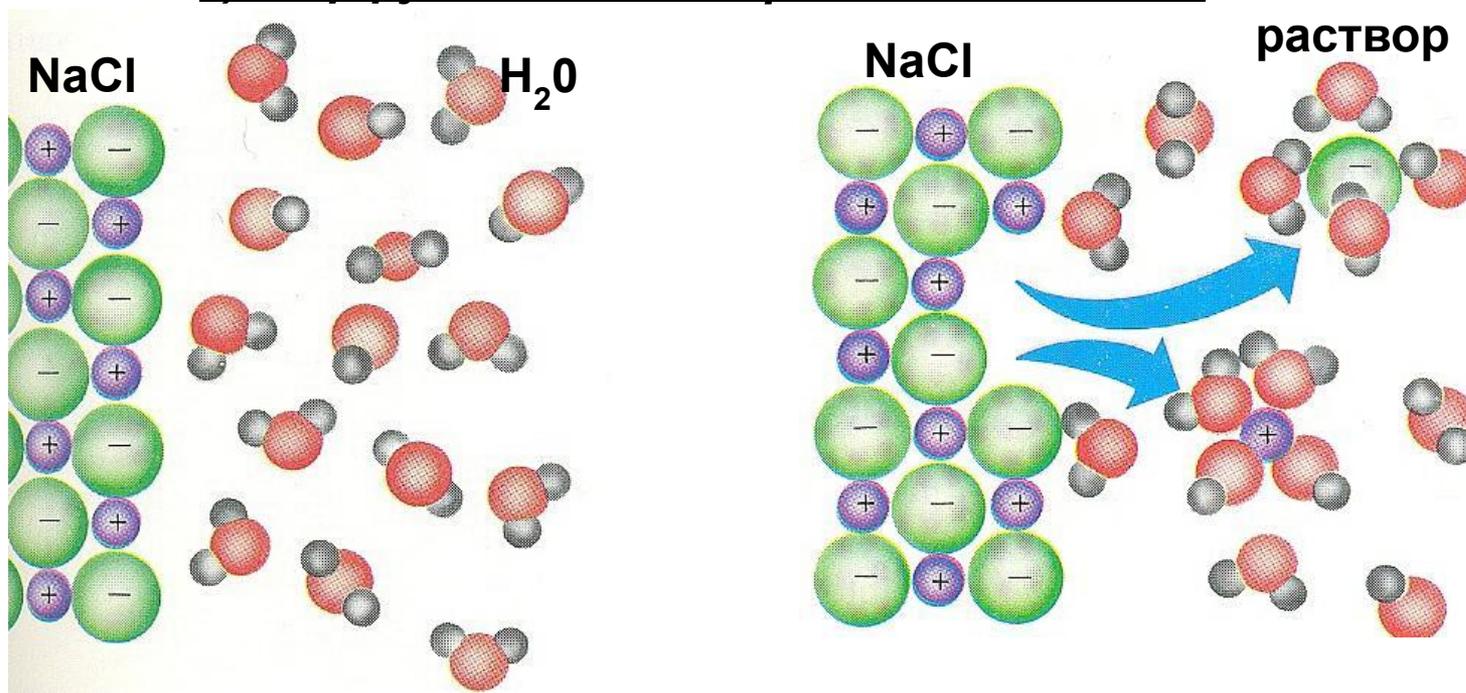
$$C_M = \frac{V_{p.в-ва}}{V_{p-ра}}$$

- **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

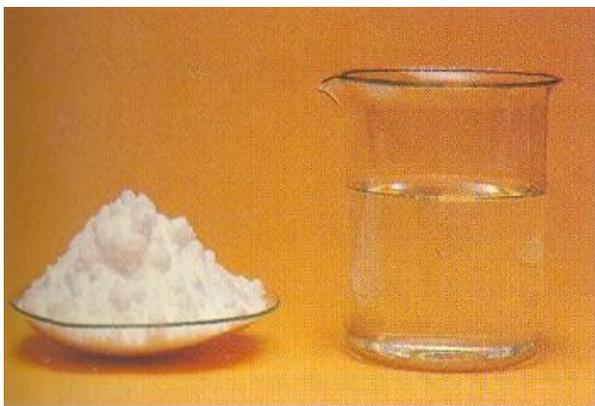
- растворимость газов в жидкостях понижается: с повышением температуры кинетическая энергия газа в газовой фазе увеличивается значительно сильнее, чем кинетическая энергия газа в жидкости. Поэтому молекулам газа с повышением температуры гораздо легче покинуть жидкость, чем перейти из газового состояние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

○ **Изменение энтропии:**

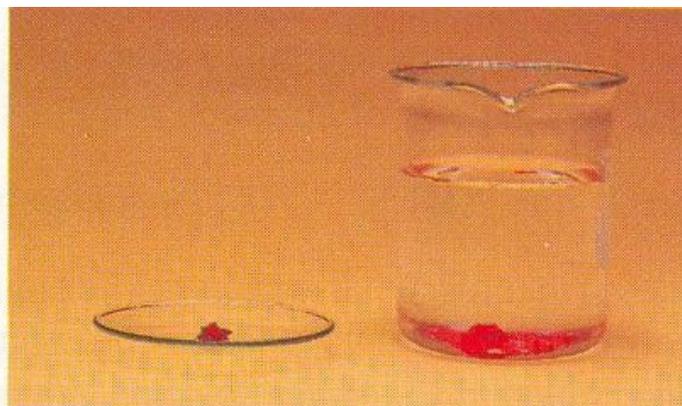
- $\Delta S_r = \Delta S_{\text{сольв}} + \Delta S_{\text{ф.п}} + \Delta S_{\text{диф}}$
- $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$ всегда, т.к. связана с упорядочиванием зарядов
- $\Delta S_{\text{ф.п}} < 0$ для газов,
- $\Delta S_{\text{ф.п}} < 0$ или $\Delta S_{\text{ф.п}} > 0$ для жидкостей,
- $\Delta S_{\text{ф.п}}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

○ ***Процесс растворения определяется:***

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



LiClO_3



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**

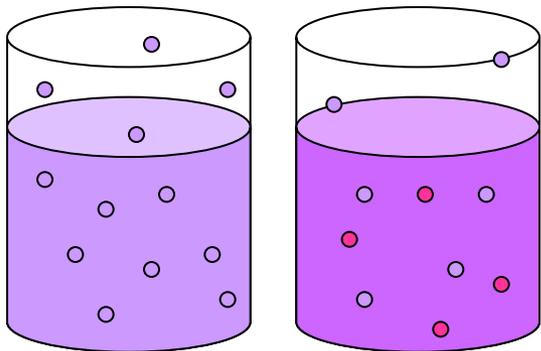
- Концентрация растворенного вещества в насыщенном растворе называется его **растворимостью.**

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;

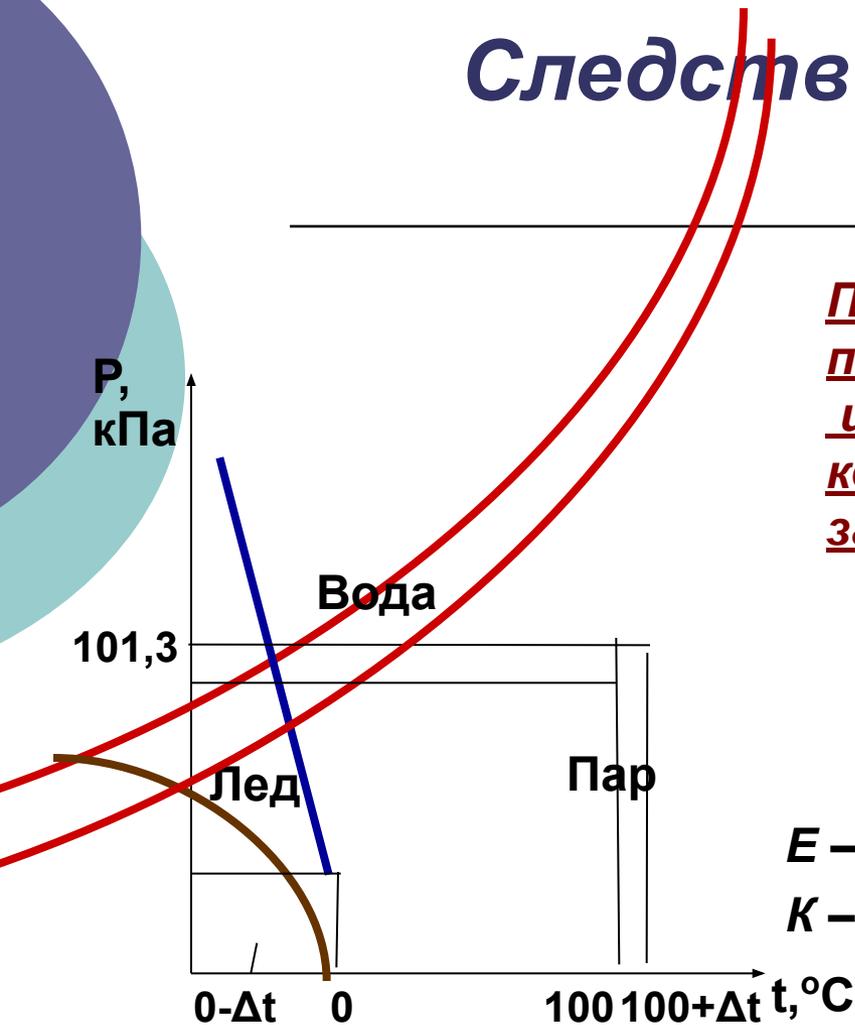
p – давление насыщенного пара над раствором

v_1 – количество молей растворенного вещества

v_0 – количество молей растворителя

C_μ – 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

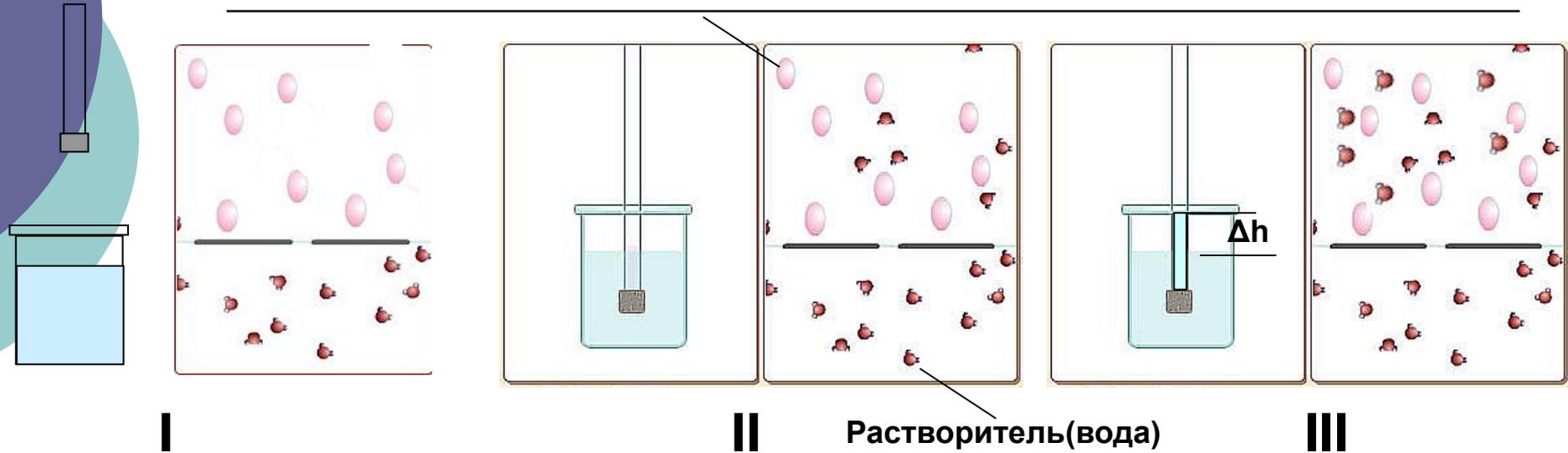
$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_{\mu}$$

$$\Delta t_{\text{кр}} = K C_{\mu}$$

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

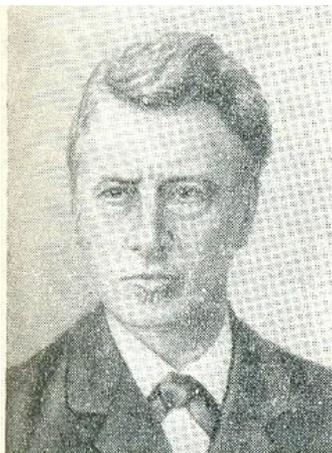
K – криоскопическая константа, $K_{\text{воды}} = 1,86$

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.

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

○

π – осмотическое давление

ν - количество растворенного вещества

R – универсальная газовая постоянная

T - температура раствора

V – объем раствора