Глава 3

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ (термодинамика многокомпонентных систем)

3.1. Общая характеристика растворов

- **Растворы** – это **гомогенные** системы, состоящие из двух или более компонентов, состав которых может непрерывно изменяться в пределах взаимной растворимости компонентов.

- Истинные или молекулярные (ионные) растворы образуются самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса системы.
- Это термодинамически устойчивые системы (в отличие от неустойчивых лиофобных коллоидных растворов).

- В объёме раствора все термодинамические параметры постоянны, на границе двух растворов (гомогенных систем) имеется граница раздела, на которой параметры изменяются скачком.

- Систему, состоящую из нескольких таких гомогенных фаз (например, из двух несмешивающихся жидкостей), называют **гетерогенной**.
- В этом случае каждую гомогенную часть системы называют **фазой**.

Растворы – однородные смеси молекул, атомов или ионов, между компонентами которых возможны химические и физические взаимодействия:

- **сольватация** – взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества.
- **ассоциация** – взаимодействие одинаковых молекул (растворителя или растворённого вещества).

- Один из компонентов раствора называют **растворителем** (обозначают индексом 1), а другие компоненты - **растворёнными веществами,** их обозначают индексами 2,3 и т.д.
- Если раствор образован двумя жидкостями, то растворителем считают ту, которой в смеси больше, то же относится и к газовым смесям.

- Если же раствор получен растворением в жидкости твёрдого вещества или газа, то растворителем всегда является жидкость.

Концентрации

- Относительное содержание компонентов в растворе называют **концентрацией.**
- Существуют следующие способы выражения концентрации:

- **Молярная (мольная) доля** - x_i - это отношение n_i - числа моль i-го компонента к общему числу моль веществ в растворе .
- Например, для растворителя (первого компонента) мольная доля равна:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots} = \frac{n_1}{\sum n_i}$$

Молярная концентрация

- Молярная концентрация C_i равна числу моль i-го вещества, растворенного в 1 литре раствора.
- Для растворенного вещества (второго компонента) молярная концентрация выражается:

$$C_2 = \frac{n_2}{V}$$

$$V - \text{объем раствора в дм}^3$$

Моляльная концентрация (моляльность раствора)

- **моляльность раствора** - m_i – число моль i- го вещества, растворенного в 1 кг (1000 г) растворителя.
- В случае разбавленных **водных** растворов $C_i \approx m_i$.

$$m_i = \frac{n_i}{m} 1000$$

$$m - масса\ растворителя\ в\ граммах.$$

Массовые и объёмные доли (проценты):

- **Массовый процент** компонента (w_i) – число граммов компонента в 100 г раствора.
- Объемный процент компонента (ϕ_i) – объем компонента в 100 $см^3$ раствора.

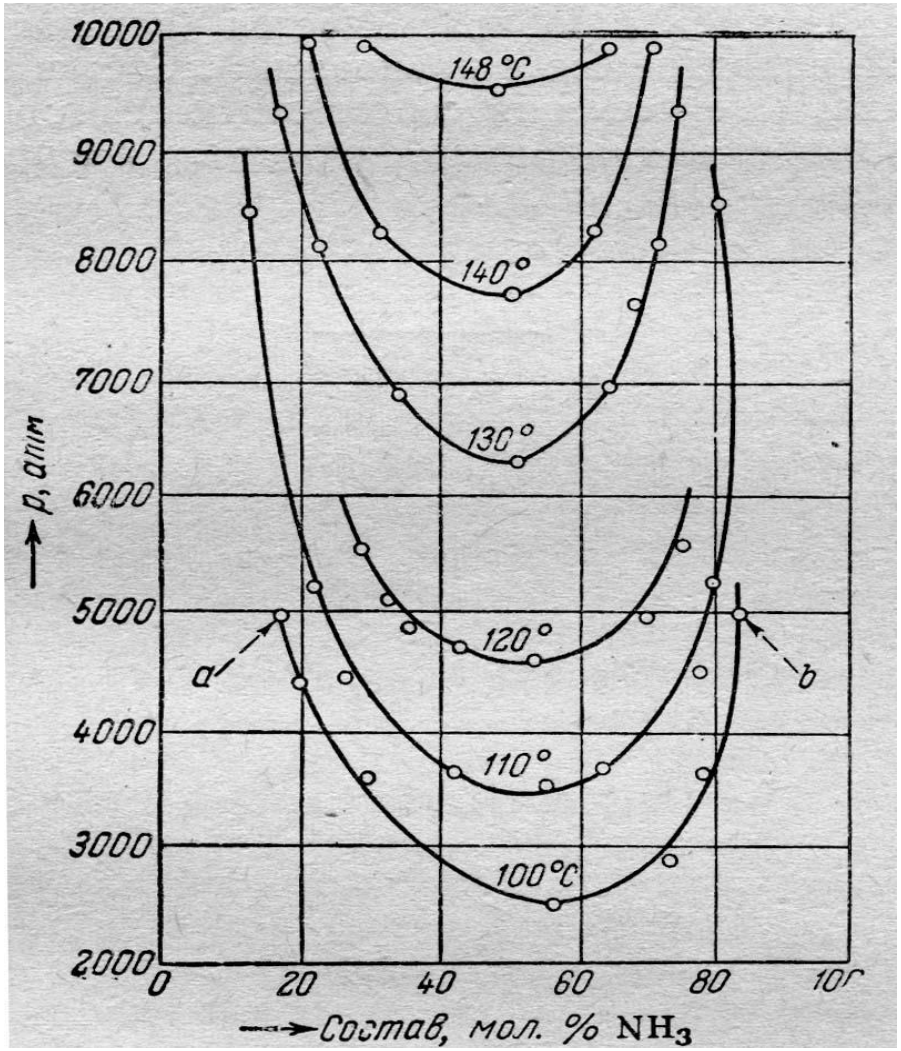
Растворы бывают твердые, жидкие и газообразные.

- Считается, что газы всегда смешиваются неограниченно, поэтому газообразные растворы чаще называют «газовые смеси».
- Однако при высоких давлениях (сотни атмосфер) газы могут расслаиваться, например, при таких условиях аммиак не смешивается с азотом и водородом.

Ограниченная взаимная растворимость аммиака и азота

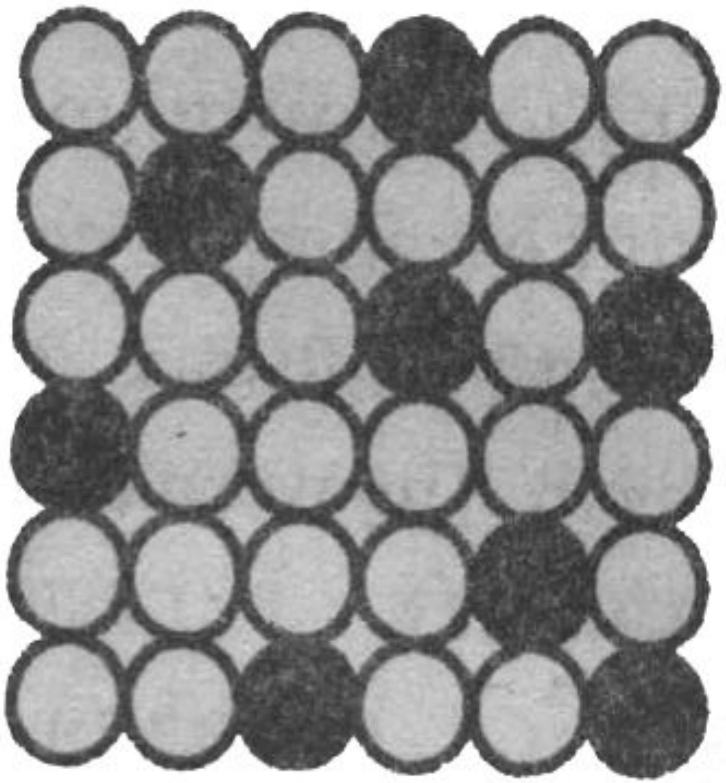
Кричевский И.Р.,
Большаков П.Е.,
Циклис Д.О.

Гелий-аммиак,
гелий-этанол,
аммиак-метан
и т.д.

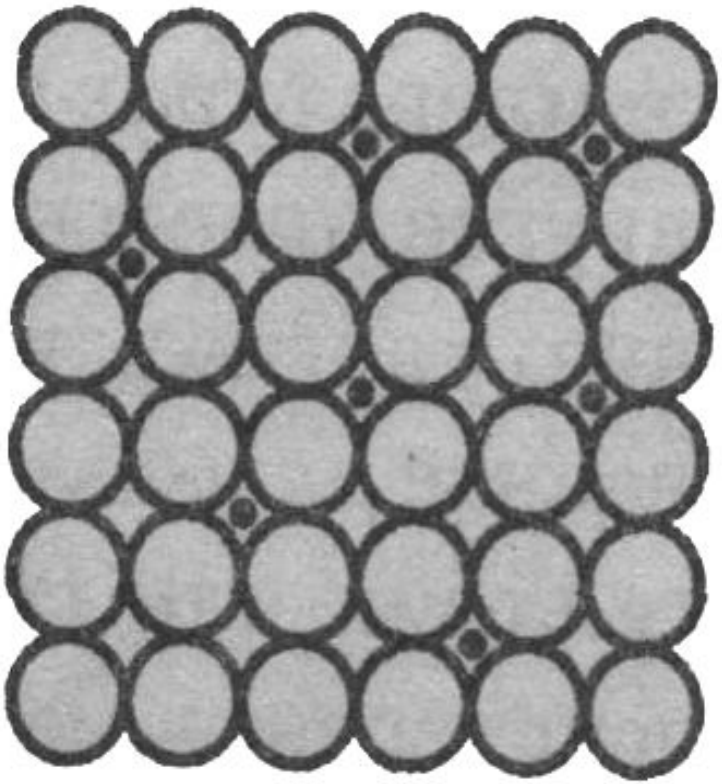


Твердые растворы

- Твердые растворы замещения (с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов).
- Твердые растворы внедрения
- Твердые растворы вычитания.

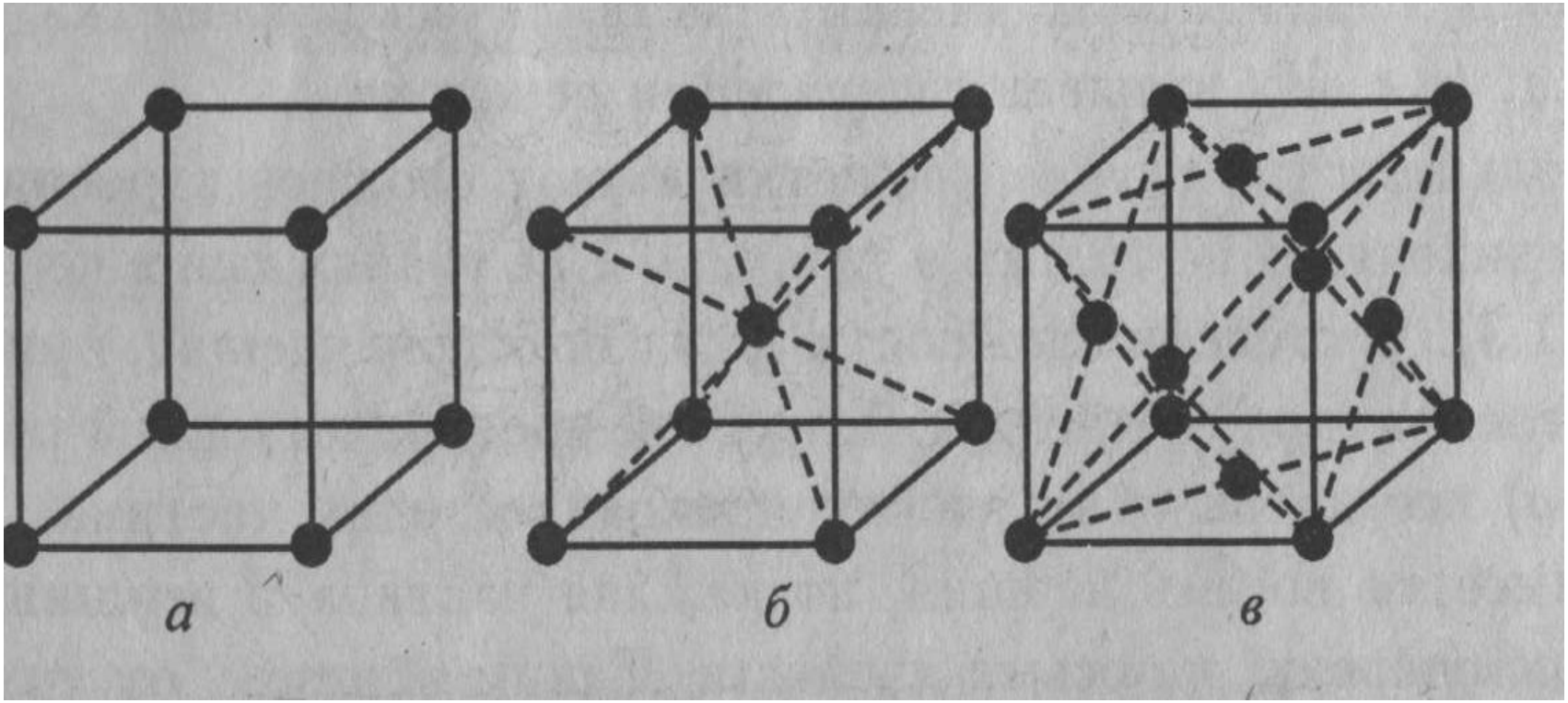


Ag – Au,
Au – Cu,
Pt - Au



Fe – C,
Fe – F_3C
Pd - H

ТИПЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЁТОК



А – кубическая (простая); б – объёмно-центрированная кубическая (ОЦК); в – гранецентрированная кубическая

Исторический экскурс в теорию растворов

- История развития теории растворов – история «борьбы» **физической** и **химической теорий растворов**.
- Представители физической теории (Аррениус, Освальд и т.д.) считали, что растворы – это результат диффузии молекул растворенного вещества в объём растворителя.

- Представители же химической теории (Менделеев, Алексеев и т. д.) предполагали, что между компонентами раствора происходит химическое взаимодействие с образованием малоустойчивых соединений.

- Почётный член АН СССР (1932), одновременно и независимо от В. А. Кистяковского предложивший представление о сольватации ионов и положивший начало объединению физической и химической теории растворов.

3.3. Термодинамика образования растворов

- Образование раствора из компонентов — процесс самопроизвольный, и при постоянстве P и T $\Delta_{см}G < 0$.
- Т.е. термодинамическим условием образования раствора является убыль энергии Гиббса.

- Процесс растворения будет протекать самопроизвольно до тех пор, пока в системе не установится равновесие:

  компонент (т,ж,г) ⇔ раствор

- С точки зрения термодинамики раствор называется **насыщенным**, когда химический потенциал чистого растворяемого вещества (т., ж. или г.) равен химическому потенциалу этого вещества в растворе.

- Рассмотрим жидкий раствор, состоящий из растворителя А и растворенного вещества В. Пусть энергия Гиббса 1 моль чистого компонента А равна G_1, а 1 моль чистого компонента В равна G_2.

- Если раствор образуется из n_1 моль А и n_2 моль В, то общая энергия Гиббса системы до смешения равна:
  - $G_I = n_1 G_1 + n_2 G_2$,

- Отнесем энергию Гиббса системы к одному молю раствора:

$$G_{I,m} = \frac{n_1 G_1 + n_2 G_2}{n_1 + n_2} = G_1 x_1 + G_2 x_2$$

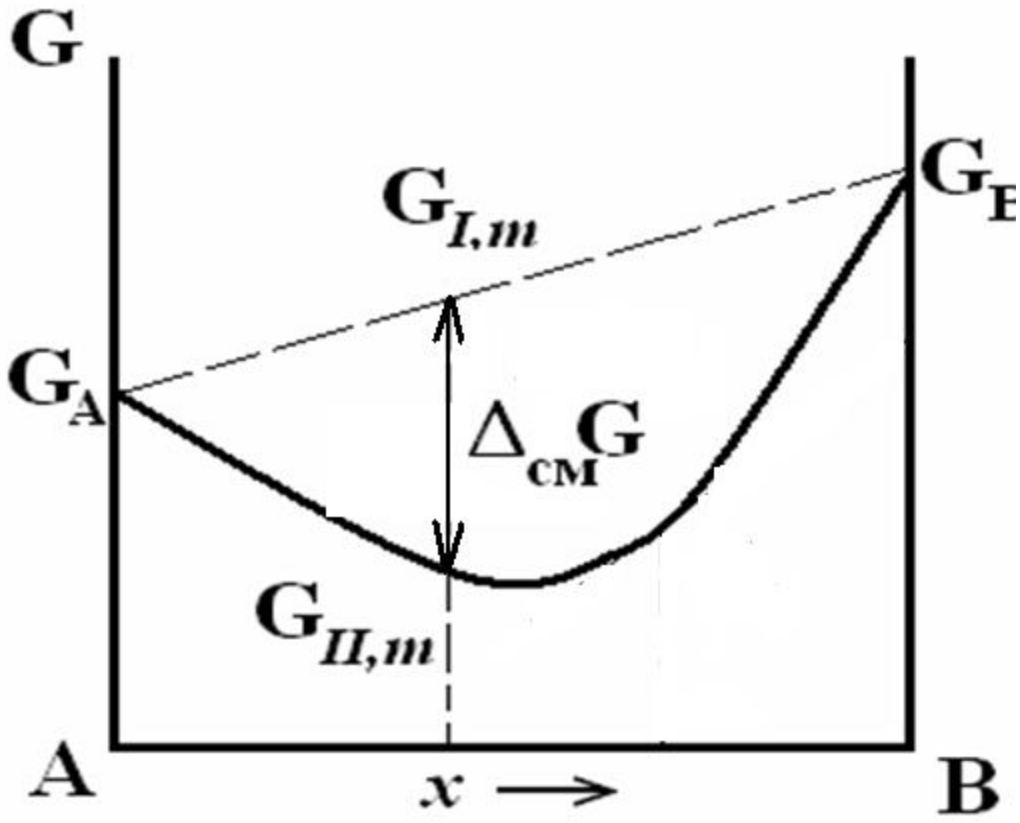
где x_1 и x_2 — молярные доли.

- **Под молем раствора понимают такое количество раствора, в котором число молей каждого компонента равно его молярной доле.**

- Если компоненты А и В смешать, то полученный раствор будет иметь иное значение энергии Гиббса ($G_{\text{II,m}}$), зависящее от его состава.

- Изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля бинарного раствора равно:
- $\Delta_{см} G = G_{II,m} - G_{I,m} =$
- $= G_{II,m} - (G_1 x_1 + G_2 x_2).$

Изменение энергии Гиббса при образовании раствора



С изменением состава раствора $\Delta G_{см}$ изменяется, но во всех случаях оно меньше нуля ($\Delta G_{см} < 0$).

Рассмотрим один из способов термодинамического описания процесса растворения

Уменьшение энергии Гиббса в процессе образования раствора делят на **энтальпийный** и **энтропийный вклады:**

- $\Delta_{см}G = \Delta_{см}H - T\Delta_{см}S$

- А сам процесс растворения представляют как сумму двух этапов:
- 1. Фазовый переход (плавление или конденсация);
- 2. Сольватация образующихся частиц (ионов, молекул, атомов) растворенного вещества молекулами растворителя.

- Для каждого из этих этапов вычисляют изменение энтальпии и энтропии:
  - $\Delta_{ФП}H$ и $\Delta_{ФП}S$
  - $\Delta_{с}H$ и $\Delta_{с}S$

1. ТД описание процесса растворения твёрдого (кристаллического) вещества в жидкости

- Этапы растворения:
- 1. разрушение кристаллической решетки - плавление;
- 2. сольватация образующихся частиц молекулами растворителя.

- Изменение энтальпии (тепловой эффект) при растворении кристаллических тел можно представить как:
  - $\Delta_{см}H = \Delta_{кр.р}H + \Delta_{с}H$
  - $\Delta_{кр.р}H > 0, \Delta_{с}H < 0.$
- Суммарный тепловой эффект процесса зависит от их соотношения.

- 1. Если по абсолютной величине (по модулю)
  - $\Delta_{кр.р}H > \Delta_{с}H.$
- то при растворении энергия (в форме теплоты) поглощается $\Delta_{см}H > 0.$
- 2. Если по абсолютной величине (по модулю)
  - $\Delta_{кр.р}H < \Delta_{с}H.$
- то при растворении энергия (в форме теплоты) выделяется $\Delta_{см}H < 0.$

- Изменение энтропии при растворении кристаллических тел также представляют слагаемыми:
  - $\Delta_{см}S = \Delta_{кр.р}S + \Delta_{с}S$
  - $\Delta_{кр.р}S > 0, \Delta_{с}S < 0.$
- Суммарное $\Delta_{см}S$ процесса зависит от их соотношения.

2. ТД описание процесса растворения газа в жидкости

- Растворение газов в жидкостях представляют состоящим:
- 1. фазового перехода – конденсации;
- 2. сольватации молекул растворённых веществ молекулами растворителя.

- Тепловой эффект растворения $\Delta_{см}H$:
  - $\Delta_{см}H = \Delta_{кр.р}H + \Delta_{сольв}H$
  - $\Delta_{конд}H < 0$, $\Delta_{сольв}H < 0$.
- всегда: $\Delta_{см}H < 0$.
- По этой причине растворимость газов в жидкостях с повышением температуры снижается.

3. ТД описание процесса растворения двух жидкостей

- В этом случае фазового перехода нет, но при вычислении $\Delta_{см}H$ и $\Delta_{см}S$ следует учитывать все межмолекулярные взаимодействия А-А, В-В, А-В (см. идеальные и реальные растворы).