

Тема 1.7. Растворы (часть 1)

Понятие растворов

Растворами называют гомогенные системы из двух или нескольких веществ, состав которых может изменяться в довольно широких пределах.

Это физико-химические системы, занимающие по свойствам **промежуточное положение** между механическими смесями (физическими системами) и химическими соединениями.

Особенности растворов

- В растворах **сохраняются химические свойства первоначально взятых веществ** (как в механических смесях)
- Растворы **не обладают постоянным составом** (как механические смеси)
- Растворы – **гомогенные системы** (механические смеси гетерогенны)
- Растворение **сопровождается тепловыми эффектами** (как при химическом взаимодействии)

Классификация растворов

По *агрегатному состоянию* растворы делят на:

- 1) растворы газов в газах (газовые смеси);
- 2) жидкие растворы;
- 3) твердые растворы.

Далее будут рассматриваться только *жидкие растворы*, которые подразделяются на:

- 1) растворы твердых тел в жидкостях;
- 2) растворы жидкостей в жидкостях;
- 3) растворы газов в жидкостях.

Дисперсные системы

Растворы являются частным случаем дисперсных систем.

Дисперсными называют системы, состоящие из вещества, раздробленного до частиц большей или меньшей величины и распределенного в другом веществе.

Измельченное (раздробленное) вещество называют **дисперсной фазой**.

Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, называют **дисперсионной средой**.

Классификация систем по дисперсности частиц

Тип	Размер частиц, см	Устойчивость	Примеры
Грубодисперсные	$10^{-5} - 10^{-3}$	Неустойчивы и со временем дисперсная фаза отделяется от дисперсионной среды	Суспензии, эмульсии, пены
Коллоиднодисперсные (коллоидные растворы)	$10^{-7} - 10^{-5}$	Не оседают под действием сил тяжести	Гидрозоли, аэрозоли
Молекулярнодисперсные и ионнодисперсные системы (истинные растворы)	10^{-8} Равны размерам молекул	Устойчивы	Растворы сахара, спирта, электролитов и неэлектролитов

Концентрации растворов

При постоянной массе раствора

Массовая доля (масс.%) Масса растворенного вещества, содержащаяся в 100 единицах массы раствора

Молярная доля X_1 Число молей растворенного вещества в 100 молях раствора

При постоянной массе растворителя

Моляльная концентрация C_m (моль/кг) Количество молей растворенного вещества, содержащееся в 1 кг растворителя

При постоянном объеме раствора

Молярная концентрация C_M (моль/л) Количество молей растворенного вещества, содержащееся в 1 литре раствора

Титр раствора T (г/мл) Масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 миллилитре раствора

Растворение твердых тел в жидкостях

Растворение – процесс самопроизвольный, идущий с убылью свободной энергии при соприкосновении растворяемого вещества с растворителем.

Процесс разрушения твердых тел в жидкостях идет в **две стадии**:

- 1) разрушение кристаллической решетки** (активную роль играют молекулы растворителя, которые ослабляют силы связи между частицами и способствуют переходу вещества из твердого состояния в жидкое);
- 2) диффузия растворенного вещества** в объем растворителя (очень медленная стадия, определяет общую скорость процесса).

Скорость процесса растворения

Скорость растворения изменяется во времени – **уменьшается по мере увеличения концентрации** раствора.

Скорость **можно увеличить**:

- путем измельчения вещества (возрастает поверхность соприкосновения);
- перемешиванием;
- нагреванием.

Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы

Насыщенным называют такой раствор, который находится в фазовом динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества. В таком растворе скорость кристаллизации вещества равна скорости его растворения.

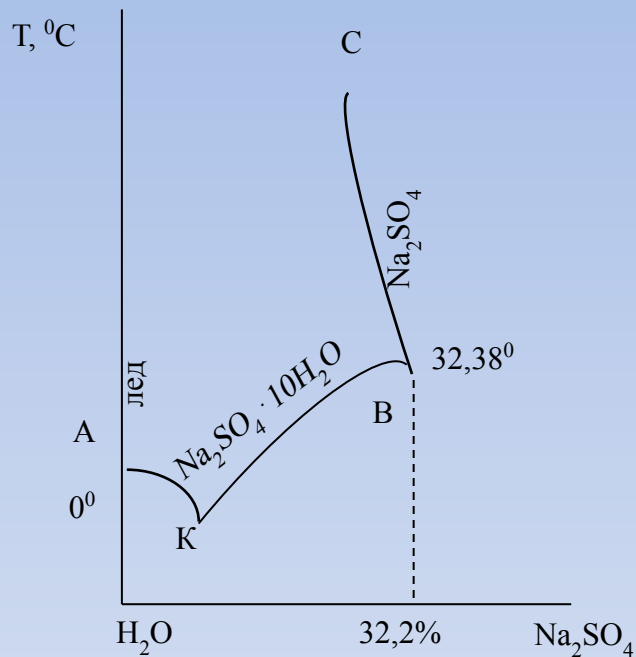
Раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного раствора (при данной температуре) называется **ненасыщенным**.

Раствор, концентрация которого больше концентрации насыщенного при данных

Кривые растворимости

- Изменение растворимости с температурой принято изображать графически в виде **кривых растворимости** (строят в координатах температура - состав раствора).
- Если кривая **не содержит изломов**, то при любой температуре из раствора **выделяется в виде кристаллов вещество с одинаковым составом**.
- **Появление одного или нескольких изломов** на кривых говорит о том, что в **составе выпадающих кристаллов произошли какие-то изменения** (кристаллогидрат переходит в безводную соль, в кристаллогидрате уменьшилось содержание воды,

Равновесие в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$



- АК – выделение кристаллов льда из растворов с малым содержанием соли
- КВС – кривая растворимости сульфата натрия
- В – **точка перехода**, соответствует превращению кристаллогидрата в безводную соль. Система безвариантна, т.к. при наличии двух компонентов находятся в равновесии 4 фазы: 2 соли, жидкий раствор и пар

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 4 = 0.$$

- К – **криогидратная точка**, соответствует одновременному равновесию четырех фаз: кристаллов льда, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, жидкого раствора, пара. Криогидрат имеет постоянную температуру плавления (кристаллизации), т.к. в системе при указанном равновесии отсутствуют степени свободы.

Сольватная (гидратная) теория Д.И. Менделеева

Процесс взаимодействия растворенных веществ с растворителем называется **сольватацией**. Если растворитель вода, то такой процесс называют **гидратацией**.

Продукты взаимодействия - **сольваты**, в водных растворах – **гидраты**.

Образование сольватов (гидратов) объясняет выделение теплоты при растворении, а также скачкообразное изменение свойств растворов при непрерывном изменении содержания растворенного вещества.

Гидраты и сольваты

Связь в сольватах и гидратах осуществляется либо в результате **электростатического взаимодействия** между полярными молекулами веществ, либо вследствие **возникновения водородной связи**.

Сольваты и гидраты, как правило, не отличаются постоянством состава. Их состав меняется в зависимости от:

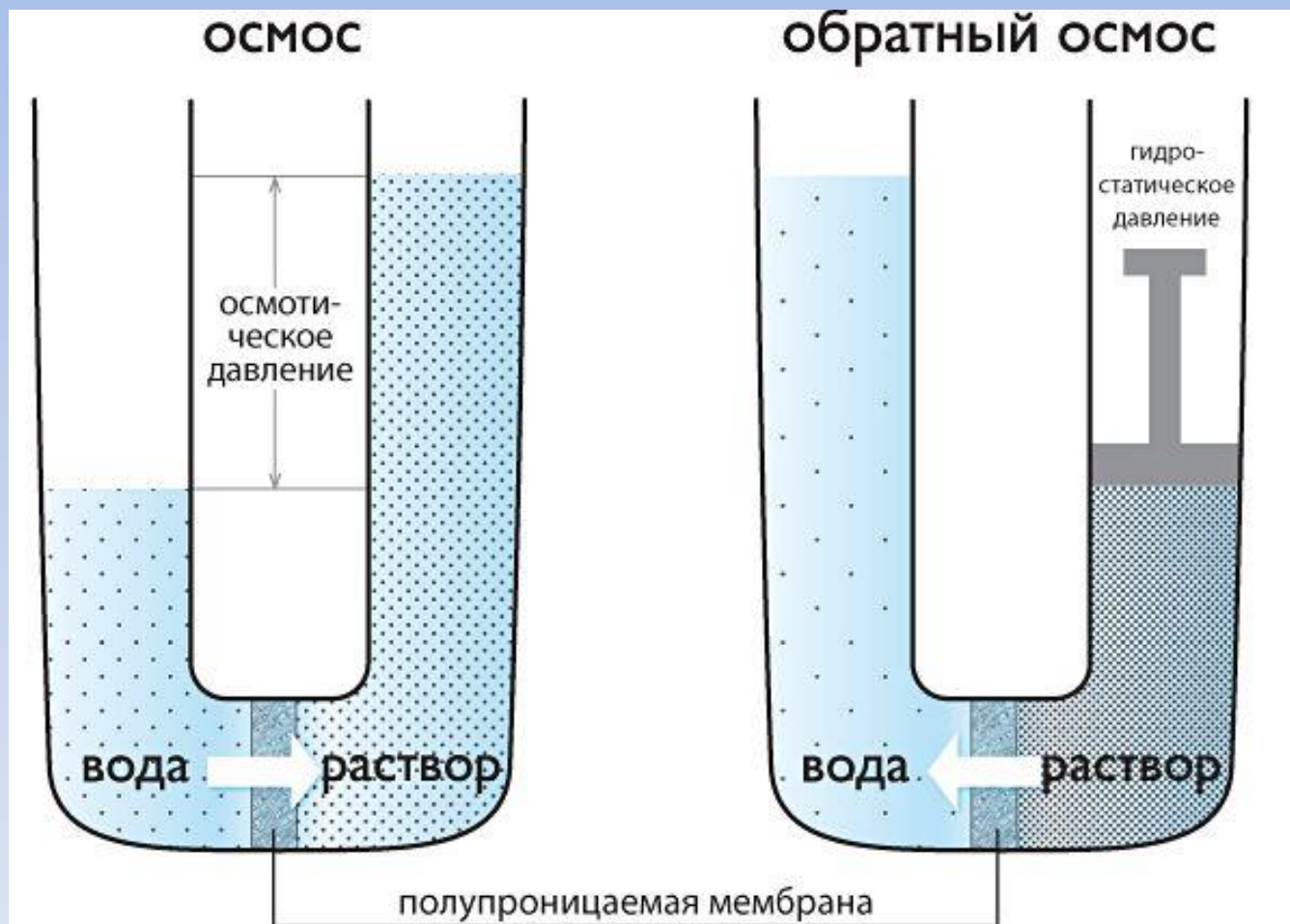
- концентрации;
- температуры раствора.

С повышением концентрации и температуры число молекул воды, входящих в гидрат,

Осмотическое давление. Осмос

- **Осмотическим** называют давление π , наблюдаемое в растворах и вызываемое **ударами частиц растворенного вещества** (молекул, ионов, сольватов), находящихся в беспорядочном тепловом движении, о стенки сосуда.
- Непосредственно измерить π невозможно. Для измерения необходимо отделить раствор от чистого растворителя при помощи **полупроницаемых перегородок**, способных пропускать растворитель и задерживать молекулы растворенного вещества.
- Перемещение растворителя в сторону раствора, возникающее при наличии полупроницаемой перегородки, называют **ОСМОСОМ**.

Прямой и обратный осмос



Законы, описывающие поведение разбавленных растворов

Закон Бойля – Мариотта:

$$\frac{\pi_1}{C_1} = \frac{\pi_2}{C_2} \text{ или } \frac{\pi}{C} = \text{const}$$

Закон Шарля:

$$\frac{\pi_1}{T_1} = \frac{\pi_2}{T_2} \text{ или } \frac{\pi}{T} = \text{const}$$

Закон Авогадро: растворы различных веществ при одинаковых концентрациях и температуре обладают одинаковым осмотическим давлением. Такие растворы называют *изотоническими*.

К разбавленным растворам применимо *уравнение состояния идеальных газов*. С учетом того, что $n/C = V$:

$$\pi = CRT$$

Закон Вант-Гоффа и отклонения от него

Осмотическое давление растворенного вещества в разбавленном растворе равно тому газовому давлению, которое производило бы это же вещество, если бы оно в виде газа занимало тот же объем, что и раствор (закон справедлив для **очень разбавленных растворов**).

Систематические **отклонения от закона** даже при условии сильного разбавления **обнаруживают растворы электролитов** (кислот, щелочей, солей). У этих веществ найденные на опыте величины π **всегда** оказываются больше вычисленных.

Изотонический коэффициент

Для приведения в соответствие **вычисленных величин π с найденными на опыте** Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i :

$$\pi = iCRT \quad (i > 1)$$

Увеличение π по сравнению с заданной концентрацией веществ в i раз **связано с увеличением числа частиц в растворе электролитов вследствие процесса электролитической диссоциации** и зависит от степени диссоциации α .

Для общего случая, когда при диссоциации образуется k ионов:

$$i = 1 + (k - 1)\alpha$$

Эффективная концентрация (активность) электролита

Активность электролита a для **бесконечно разбавленных (идеальных) растворов** в пределах **равна его концентрации**, а для **реальных растворов больше или меньше концентрации**. Отношение активности к концентрации электролита называется **коэффициентом активности**:

$$f = a/C$$

Обычно $f < 1$. По мере разбавления f приближается к 1, поскольку взаимодействие ионов ослабевает, а активность их растет.

f и a выражают суммарное влияние взаимного притяжения ионов, их гидратации и других факторов.

Ионная сила раствора

- Ионная сила раствора μ является мерой напряженности электрического поля, существующего в растворе:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

где C – концентрации отдельных существующих в растворе ионов, z – их степени окисления.

Взаимосвязь f и μ

Активность ионов какого-либо электролита зависит от:

- его концентрации в растворе,
- концентрации и зарядов всех других присутствующих в растворе ионов.

В достаточно разбавленных растворах в одинаковой ионной силе коэффициенты активности большинства ионов, имеющих один и тот же заряд, **приблизительно одинаковы** и могут быть вычислены по формуле

$$\lg f = -A\sqrt{\mu}$$