

Химические процессы и промышленная экология

(кафедра)

Общая химия

(дисциплина)

Растворы

Лекция №6

1 академический час

Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна

(ФИО преподавателя)

Растворы – термодинамически устойчивые системы переменного состава, состоят не менее чем из двух компонентов и продуктов их взаимодействия. Это дисперсные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Различают девять систем (табл. 1):

Фаза	Среда	Пример
Г	Г	Воздух
Т	Г	Дым
Ж	Г	Туман
Г	Ж	Пена
Т	Ж	Суспензия
Ж	Ж	Эмульсия
Г	Т	Губка
Т	Т	Сплавы
Ж	Т	Сливочное масло

Общая характеристика растворов

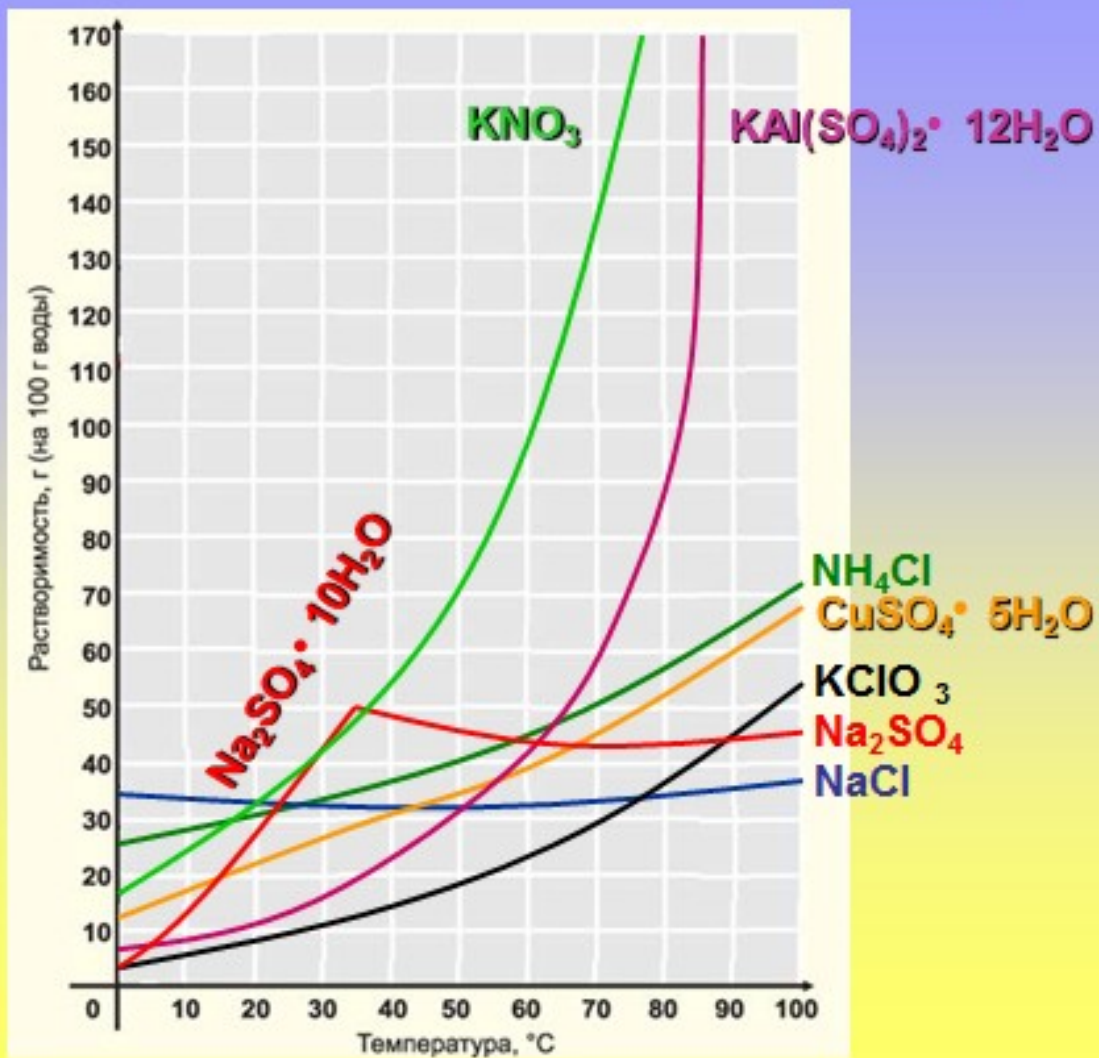


Газообразные растворы: обычно это смесь газов.

Твердые растворы: ÷ на растворы замещения, внедрения и вычитания (могут быть получены при охлаждении жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах). На практике часто приходится встречаться с **жидкими растворами**. В них различают растворитель и растворенное вещество, хотя с термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны. Под растворителем понимают то вещество, которое находится в растворе в большом избытке.

- **Растворение** – процесс обратимый: в зависимости от условий происходит или растворение, или выделение из раствора растворенного вещества. Вследствие обратимости процесса растворения к нему применим принцип Ле Шателье. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости. Наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приведет к уменьшению растворимости. В большинстве случаев растворимость солей возрастает с повышением температуры, для одних умеренно (NaCl), а для других весьма сильно (KNO_3 , AgNO_3), и лишь в отдельных случаях растворимость уменьшается.

КРИВЫЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ



Способы выражения состава растворов

1. **Массовая доля** – отношение (обычно процентное) массы растворенного вещества к массе раствора. Например, 15% (масс.) водный раствор NaCl на 100 единиц массы содержит 15 единиц массы NaCl и 85 единиц массы H₂O.

$$w = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}.$$

2. **Мольная доля** – отношение химического количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме химических количеств всех веществ, составляющих раствор. В случае раствора одного вещества в другом мольная доля растворенного вещества (N_2) равна

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

а мольная доля растворителя (N_1)

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 – соответственно количество растворителя и растворенного вещества.

- **Молярная концентрация** (молярность) – отношение химического количества растворенного вещества к объему раствора. Обычно молярность обозначается C_m или (после численного значения молярности) М. Так, 2 М H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится два моля серной кислоты, то есть $C_m = 2 \text{ моль/дм}^3$.
- **Моляльность** (моляльная концентрация) – отношение химического количества растворенного вещества к массе растворителя. Обычно моляльность обозначается буквой m . Так, для раствора H_2SO_4 запись $m=2 \text{ моль/кг } (H_2O)$ означает, что в этом растворе на каждый килограмм растворителя (воды) приходится два моля H_2SO_4 . Моляльность раствора в отличие от молярности не изменяется при изменении температуры.

- **Нормальность** (нормальная или эквивалентная концентрация) – отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора. Концентрация, выраженная этим способом, обозначается C_n или (после численного значения нормальности) буквой н. Так, 2 н. H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 эквивалента H_2SO_4 , то есть 98 г H_2SO_4 .

Титр. Число граммов растворенного вещества в 1мл. раствора. $[T] = \text{г/мл}$.

Важная характеристика раствора: его состав или концентрация составляющих его компонентов.

Парциальные молярные величины

Большинство свойств, поддающихся количественному выражению, может быть разделено на две группы: экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные свойства пропорциональны количеству вещества (например, объем, масса, внутренняя энергия, энтропия).

Свойства не зависящие от количества вещества называются интенсивными (например, температура и давление). Для растворов интенсивные свойства определяются составом. Величины интенсивных свойств в различных частях системы стремятся к выравниванию.

Растворы неэлектролитов. Закон Рауля и его следствия

Давление насыщенного пара растворителя над раствором P_1 равно давлению пара над чистым растворителем P_0 , умноженному на его молярную долю в растворе x_1

$$P_1 = P_0 x_1 = P_0 (1 - x_2) \quad (9)$$

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = x_2 \quad (10)$$

Решив уравнение относительно x_2 , получаем

Это соотношение показывает, что при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех температурах и концентрациях, называют **идеальными**.

Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, то закон Рауля будет справедлив как для растворителя, так и для растворенного вещества

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad (11)$$

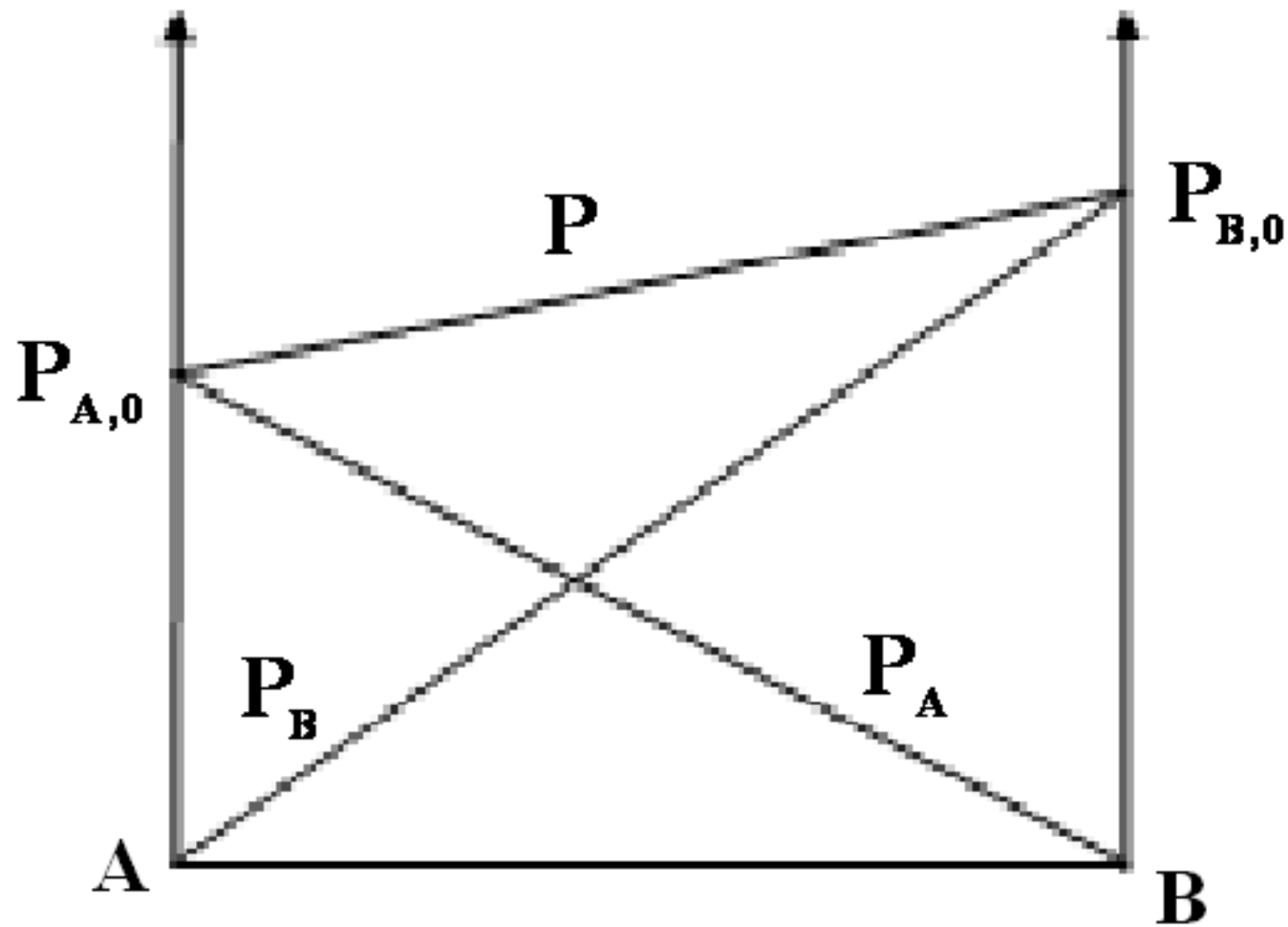
$$P_2 = P_2^0 x_2 \quad (12)$$

Для бинарного раствора:

$$P = P_1 + P_2 \quad (13)$$

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 \quad (14)$$

$T = \text{const}$



Термодинамические свойства идеальных растворов

Если разнообразные растворы классифицировать по их термодинамическим свойствам, следует выделить **идеальные** и **неидеальные растворы**. В группе неидеальных растворов различают также **предельно разбавленные**, **атермальные**, **регулярные** и некоторые другие типы растворов. Рассмотрим сначала идеальные растворы.

При образовании идеальных растворов:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}} < 0; \Delta H_{\text{см}} = 0; \Delta V_{\text{см}} = 0; \\ \Delta U_{\text{см}} = 0; \Delta S_{\text{см}} > 0; \Delta C_{\text{Рсм}} = 0;\end{aligned}\quad (15)$$

Только при одновременном выполнении всех этих условий раствор является идеальным. Приближаются по своим свойствам к идеальным растворам, например, смеси оптически активных изомеров, смеси изотопов, смеси некоторых неполярных органических веществ, таких, как бензол — толуол, некоторые расплавы.

Температура кипения и замерзания идеального раствора

Из закона Рауля следует, что давление пара над идеальным раствором нелетучего вещества меньше, чем над чистым растворителем при той же температуре. Температура кипения идеального раствора T_1 будет поэтому выше температуры кипения чистого растворителя T_1^0 . Разность $\Delta T_k = T_1 - T_1^0$ характеризует **повышение температуры кипения раствора**, которое пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_k = E_k b, \quad (16)$$

где b – моляльная концентрация растворенного вещества, E_k – эбулиоскопическая постоянная, означающая молярное **повышение температуры кипения раствора** ($b=1$).

Если в m_1 г растворителя растворено m_2 г вещества, то

$$M = \frac{E_k m_2 1000}{m_1 \Delta T_k} = \frac{E_k m_2 1000}{m_1 (T_1 - T_0)} \quad (17)$$

Жидкость начинает затвердевать, когда давление пара над твердым растворителем и жидкостью будет одинаковым (T_1^0 – температура замерзания чистого растворителя). Давление пара над раствором в соответствии с законом Рауля будет меньше, чем над чистым растворителем, и температура замерзания раствора сместится в область более низких температур. Разность $T_1^0 - T_1 = \Delta T_{\text{зам}}$ называется понижением температуры замерзания раствора, которая равна:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_3 b \quad (18)$$

где K_3 – криоскопическая постоянная (величина, зависящая только от свойств растворителя).

Пример 2. При какой температуре будет кипеть и замерзать 30%-й раствор глюкозы ($C_6H_{12}O_6$)? K_E и K_K (H_2O) равны 0,52 и 1,86, соответственно.

Решение. Согласно (8.2) и (8.3) и (7.5):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m = K_E \cdot \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{0,52 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 1,23.; \quad t_{\text{кип}} = 100 + 1,23 = 101,23 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m = \frac{1,86 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 4,4.; \quad t_{\text{зам}} = 0 - 4,4 = -4,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Осмотическое давление идеального раствора

Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор получило название **осмоса**, а силу, заставляющую растворитель переходить через полупроницаемую перегородку, стали называть **осмотическим давлением**. Осмотическое давление можно также определить как дополнительное гидростатическое давление, препятствующее переходу растворителя через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и растворитель или два раствора различной концентрации.

Вант-Гофф показал, что осмотическое давление π в разбавленных растворах подчиняется уравнению:

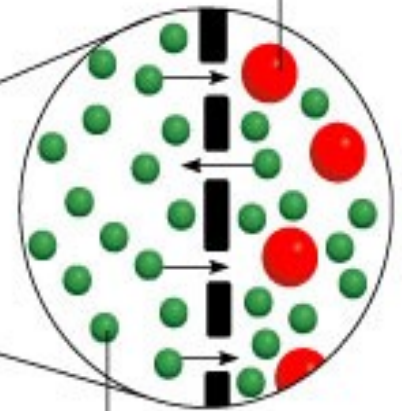
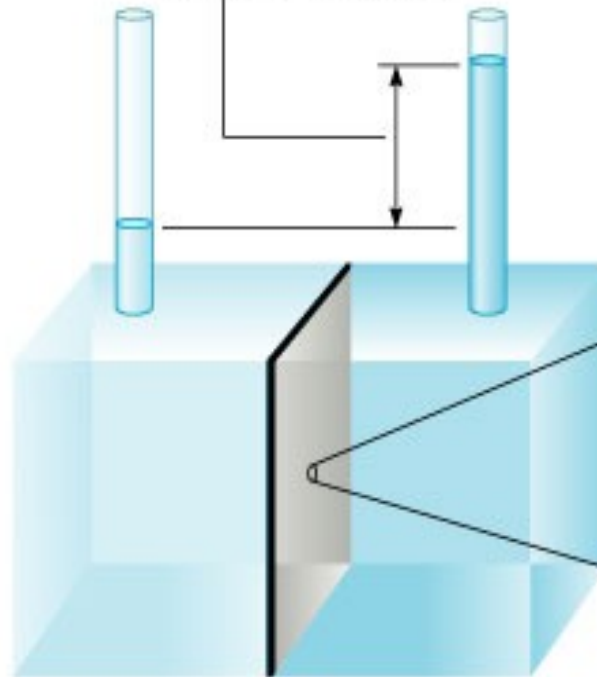
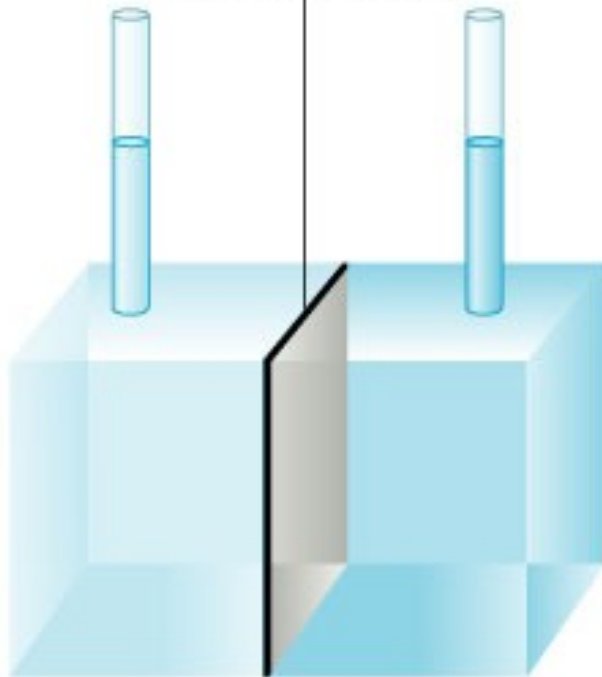
$$\pi = cRT \quad (19)$$

**Semipermeable
membrane**

**Osmotic
pressure**

**Solute
molecule**

**Solvent
molecule**



Уравнение Вант-Гоффа показывает, что осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре.

Неидеальные растворы

Реальные растворы в подавляющем большинстве не подчиняются закону Рауля (известны как положительные, так и отрицательные отклонения от этого закона). Если давление пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором такого же состава, отклонения от закона Рауля называются **положительными**, а если меньше — **отрицательными**. Знак и величина отклонения зависят от природы растворителя и растворенного вещества.

Растворы с положительным отклонением от закона Рауля образуются большей частью с поглощением теплоты и увеличением объема.

Растворы с отрицательным отклонением обычно образуются с выделением теплоты и уменьшением объема.

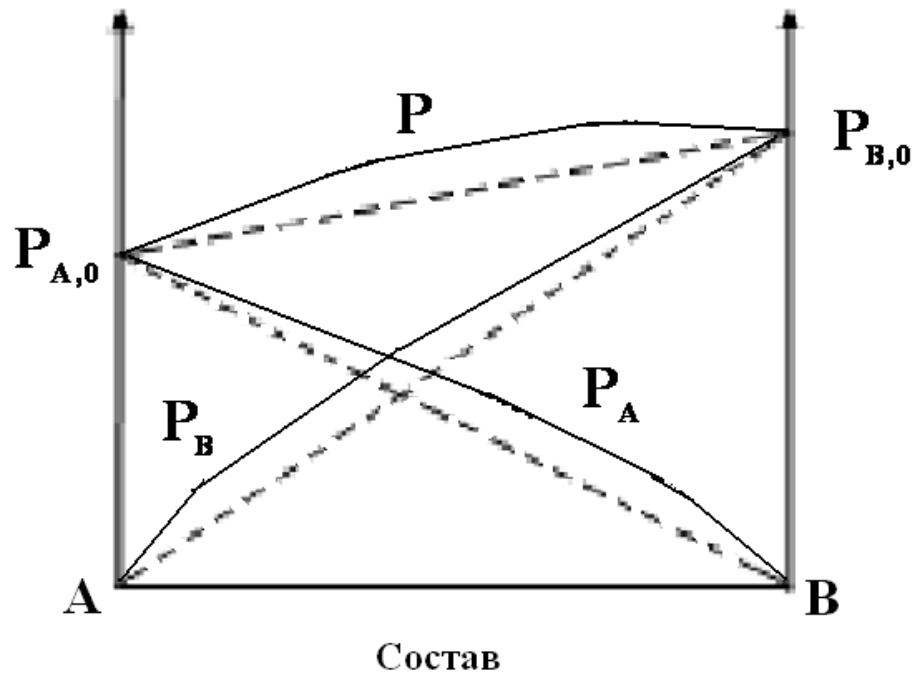
Основные причины отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных - это различного рода взаимодействия растворенных веществ между собой (комплексобразование, сольватация, дисперсионное взаимодействие и т.п.).

Давление насыщенного пара над раствором с отклонениями от закона Рауля:

а) положительные;

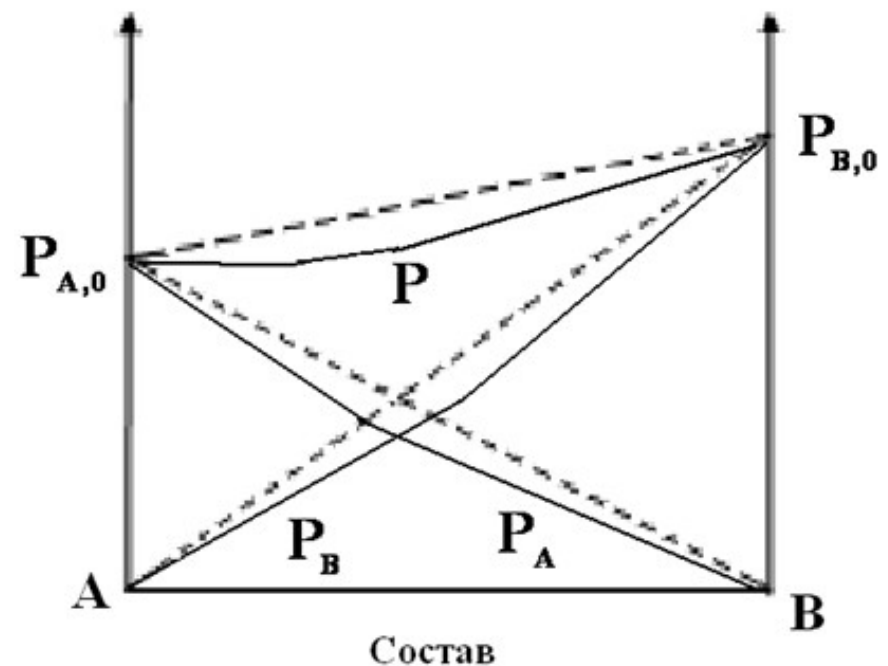
б) отрицательные

$T = \text{const}$



а

$T = \text{const}$



б

Если силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов, из которых образуется раствор, больше сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов в растворе, то образование такого раствора будет сопровождаться положительным отклонением от закона Рауля.

$$F_{1-1} > F_{1-2} < F_{2-2}$$

Если силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов меньше сил взаимодействия между разнородными молекулами, то образование раствора из данных компонентов будет сопровождаться отрицательным отклонением от закона Рауля.

$$F_{1-1} < F_{1-2} > F_{2-2}$$

Предельно разбавленные, регулярные и атермальные растворы

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

Отсюда следует, что для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов. Однако растворенное вещество не подчиняется закону Рауля. Вместе с тем растворенное вещество подчиняется закону Генри, согласно которому при постоянной температуре парциальное давление пара растворенного жидкого (или газообразного) вещества пропорционально его молярной доле, т. е.

$$P_2 = K_2 x_2 \quad (20)$$

где K_2 - коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри (для неидеального раствора $K_2 \neq P_2^0$). Константа зависит от природы компонентов раствора и от температуры, но не зависит от давления.

Регулярные растворы — это реальные растворы, у которых при смешении компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$; $\Delta V_{\text{см}} \neq 0$, но изменение энтропии такое же, как и при смешении идеальных газов.

Атермальные растворы — это реальные растворы, теплота образования которых равно нулю: $\Delta H_{\text{см}} = 0$

Термодинамическая активность

Многообразные эффекты неидеальности реальных растворов в современной термодинамике учитываются с помощью **активностей**, введенных по предложению **Льюиса**, которые связаны с концентрациями следующими уравнениями:

$$a_x = \gamma_x x; \quad a = \gamma b; \quad a_c = \gamma_c c \quad (21)$$

где x , b , c - концентрации растворенных веществ в молярных долях, моляльности и молярной концентрации соответственно, a_x , a , a_c - активности, γ_x , γ , γ_c - коэффициенты активности: *рациональный, моляльный и молярный* соответственно.

В термодинамике реальных растворов активности отводится такое же место, какое в термодинамике идеальных растворов отводится концентрации. Активность поэтому иногда называют **эффективной** или **действующей концентрацией**.

Коэффициент активности показывает степень отклонения раствора от идеальности.

В идеальном растворе коэффициент активности стремится к единице, а активности равны концентрациям.

Активности и коэффициенты активности обычно определяют экспериментально, используя известные закономерности (например, закон Рауля, закон Генри и др.).