



Растворы

к.х.н. Константин Александрович Брылёв

Что читать?

- *А. П. Чупахин*
«Ионные равновесия в водных растворах.
Часть 1. Кислоты, основания, соли».
Новосибирск, НГУ, 2014

<http://www.nsu.ru/xmlui/handle/nsu/9606>

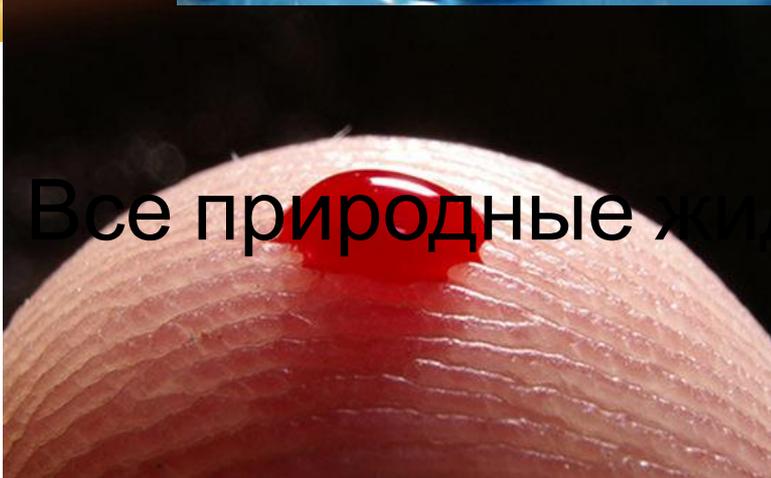
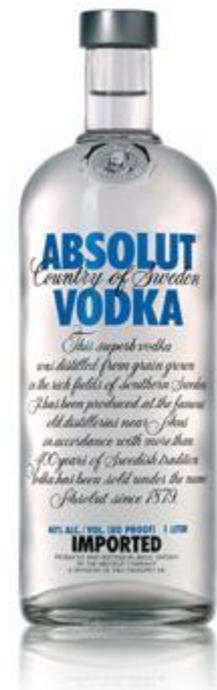
Простейшая бинарная система A-B

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \gg E_{A-B}$ – механическая смесь
(вода + бензол)

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \ll E_{A-B}$ – хим. соединение
($\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$)

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \sim E_{A-B}$ – раствор
(вода + спирт)

Растворы вокруг нас



Все природные жидкости - растворы

Химия растворов

Из списка Нобелевских лауреатов

- 1901 г. – Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Аррениус – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Оствальд – закон разведения
- 1925 г. – Зигмонди – коллоидная химия

Классификация растворов

1. По агрегатному состоянию (твёрдые, жидкие, газообразные)
2. По состоянию равновесия (насыщенные, не насыщенные, пересыщенные)
3. По концентрации (разбавленные, концентрированные)
4. По типу растворителя (водные, спиртовые, аммиачные, бензольные)
5. По электропроводности (электролиты, не электролиты, промежуточные)

Что такое раствор?

Раствор (англ. *solution*, от лат. *solvo* – растворять) – это гомогенная (однофазная) многокомпонентная система.

Что такое фаза?

Часть объема системы, во всех точках которой физические и химические свойства одинаковы (т. е. одинаковы значения термодинамических параметров и функций), отделённая от других частей системы поверхностью раздела, называют *фазой*. Агрегатное состояние веществ внутри одной и той же фазы одинаково (твёрдая фаза, жидкая фаза, газообразная фаза). Системы, включающие только одну фазу, называют *гомогенными*, системы, состоящие из двух и более фаз – *гетерогенными*. Гомогенный – однородный, гетерогенный – неоднородный.

Что такое раствор?

Чистые ртуть, вода (жидкие), золото, лёд (твёрдые), гелий, кислород (газообразные) – не растворы, это индивидуальные вещества, иначе – однокомпонентные системы (однокомпонентные системы могут быть и гетерогенными, например, вода с кусочками льда).

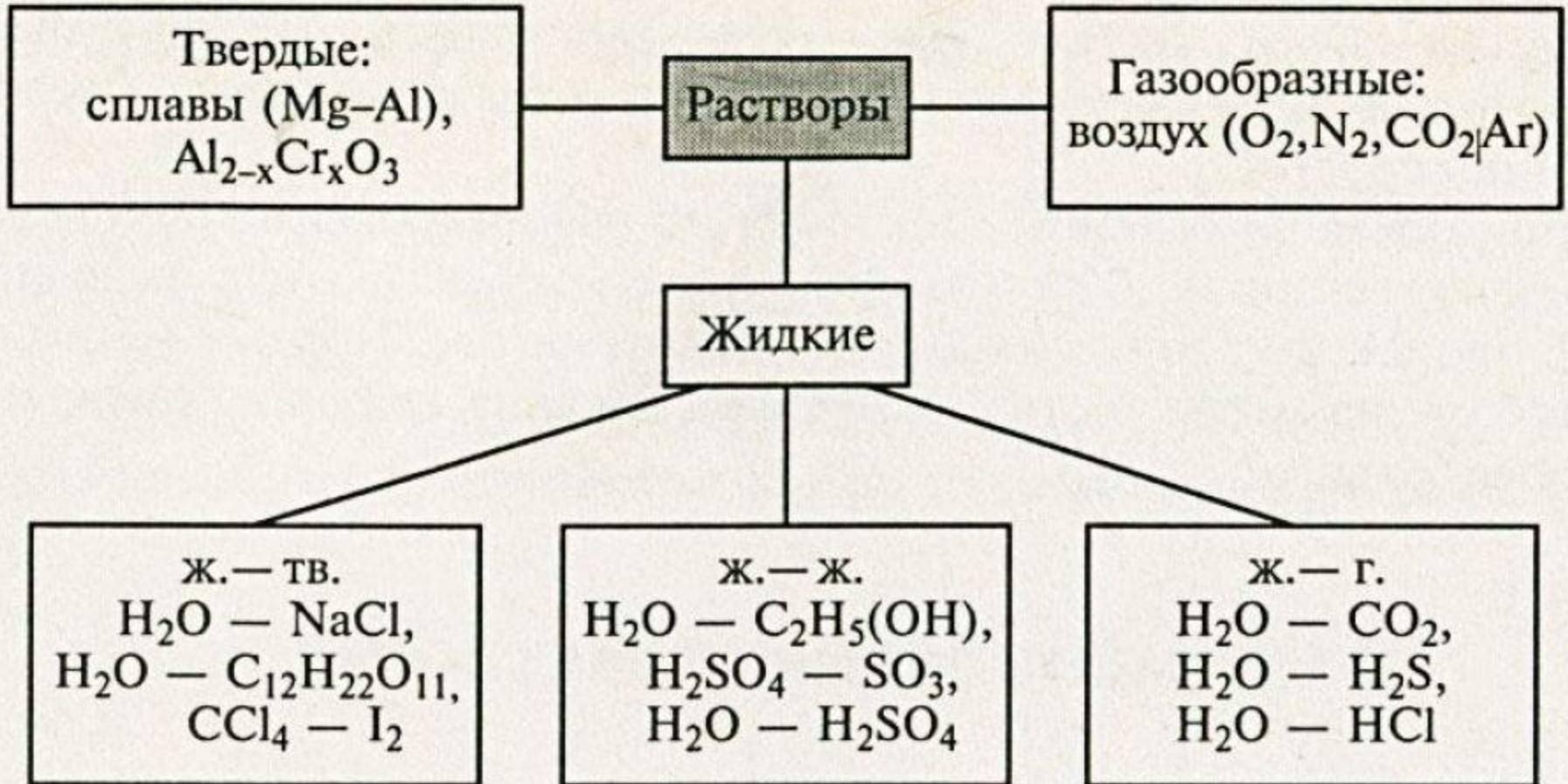
Для раствора необходимы минимум два вещества, например, вода + соль NaCl , или вода + сахар, вода + углекислый газ CO_2 , вода + спирт, золото + ртуть, золото + серебро, гексан C_6H_{14} + гептан C_7H_{16} , вода + гексан и т. п.

Одно из них называют *растворителем*, остальные – *растворёнными* веществами (компонентами).

- Растворитель – вещество, содержание которого в растворе выше, чем других компонентов.

☹️ 98% р-р H_2SO_4 в воде

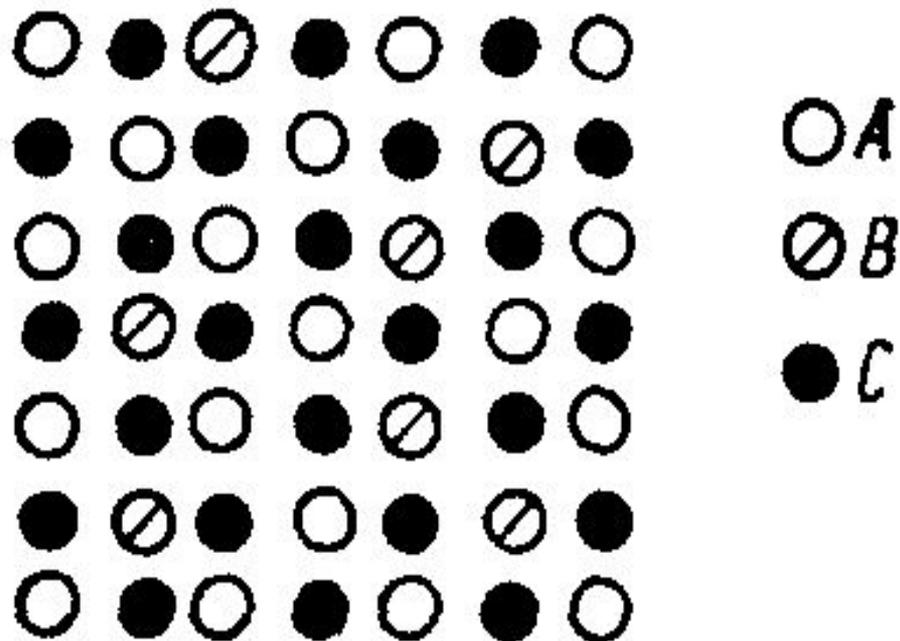
☹️ р-р NH_3 в воде – 700 л NH_3 на 1 л воды



Типы твердых растворов

1) *Твердые растворы замещения*

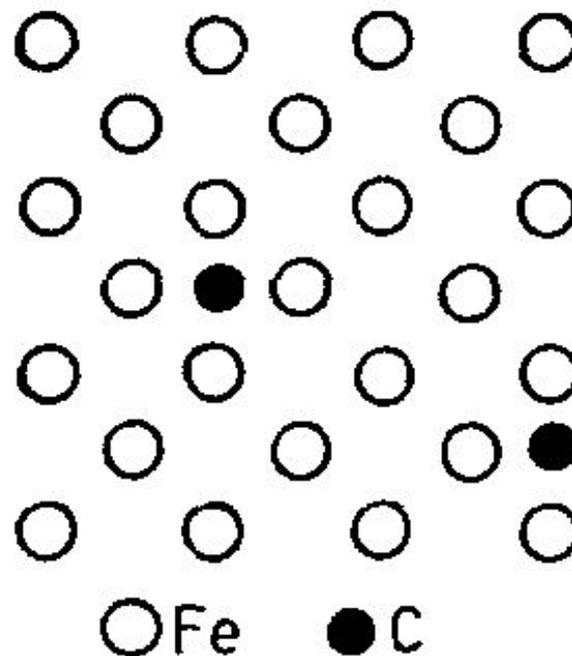
Растворы, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры.



Типы твердых растворов

2) *Твердые растворы внедрения*

Растворы, при образовании которых растворенные частицы – неметаллические элементы с малыми атомными объемами (углерод, азот, водород и др.) занимают позиции, вакантные в исходной структуре металла, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры.

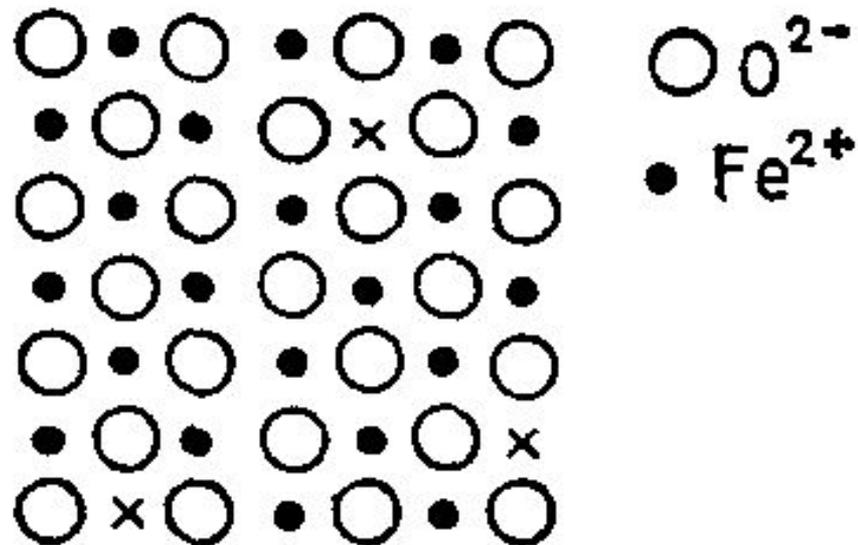


Типы твердых растворов

3) Твердые растворы вычитания

Растворы, образующиеся, когда недостает атомов какого-либо одного типа из двух или более присутствующих в решетке.

Например, вюстит Fe_{1-x}O .



Газировка – сложный жидкий раствор



Кока – кола = раствор Ж+Т (сахар в воде), Ж+Ж (фосфорная кислота в воде), Ж+Г (диоксид углерода в воде), коллоидный раствор

Дисперсная система

Для полного понимания свойств растворов необходимо рассмотреть высокодисперсные системы и коллоидные растворы. *Дисперсной* (от лат. *dispersus* – рассеянный, рассыпанный) *системой* называют гетерогенную многофазную систему, одна из которых (*дисперсионная среда*) непрерывна, а другая / или другие (*дисперсная фаза*) диспергирована (распределена) в ней в виде отдельных частиц (твердых, жидких или газообразных). В свободных дисперсных системах частицы дисперсной фазы полностью окружены дисперсной средой, не контактируют и не взаимодействуют друг с другом. Механические свойства таких систем полностью определяются дисперсионной средой; если она жидкая, то и вся система имеет такие свойства жидкости, как сохранение объёма, но изменение формы, и т. п.

Классификация дисперсных СИСТЕМ

1. Классификация по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газ	Жидкость	Твёрдое тело
Газ	Невозможно	Туман; газ в начале процесса сжижения	Взвешенная в воздухе пыль; дым; тв. вещества в начале процесса кристаллизации из газа
Жидкость	Пена	Эмульсия	Суспензия (взвесь)
Твёрдое тело	Газовые включения в тв. телах	Жидкие включения в тв. телах	Твёрдые гетерогенные включения в тв. телах

2. Классификация по величине дисперсности

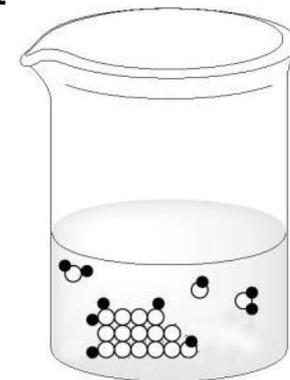
Тип системы	Гетерогенные системы		Растворы коллоидные	Растворы истинные
	грубодисперсные	тонкодисперсные		
Размер, м	$> 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$< 10^{-9}$
Оптические свойства	Непрозрачны		Опалесценция (рассеяние при боковом свете)	Прозрачны

Истинные растворы

- В химической практике наиболее важны растворы, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии называют просто растворами. Наиболее широко применяемым неорганическим растворителем является вода. Растворы с другими растворителями называются неводными.
- Если растворитель твердое вещество – то образуется твердый раствор. Мы их изучать не будем.

Истинные растворы

- В конце XIX века в науке существовало 2 полярных взгляда на природу растворов. Один (Менделеев) объяснял свойства растворов образованием химических соединений растворителя с растворенным веществом. Другой (Аррениус, Вант-Гофф) предлагал рассматривать растворенное вещество как газ, частицы которого разделены инертным растворителем.
- Сейчас очевидно, что во многих реальных растворах имеют место специфические межмолекулярные взаимодействия, т.е. такие взаимодействия, причиной которых являются химические свойства конкретных молекул. Они не могут быть описаны с применением какого-либо универсального потенциала, который пригоден во всех случаях.



Способы выражения концентраций

- Массовая доля: $\omega_{\text{масс}} = \frac{m(\text{раст.в-ва})}{m(\text{раствора})}$
- Молярная доля: $\omega_{\text{мол}} = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{\nu(\text{раствора})}$
- Моляльность: $m = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{m(\text{растворителя})}$
- Молярная концентрация: $C = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{V(\text{раствора})}$
(молярность)

Пример пересчета концентрации

В продажном концентрированном растворе соляной кислоты содержится 37 % мас. хлороводорода HCl. Плотность этого раствора ρ заметно отличается от плотности воды $1,00 \text{ г/см}^3$ и равна $1,12 \text{ г/см}^3$. Вспомнив, что $m = \rho \cdot V$, рассчитаем количество молей HCl в 1 л раствора:

$n_{\text{HCl}} = (1000 \text{ см}^3 \cdot 1,12 \text{ г/см}^3) \cdot 37 \% / ((36,5 \text{ г/моль}) \cdot 100 \%) = 11,4 \text{ моль}$
и молярная концентрация хлороводорода $c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}/V = 11,4 \text{ моль/л}$.

- Массовая доля: $\omega_{\text{масс}} = \frac{m(\text{раст.в-ва})}{m(\text{раствора})}$
- Молярная доля: $\omega_{\text{мол}} = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{\nu(\text{раствора})}$
- Моляльность: $m = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{m(\text{растворителя})}$
- Молярная концентрация: $C = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{V(\text{раствора})}$
(молярность)

Влияние конц. на свойства

- Свой знач. — Сс — Уг.
- Свой изме раст. — лине

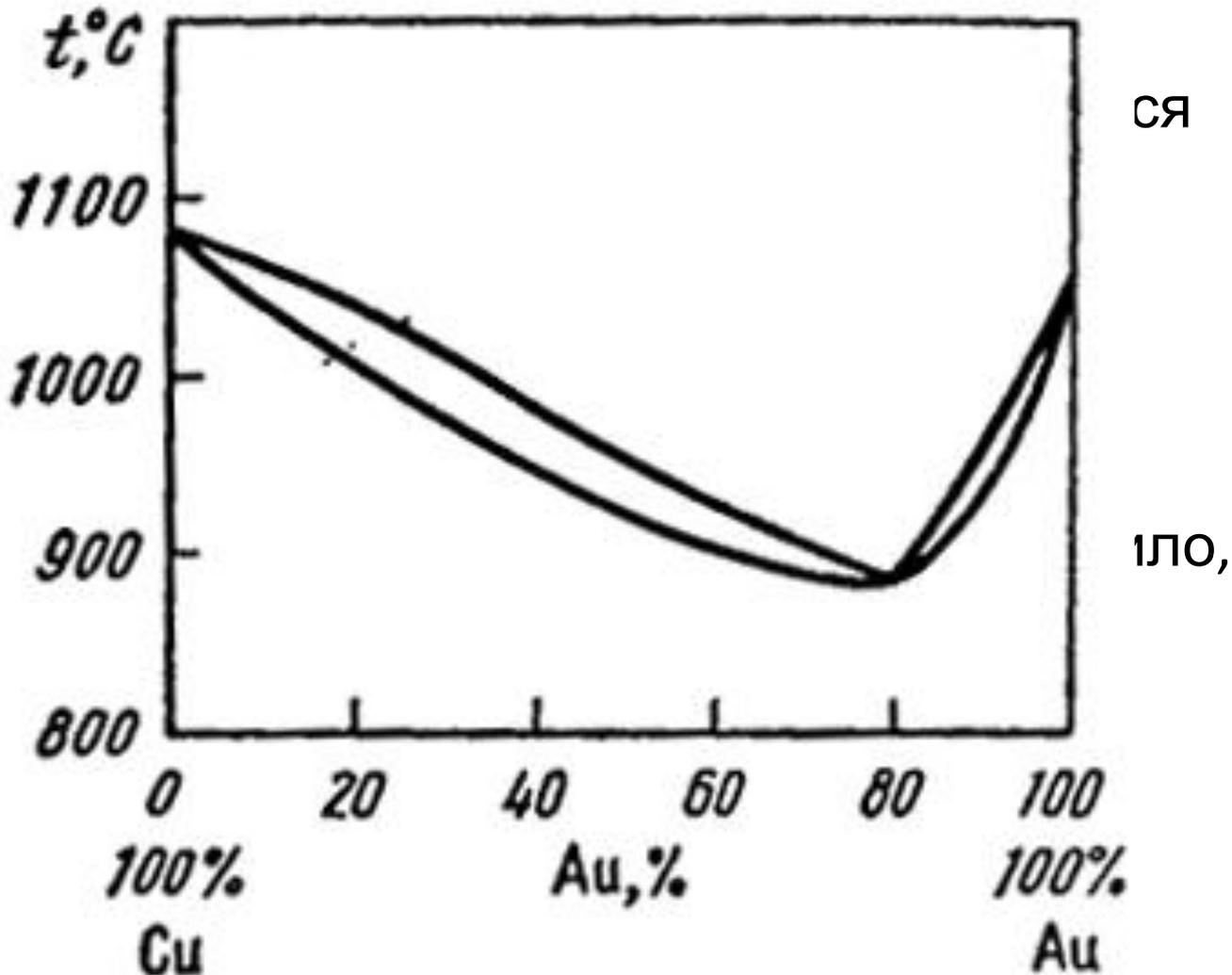
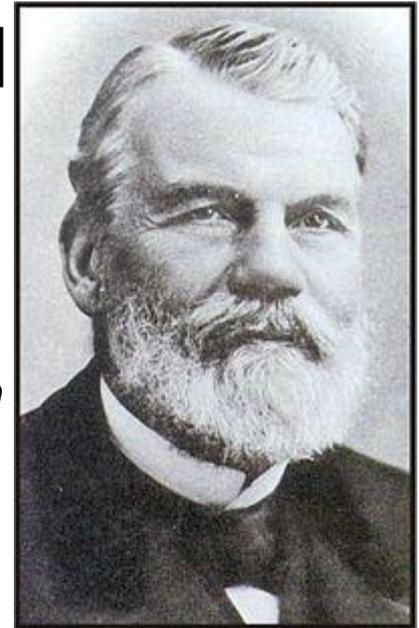


Диаграмма
состояния медь-

Первый закон Рауля

Относительное понижение парциального давления давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворённого вещества и равно его мольной доле в растворе.

$$(P_0 - P)/P_0 = X_{\text{раств. вещества}}$$



Франсуа Мари Рауль



Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называются идеальными: растворы, компоненты которых очень близки по физическим и химическим свойствам, либо растворы с малыми

Растворы электролитов

- Растворы веществ, проводящих электрический ток.
- В XIX веке знали, что проводимость – свойство заряженных частиц (ионов).
- Однако не понятно, образовались ли ионы в растворе при растворении, или же возникли при приложении электрического поля.



Аррениус

ия от закона Рауля.

ь ВВОДИТЬ i –
еский коэффициент

(показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц (молекул и ионов) в растворе в результате диссоциации молекул на ионы по сравнению с первоначальным количеством молекул).



Сванте Август Аррениус

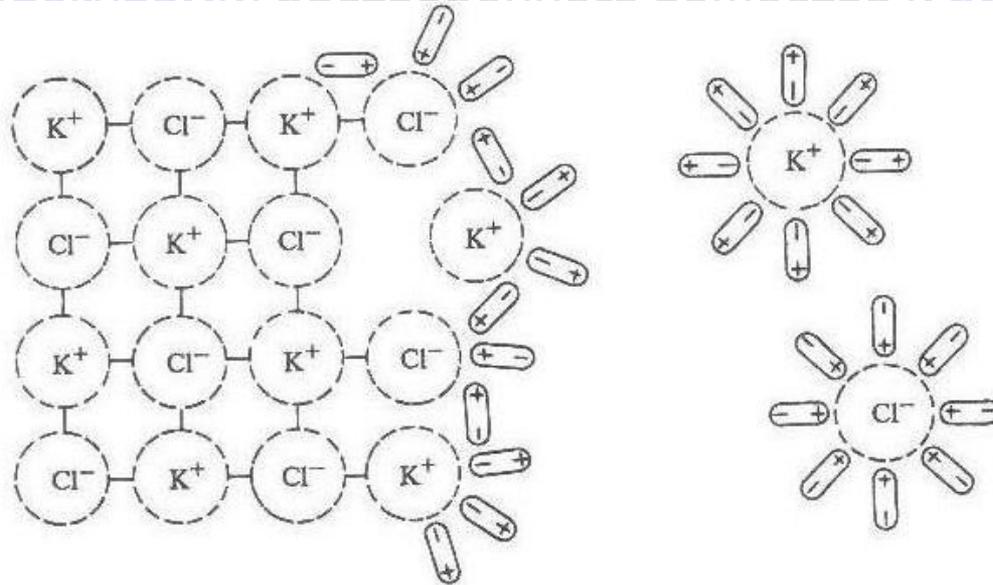
Вильгельм Фридрих Оствальд

Вещество	i
KCl	По измерению изотонического коэффициента
LiCl	1.89
MgSO ₄	измеряют степень диссоциации, константы
Ca(NO ₃) ₂	1.92
K ₄ Fe(CN) ₆	1.25
	комплексобразования.
	2.48
	3.09

Так было доказано, что вещества диссоциируют на ИОНЫ.

Сольватация

- **Сольватация** (от [лат.](#) *solvo* — растворяю) — электростатическое взаимодействие между частицами ([ионами](#) — растворяю) — электростатическое взаимодействие между частицами (ионами, [м](#) — растворитель) [творителя](#).



Концентрации сильных электролитов

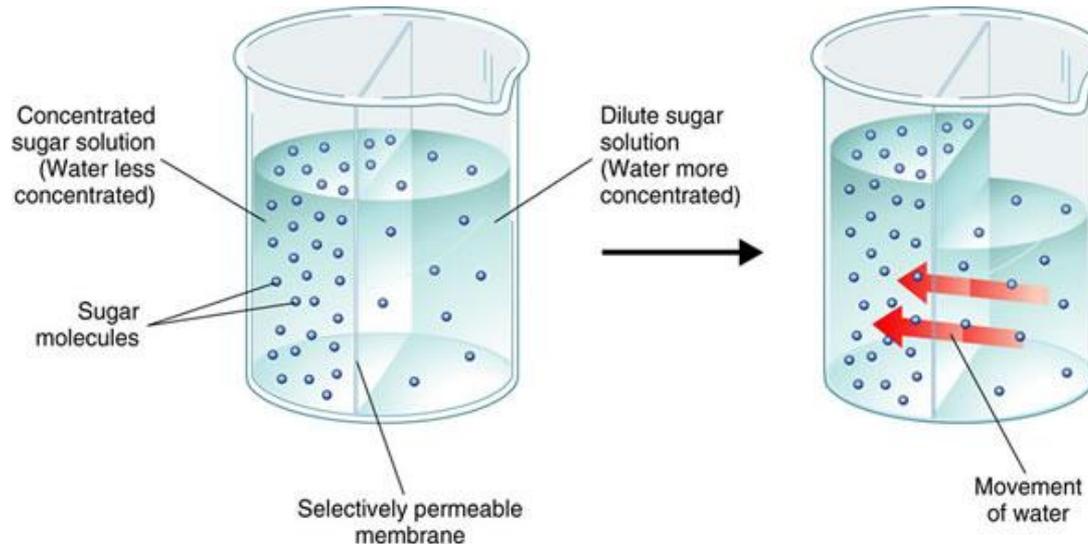
- При растворении образуется всегда больше ионов, чем исходного вещества.
- $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ – ионов больше в 2 раза.
Количество катионов и количество анионов равно количеству взятого NaCl .
$$C(\text{NaCl}) = C(\text{Na}^+) = C(\text{Cl}^-)$$
- $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ – ионов больше в 4 раза.
Количество катионов равно количеству хлорида алюминия, количество анионов в три раза больше изначального хлорида алюминия.
$$C(\text{AlCl}_3) = C(\text{Al}^{3+}) = \frac{1}{3}C(\text{Cl}^-)$$
$$C(\text{Cl}^-) = 3 C(\text{AlCl}_3)$$

Уравнение электронейтральности

- Массовая доля: $\omega_{\text{масс}} = \frac{m(\text{раст.в-ва})}{m(\text{раствора})}$
- Молярная доля: $\omega_{\text{мол}} = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{\nu(\text{раствора})}$
- Моляльность: $m = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{m(\text{растворителя})}$
- Молярная концентрация: $C = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{V(\text{раствора})}$
(молярность)

ОСМОС

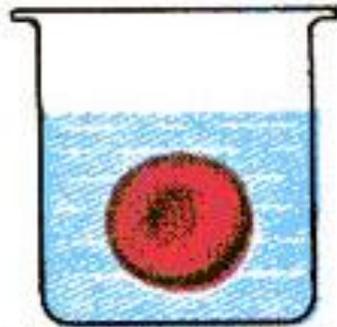
- В случае, если растворитель и раствор разделены мембраной через который проходят молекулы растворителя, но не проходят молекулы растворенного вещества, то система уравнивает термодинамический потенциал растворителя за счет увеличения давления со стороны раствора. Т.е. чистый растворитель просачивается через мембрану в раствор.



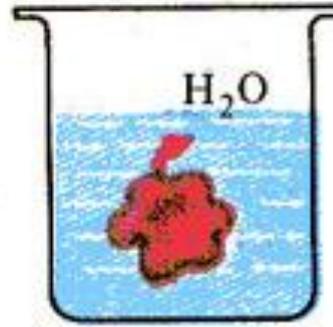
$$P = iCRT$$

P – осмотическое давление – избыточное давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану.

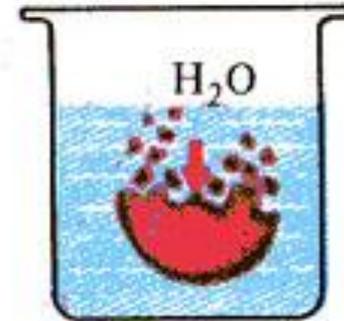
Осмос



Изотонический
раствор NaCl
(0,9%)



Гипертонический
раствор NaCl
(>0,9%)



Гипотонический
раствор NaCl
(< 0,9%)

Состояние эритроцита в растворах NaCl различной концентрации
(в гипотоническом растворе - осмотический гемолиз).

Осмоз

