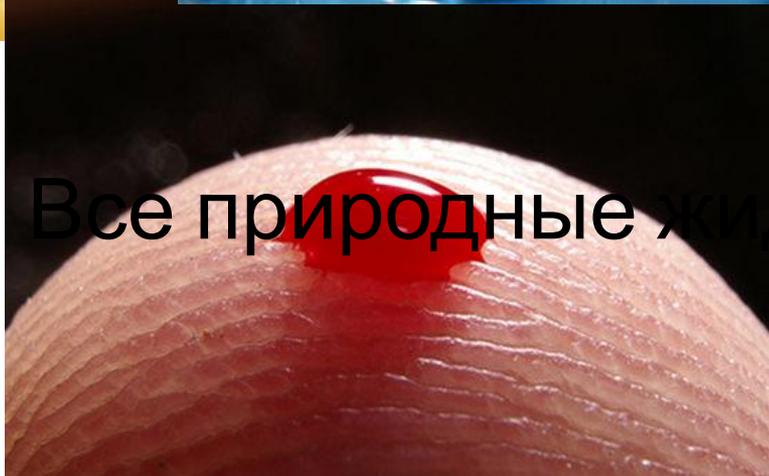
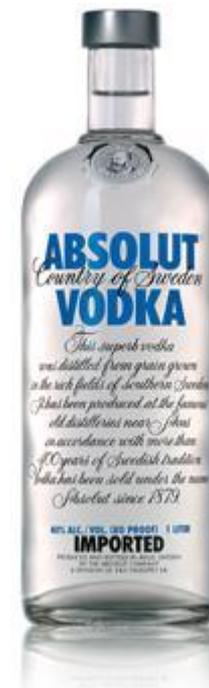




# Растворы

к.х.н., доц. Губанов Александр  
Иридиевич

# Растворы вокруг нас



Все природные жидкости - растворы

# Существуют ли чистые вещества?

- Квалификации химических веществ:
- «Тех.» Техн. чистый. Не менее основного вещества 70%
- «Ч.» Чистый. >98%
- «Ч.д.а.» Чистый для анализа. Около 98% в зависимости от области применения.
- «Х.ч.» Химически чистый. >99%
- «Осч.» Особо чистый. >99.99%

# Абсолютно чистых веществ нет!



**Видишь суслика? — Нет. — И я не вижу. А он есть!**

# Классификация растворов

- Истинные и коллоидные растворы
- Растворы электролитов и неэлектролитов
  - Растворы сильных и слабых электролитов
- Окрашенные и бесцветные растворы.
- И.т.д.
  
- Все классификации условны – растворы так проще описывать.

# Что такое раствор?

- Смесь, как минимум, двух веществ.
- Чем отличается раствор от смеси?
  - Однородный.
  - Растворенное вещество не видно ни визуально, ни под микроскопом.
  - Частицы растворенного вещества свободно перемещаются.
  - Стабильный.

# Что такое раствор?

- Фаза – однородная область пространства.
- Фаза – область пространства, описываемая единой термодинамической функцией.
- **Компоненты** (в термодинамике и химии), независимые компоненты - химически индивидуальные вещества, из которых состоит термодинамическая

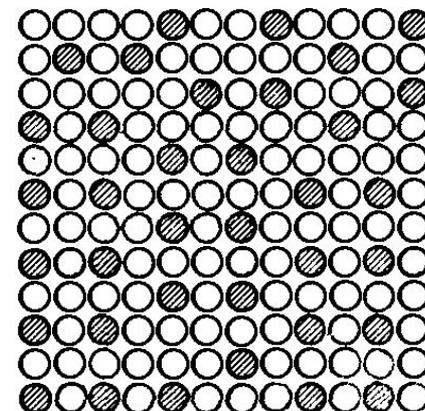
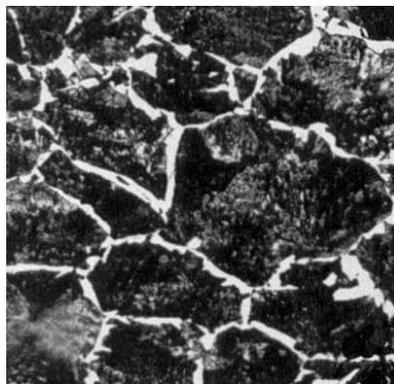
# Что такое раствор?

- **Компонентами** называют не общее число составляющих систему веществ, а такое их число, которое достаточно для выражения состава любой фазы системы.
- Так, в системе из CaO и CO<sub>2</sub> образуется соединение (карбонат кальция) по реакции  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ . В этой системе за независимые **компоненты** можно принять CaO и CO<sub>2</sub>, а CaCO<sub>3</sub> рассматривать как продукт их соединения. С равным правом за **компоненты** можно принять CaO и CaCO<sub>3</sub>, а CO<sub>2</sub> считать продуктом термической *диссоциации* CaCO<sub>3</sub>.

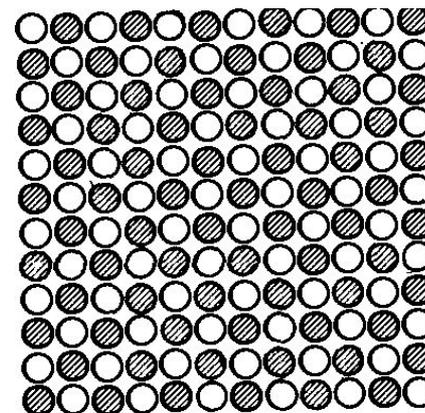
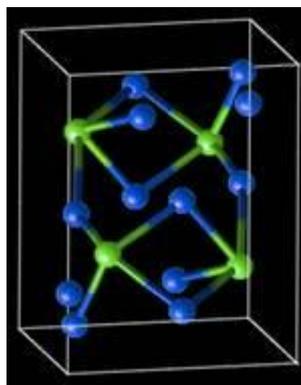
# Что такое раствор?

- Раствор – многокомпонентная однофазная система.
- Чем раствор отличается от соединения и смеси?
  - Раствор углерода в железе – сталь.
  - Соединение углерода с железом – карбид железа (белый чугун)
  - Смесь железа с углеродом – серый чугун.

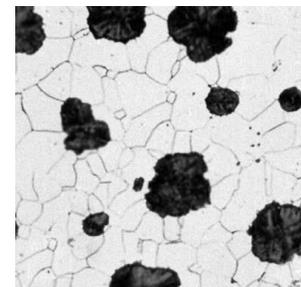
Типичные структуры железоуглеродистых сплавов. Сталь с 0,65% С (сетка феррита и перлит). Увеличено в 150 раз.



Цементит,  
 $\text{Fe}_3\text{C}$



Серый чугун с шаровидным графитом на ферритной основе.



# Примеры растворов и смесей

Рассол  
(свежеприготовленный)  
Питьевая вода  
Водка  
Золото 585 пробы  
Дюралюминий  
Березовый сок  
Стекло  
Иод  
«Зеленка»

Белильная известь  
Молоко  
Нефильтрованное  
пиво  
Древесина  
Кость  
Кровь  
Томатный сок  
Мясной бульон

# Коллоидные растворы

- Это смеси. Очень тонкие.
- Растворы промежуточные между истинными растворами и взвесями с размером растворенных частиц от 1 до 100 нм.

		Растворенное вещество			
		Газ	Жидкость	Твердое тело	
растворитель	Газ	-	Пар	Аэрозоль	
	Жидкость	Пена	Эмульсия	Суспензия	
	Твердое тело	Твердая пена	Гель	Смесь	

- Коллоиды рассеивают свет.

# Истинные растворы

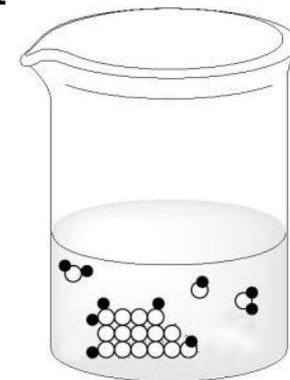
- Истинные растворы – однофазные, термодинамически устойчивые системы, неограниченно стабильные во времени.
- Прозрачные системы.
- Движущими силами образования растворов являются:
  - энтропийный  $\Delta S_{\text{смеш}} = -R(x \ln A + (1-x) \ln B)$
  - и энтальпийный факторы  $\Delta H = \Delta H(A-A) + \Delta H(A-A) - \Delta H(A-B)$ .

# 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.

# Исинные 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.

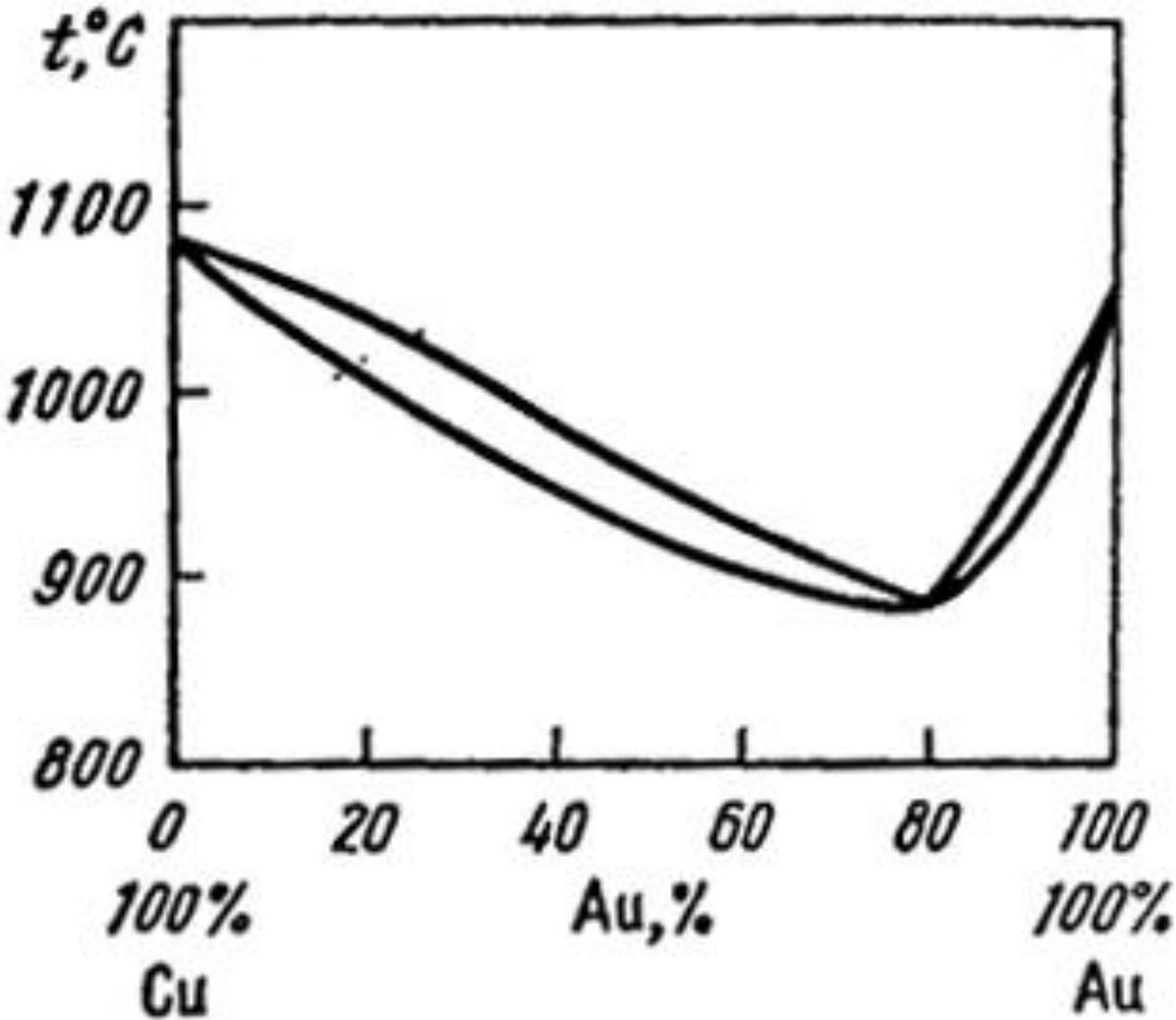


# Способы выражения концентраций

- 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:  $m = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{m(\text{растворителя})}$
- Молярность:  $C = \frac{\nu(\text{раст.в-ва})}{V(\text{раствора})}$
- [http://ru.wikipedia.org/wiki/Концентрация\\_растворов](http://ru.wikipedia.org/wiki/Концентрация_растворов)

# Влияние конц. на свойства

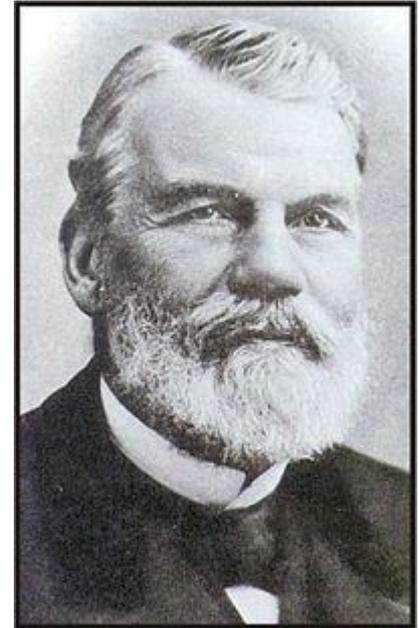
- Свой знач
- Сс
- Уг.
- Свой изме
- раст
- лине
- $\Delta T$
- эб
- $\Delta T$
- ко



ся  
 1100  
 1000  
 900  
 800  
 100%  
 Au,  
 100%  
 Au  
 пическая

Диаграмма состояния медь-золото

# Закон Рауля



Франсуа Мари  
Рауль

- Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

- $P_i = P_i^0 * X_i$
- Выводится из уравнения изотермы химической реакции. Энергии Гиббса паров растворителя приравнивают энергии Гиббса растворителя в растворе.
- Для раствора:  $G^0_{\text{пар,р-ля}} + RT \ln P_{\text{р-ля}} = G^0_{\text{ж,р-ля}} + RT \ln X_{\text{р-ля}}$
- Для чистого растворителя  $G^0_{\text{пар,р-ля}} + RT \ln P^0_{\text{р-ля}} = G^0_{\text{ж,р-ля}}$

- Учитывая закон Клайперона-Клаузиуса

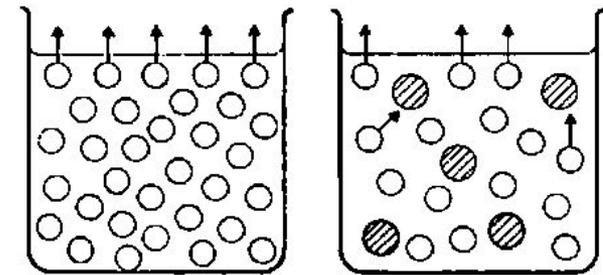
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(\text{фаз.пер.})}{T * \Delta H(\text{фаз.пер.})}$$

- Можем показать:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \left[ \frac{R * (T_{\text{кип}}^0)^2 * Mr(\text{р-ля})}{\Delta H_{\text{кип}} * 1000} \right] * C$$

$$\Delta T_{\text{пл}} = \left[ \frac{R * (T_{\text{пл}}^0)^2 * Mr(\text{р-ля})}{\Delta H_{\text{пл}} * 1000} \right] * C$$

- Действует только разбавленных растворов.



Чистый растворитель

Раствор

○ Частица растворителя

◐ Частица растворенного вещества

# Концентрированные и разбавленные растворы.

- В растворе происходит взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.
- В константе и произведении хим. реакции используем активности  $a_i$ 
  - $G = G^0 + RT \ln a_i$ ;  $K = \prod a_i^n$ .
- $a_i = \gamma_i \cdot C_i$
- $\ln \gamma_i = -\beta \cdot z^2 \sqrt{I}$  ( $\beta$  – постоянная зависящая от диэлектрической силы растворителя и температуры,  $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ )
- Для упрощения мы всегда будем считать, что растворы не зависимо от концентрации являются идеальными ( $\gamma_i = 1$ ).
- В произведениях реакции и константах будем использовать  $C$ ,  $[A]$ ,  $[B]$ , но помнить, что там должны стоять активности!
- $[A]$ ,  $[B]$  – в квадратных скобках равновесные концентрации

# 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

ния от закона Рауля.

ь вводить  $i$  –

ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ.



Сванте Август Аррениус

Вильгельм Фридрих

Оствальд

Вещество	$i$
KCl	1.81
LiCl	1.92
MgSO <sub>4</sub>	1.25
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.48
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	3.09

По измерению изотонического коэффициента измеряют степень диссоциации, константы комплексообразования.

Так было доказано, что вещества диссоциируют на ионы.

# Сильные электролиты

3. ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

## ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

	I <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>		P	P	P	X	P	M	H	H	H	H	H	H	-	H	H
F <sup>-</sup>		M	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	P	P	H	H
Cl <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P
Br <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P
I <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	H	H	-
S <sup>2-</sup>		P	P	P	P	P	-	-	-	-	H	-	H	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	H	H	M	-	-	H	-	M	H	H	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	M	H	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	H	H	H	-	-	H	-	H	H	H	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		-	P	P	-	H	H	H	-	-	H	-	H	-	H	H

**P** – растворяется (> 1 г в 100 г H<sub>2</sub>O)

**M** – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H<sub>2</sub>O)

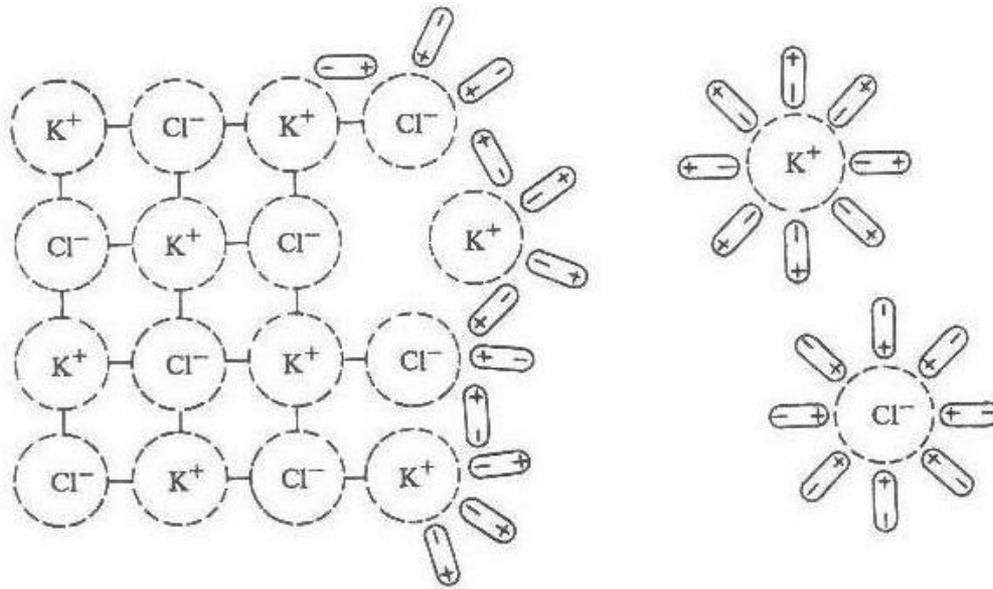
**-** – разлагается водой или не существует

**H** – не растворяется (< 0,1 г в 100 г H<sub>2</sub>O)

Данные приведены для средних солей при 20 °С

# Сольватация

- **Сольватация** (от [лат.](#) *solvo* — растворяю) — электростатическое взаимодействие между частицами ([ионами](#), [молекулами](#)) растворенного вещества и [растворителя](#).



# Сольватация

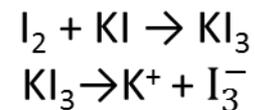
От алхимиков: Подобное в подобном. ([лат.](#) *similia similibus curentur*)



Вода и  
масло



Вода,  $I_2$  и  
 $CCl_4$



Раствор водно-спиртовой

# 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  $\text{NaCl}$ .
  - $C(\text{NaCl}) = C(\text{Na}^+) = C(\text{Cl}^-)$
- $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$  - ионов больше в 4 раза.  
Количество катионов равно количеству хлорида алюминия, количество анионов в три раза больше изначального хлорида алюминия.
  - $C(\text{AlCl}_3) = C(\text{Al}^{3+}) = \frac{1}{3}C(\text{Cl}^-)$
  - $C(\text{Cl}^-) = 3 C(\text{AlCl}_3)$

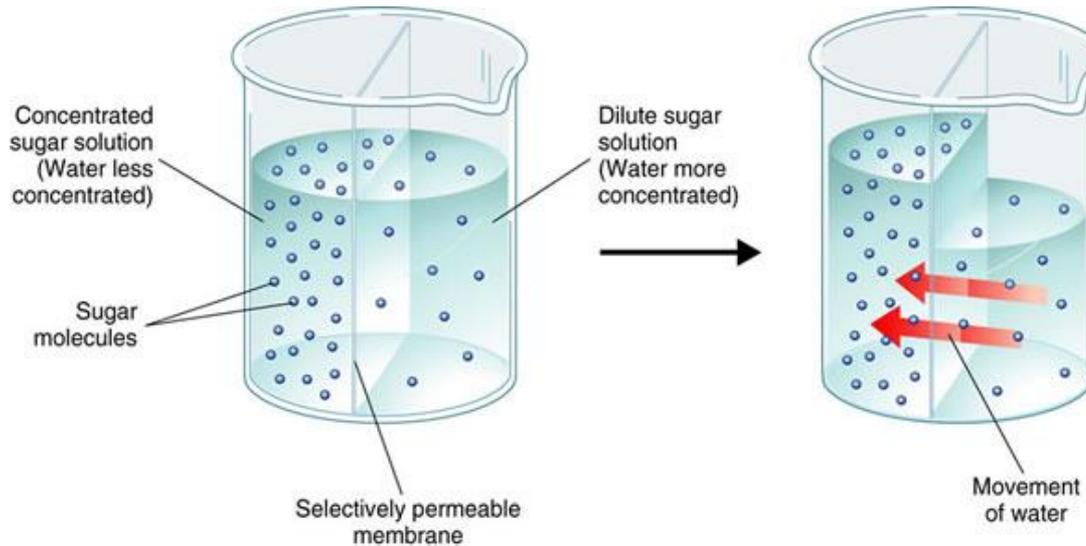
# Уравнение электронейтральности

- При растворении незаряженной молекулы количество образующихся положительных зарядов всегда равно количеству отрицательных. (Закон сохранения заряда)
  - $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
  - $C(\text{Na}^+) = C(\text{Cl}^-)$
- $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$
- $2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$

# Правило фаз

# Осмос

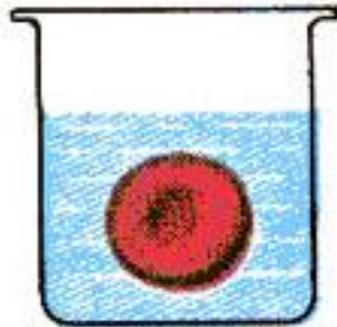
- В случае, если растворитель и раствор разделены мембраной через который проходят молекулы растворителя, но не проходят молекулы растворенного вещества, то система уравнивает термодинамический потенциал растворителя за счет увеличения давления со стороны раствора. Т.е. чистый растворитель просачивается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



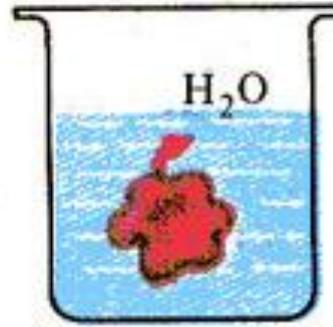
$$P = iCRT$$

$$P = \rho gh$$

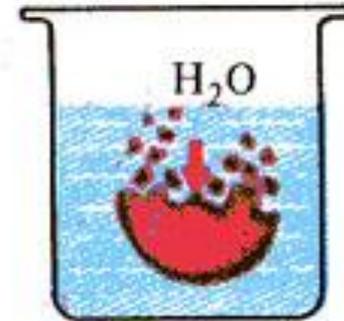
# Осмоз



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

