

4. Растворы

часть 1



- Важнейшие биологические жидкости: кровь, лимфа, слюна, пот являются растворами солей, белков, липидов, углеводов и др. в воде. Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ, лекарственных препаратов, в выводе из организма метаболитов – продуктов жизнедеятельности: углекислый газ, мочеви́на. Тело человека массой 70кг содержит 40кг воды: 25кг приходится на жидкость, находящуюся внутри клеток, а 15кг составляет внеклеточная жидкость.

1. Основные понятия, определения, классификации

Повторение ранее изученного материала

Что называют раствором?

- **Раствором** называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из одного или нескольких компонентов.
- Всякий раствор состоит из растворителя и растворенного вещества.

Что называют растворителем?

• ***Растворитель*** - это тот компонент (как правило, преобладающий) агрегатное состояние, которого не изменяется при образовании раствора.

1. Классификация растворов

1 По агрегатному состоянию
различают:

- газообразные,
- жидкие и
- твердые растворы.

Что такое «растворимость»?

• **Растворимость** - это способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Мера растворимости характеризуется **коэффициентом растворимости**, который равен числу граммов растворенного вещества в 100 граммах воды

$$[K] = \frac{g(p.v.)}{100g(H_2O)} \quad 7$$

2 По растворимости

Классификация веществ по растворимости

ВЕЩЕСТВА

Растворимые

Больше 1 г
в 100 г воды

NaCl , KNO_3

Малорастворимые

От 0,01 г до 1 г
в 100 г воды

CaSO_4 , Ca(OH)_2

Практически
нерастворимые

Меньше 0,01 г
в 100 г воды

BaSO_4 , CaCO_3 , Ag

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
OH^-		Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	М	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	—
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	М	Р	Р
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	—	Н	—	—
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — растворимые

М — малорастворимые

Н — нерастворимые

— — разлагаются водой или не существуют

3 По концентрации. Растворы с большой концентрацией растворенного вещества называются *концентрированными*, с малой – *разбавленными*.

4 По насыщенности

При определенных условиях (температуре, давлении) растворение одного компонента в другом ограничено. Поэтому различают

***ненасыщенные,
насыщенные и
пересыщенные растворы.***

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, является **насыщенным**. Растворимость – это содержание вещества в насыщенном растворе

Раствор с концентрацией растворенного вещества меньше его растворимости называется **ненасыщенным**.

Если концентрация растворенного вещества превышает его растворимость, раствор называется

пересыщенным. Пересыщенные растворы образуются при охлаждении или испарении растворителя, неустойчивы и при внесении затравки или перемешивании выделяют избыток компонента.

Классификация растворов

По содержанию
растворенного
вещества

Разбавленные

< 10 г на 100 г
раствора

Концентрированные

> 10 г на 100 г
раствора

Деление условное,
возможны варианты!

По насыщенности

Ненасыщенные

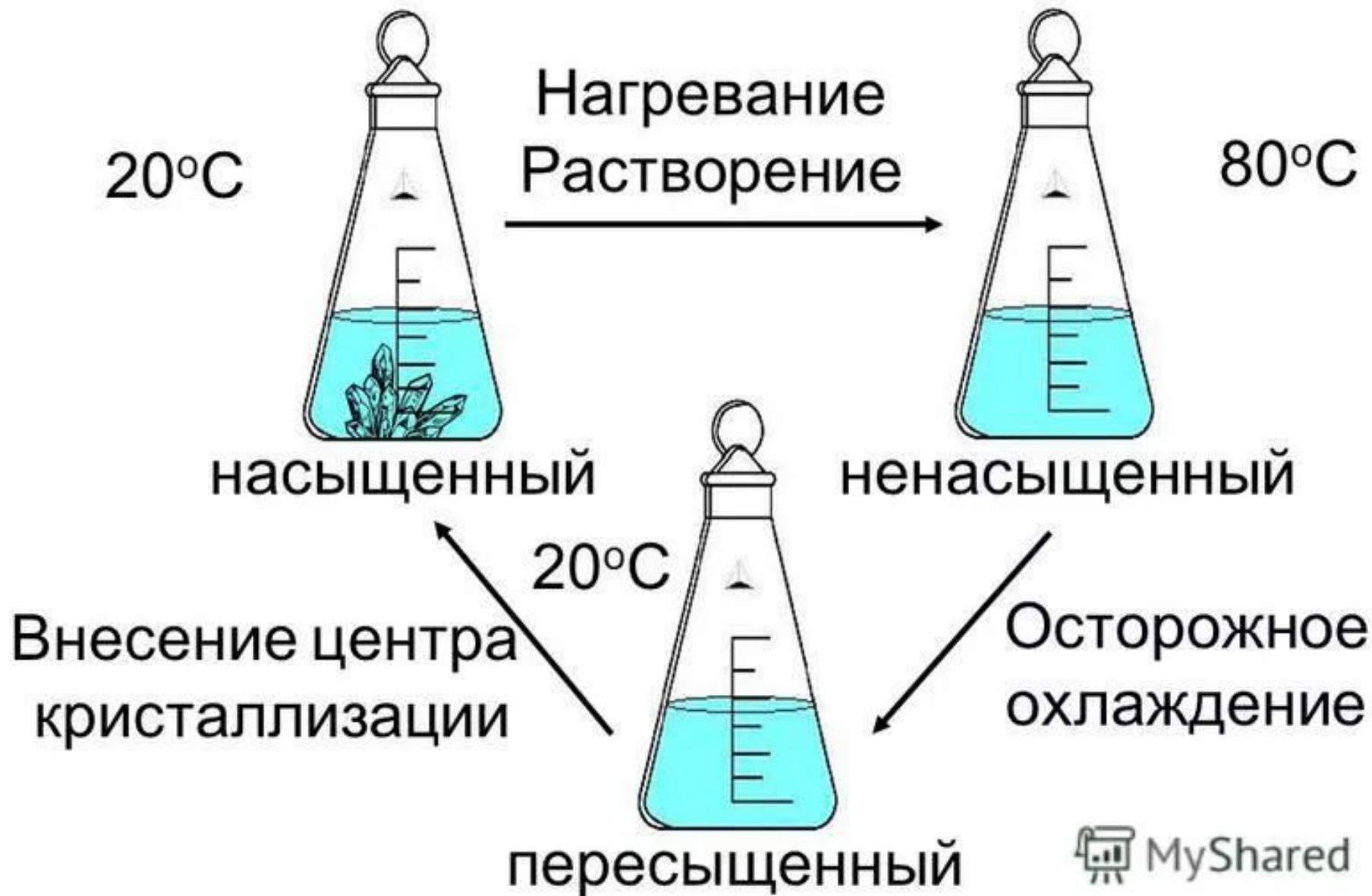
Насыщенные

Пересыщенные

Деление однозначное,
но в зависимости от
условий!

Одно не
связано с
другим
НИКАК!

Пересыщенные растворы



5 В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы.

6 В зависимости от pH среды: кислые, нейтральные и щелочные (основные) и т.д.

2. Физическая и химическая теория растворов

Физическая теория растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя без какого-либо взаимодействия между ними. Движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы. Тепловые эффекты и контракцию (уменьшение объема раствора) при растворении теория не объясняет.

Химическая теория рассматривает процесс растворения как сложный физико-химический процесс разрушения связей в исходных веществах и образования новых связей между растворителем и растворяемым веществом. Это объясняет тепловые эффекты и изменение объема системы при растворении.

Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух ПОДХОДОВ.



Растворы занимают промежуточное положение между физическими смесями и химическими соединениями.

Как физические смеси они имеют переменный состав, сохраняют свойства отдельных компонентов и возможность разделения их физическими методами.

Как химические соединения: они однородны, имеют тепловые эффекты при растворении, образуют гидраты (или в общем случае — **сольватов**) ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), кристаллогидраты ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), уменьшаются в объеме при растворении (*контракция*).

3. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ

Теплотой или энтальпией растворения – называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении.

$$[\Delta H_{\text{раств}}] = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Что происходит при растворении?

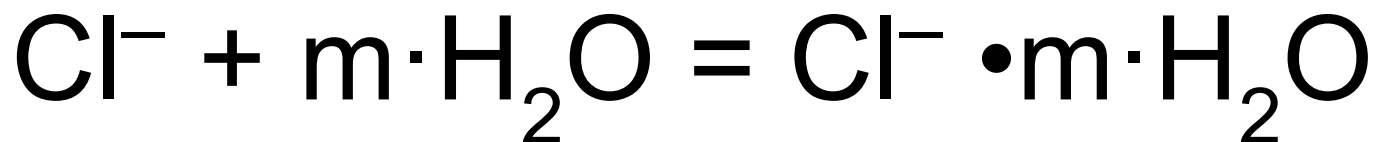
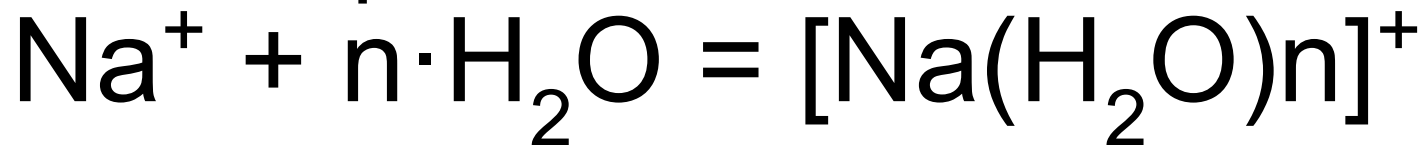
а) разрушение структуры
растворенного вещества

$\Delta H_{\text{разр.}} > 0$ тепло поглощается



б) гидратация

$\Delta H_{\text{гидр}} < 0$ тепло выделяется



$$\Delta H < 0 \quad \Delta S < 0$$

В)

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{разр.}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

Если $\Delta H_{\text{разр.}} > \Delta H_{\text{гидр}}$ — то
процесс *эндотермический*,

Если $\Delta H_{\text{разр.}} < \Delta H_{\text{гидр}}$ — то
процесс *экзотермический*.

Энтропия растворения

$$[\Delta S_{\text{раств}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

- Энтропия растворения твердых и жидких веществ всегда возрастает **$\Delta S > 0$**
- Энтропия растворения газов **$\Delta S < 0$**

Энергия Гиббса

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T \cdot \Delta S_{\text{раств}} \quad (1)$$

$\Delta G_{\text{раств}} < 0$ – растворение
идет самопроизвольно.

ΔG насыщенного раствора
равна нулю.

При оценке возможности растворимости различных веществ в растворителях следует пользоваться эмпирическим правилом "подобное растворяется в подобном": полярные вещества (соли, гидроксиды, кислоты) хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, спирт), а неполярные (парафин) - в неполярных (бензин).

4 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Массовая доля (процентная концентрация) ω – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-pa}} \quad [\%, \text{ доли}] \quad (2)$$

где m_B -масса растворенного вещества В;

m_{p-pa} -масса раствора;

ω - массовая доля растворенного вещества В

Молярная доля χ – это отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор, включая растворитель:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad [\%, \text{ доли}] \quad (3)$$

Молярная концентрация (молярность раствора) C — это отношение количества растворенного вещества к объему растворителя:

$$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{раствора}}} \quad [\text{моль/л}] \quad (4)$$

Моляльная концентрация (моляльность раствора) C_m — это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_{mi} = \frac{n_i}{m_{\text{растворителя}}} \quad [\text{моль/кг}] \quad (5)$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, нормальность раствора) C_n – это отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$C_{э.i} = \frac{n_{э.i}}{V_{\text{раствора}}} \quad [\text{моль/л}] \quad (6)$$

По Международной системе единиц (СИ) молярная концентрация эквивалента выражается в моль/м³, но наиболее часто используется моль/л или моль/дм³.

5. Растворимость газов в жидкостях

Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях.

Газовые смеси описываются **законом Дальтона:**
общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i = \sum_{i=1}^i P_i \quad (7)$$

Парциальное давление газа в смеси равно тому давлению, которым он обладал бы один, занимая тот же объем при той же температуре, что и смесь:

$$P_i = P_{\text{см}} \chi_i \quad (8)$$

где

χ_i - мольная доля газа в смеси

Растворимость газов в жидкостях зависит от:

- природы газа и жидкости,
- давления,
- температуры,
- концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при $t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1\text{ атм.}$ растворяется 0.017 л. азота, 748.8 л аммиака или 427.8 л хлороводорода.

Зависимость растворимости газа в жидкости от давления описывается законом Генри:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

$$C = k \cdot P \quad (9)$$

где

C – концентрация газа в жидкости;

k – константа Генри; коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа; (моль/(Па·л)).

Из уравнения следует, что с повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается.

Пример: Закон Генри лежит в основе кессонной болезни (у водолазов). При погружении происходит увеличение давления, а следовательно и растворимости газа в крови. При быстром подъеме с больших глубин происходит мгновенное выделение пузырьков газа за счет резкого уменьшения растворимости из-за падения давления. Пузырьки закупоривают кровеносные сосуды, что приводит к тяжелому поражению тканей и даже гибели.



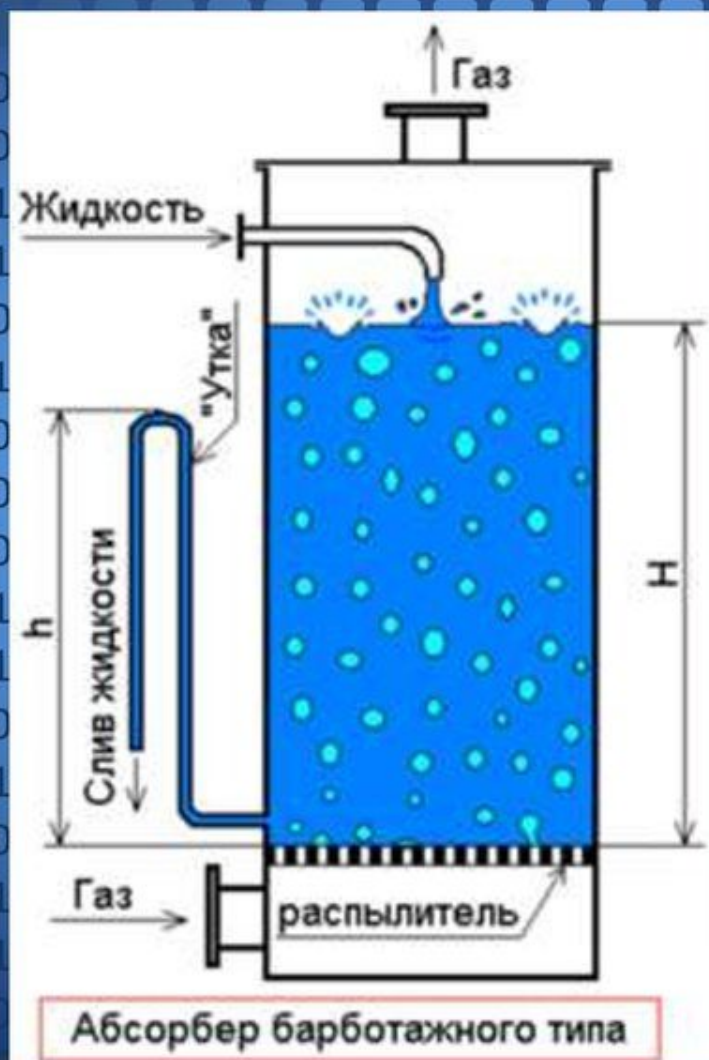
Закон Генри – Дальтона (для смесей газов): *Растворимость каждого компонента газовой смеси в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.*

Закон Генри и Генри-Дальтона справедливы только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными.

В технологии процесс растворения газов в жидкостях называют **абсорбцией**, а растворимость газов в жидкостях принято характеризовать *коэффициентом абсорбции*.

Коэффициент абсорбции α — это объем газа, приведенный к нормальным условиям (P_0 , T_0), который поглощается одним объемом жидкости при нормальном давлении и заданной температуре.

Абсорберы барботажного типа



Абсорбер со сплошным
барботажным слоем



Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется **уравнением Клаузиуса – Клапейрона**:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

где

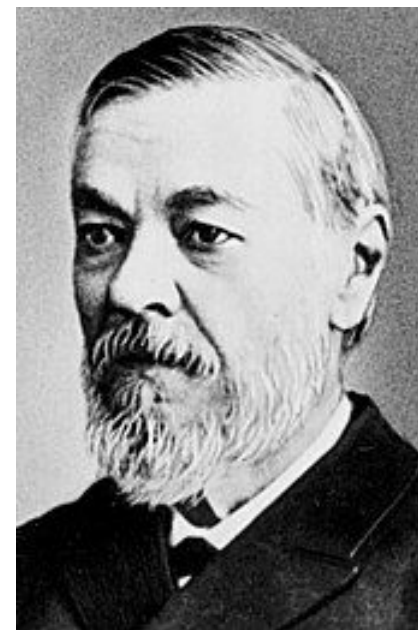
χ_1, χ_2 - мольные доли газа в растворе при температурах T_1 и T_2 соответственно;

ΔH – теплота растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе; Дж/моль.

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота ($\Delta H < 0$), поэтому **с повышением температуры растворимость уменьшается.**

Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ.

Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов, русский врач-физиолог **Иван Михайлович Сеченов (1829—1905)** установил следующую закономерность (**закон Сеченова**): *растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов.*



$$\lg \frac{X_0}{X} = KC$$

где X и X_0 – растворимость газа в чистом (11)
растворителе и растворе электролита;
 C – концентрация электролита, моль/л;
 K – константа, характерная для данного эл-та⁴⁰

6. Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут *смешиваться в любых соотношениях* (неограниченная взаимная растворимость) (вода – этиловый спирт, вода – уксусная кислота);

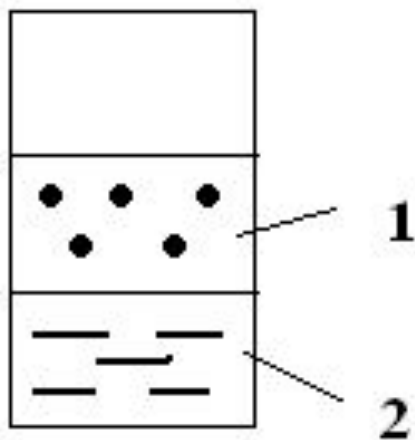
быть *практически нерастворимыми друг в друге* (вода – керосин, вода – ртуть);

либо *обладать ограниченной растворимостью* (вода – анилин, метиловый спирт – гексан и др.)

Ограниченно растворимые друг в друге жидкости

Рассмотрим на примере системы анилин – вода.

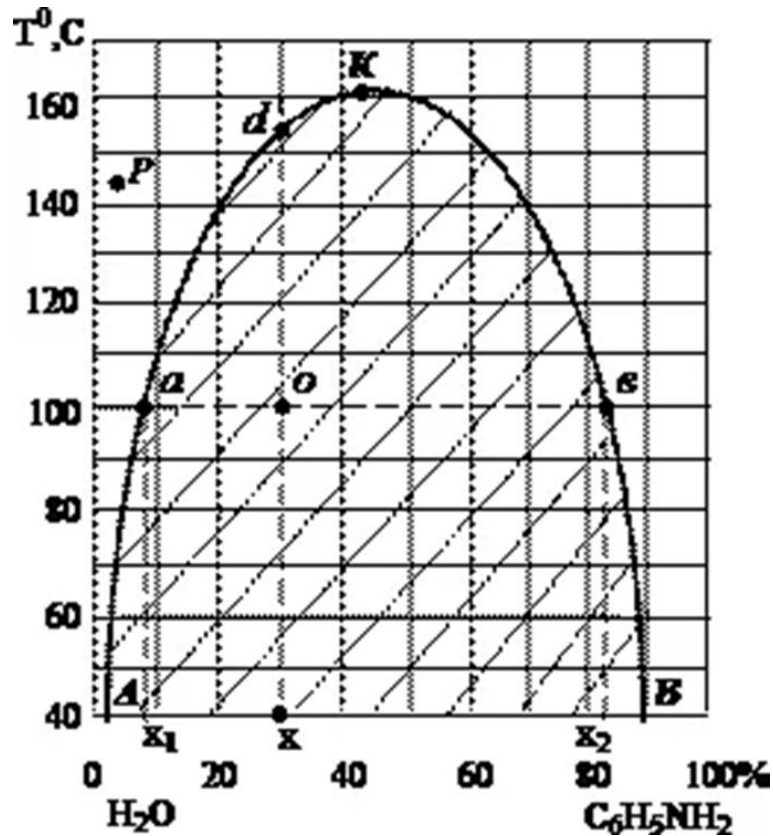
Если смешать воду и анилин, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав



1 – раствор анилина в воде

2 – раствор воды в анилине

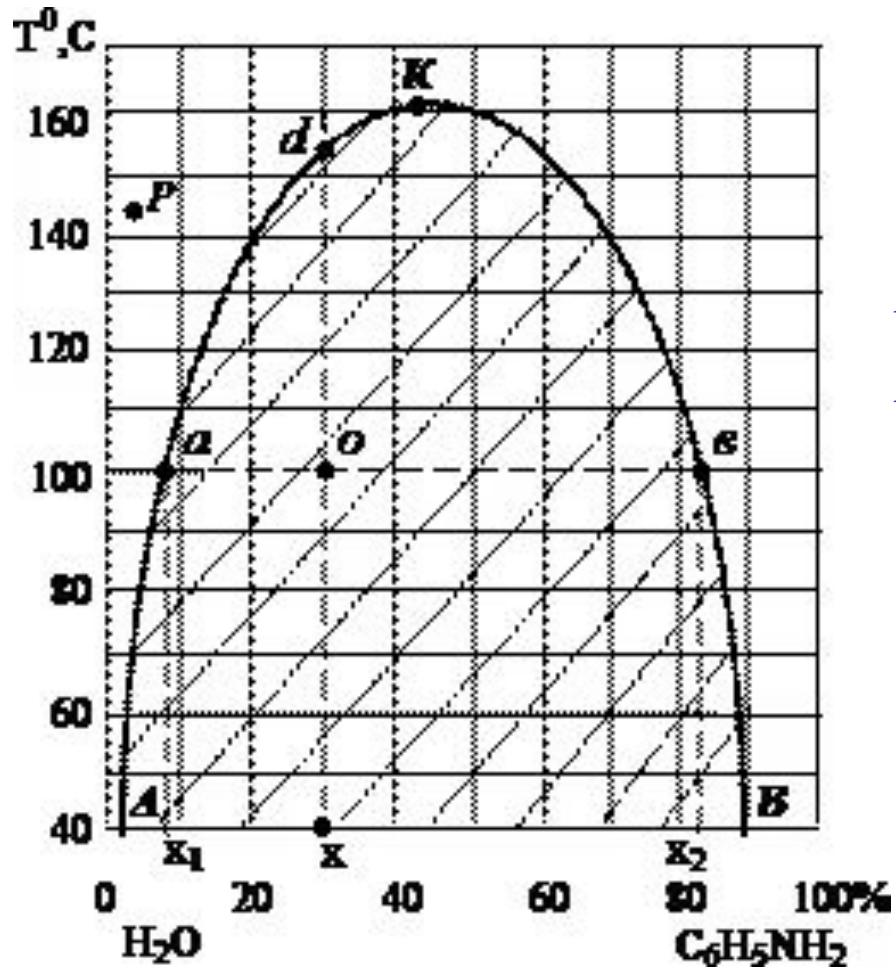
Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью *диаграммы взаимной растворимости*.



Взаимная растворимость жидкостей в этой системе увеличивается с ростом температуры.

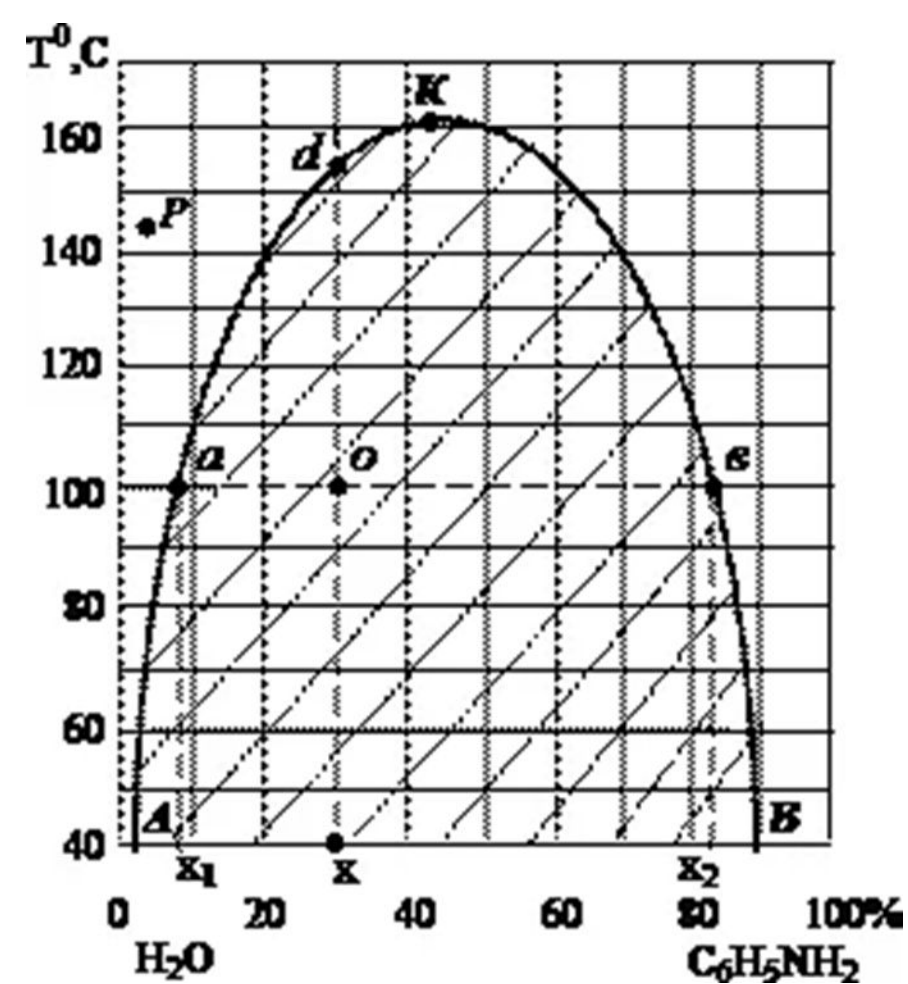
При некоторой температуре, называемой **критической температурой расслоения (т. К)** взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной.

Рис. - Диаграмма растворимости системы анилин – вода



Кривая *АКВ* называется *бинодальной кривой растворимости* или *кривой расслоения*,
 ветвь *АК* отражает растворимость анилина в воде,
 ветвь *ВК* характеризует растворимость воды в анилине в зависимости от температуры.

Бинодальная кривая АКВ делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой и гетерогенную, находящуюся под кривой расслоения.



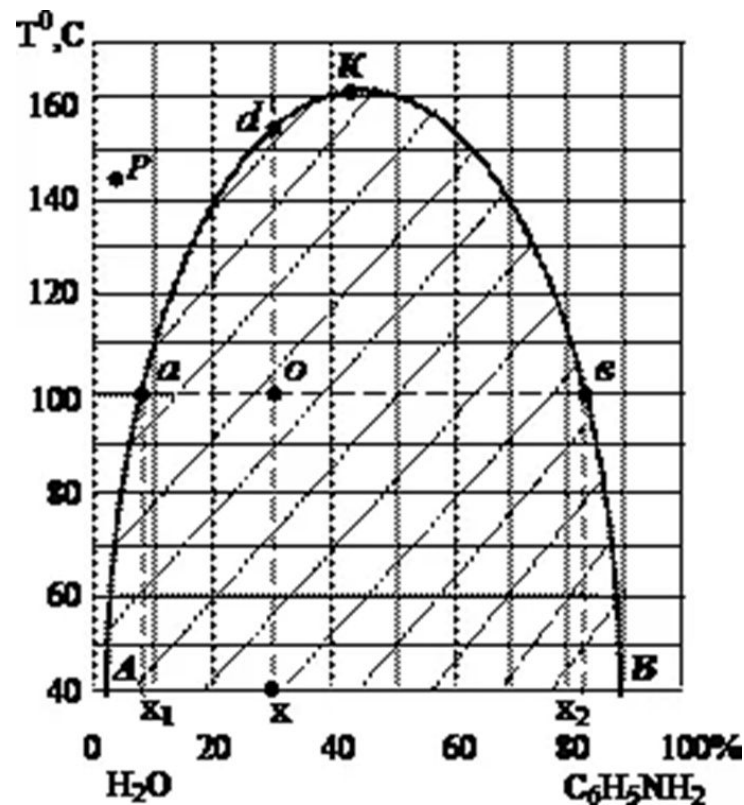
По диаграмме взаимной растворимости можно определить состав исходной смеси и состав двух сопряженных растворов, которые образуются при расслоении системы.

Например, рассмотрим исходную смесь двух жидкостей, которая содержит 70% воды и 3% – анилина (состав x).

Эта смесь будет расслаиваться при обычных условиях и даже при нагревании системы до 155°C.

При температуре, например 100°C рассматриваемая смесь представляет собой два сопряженных раствора, состав которых определяется точками:

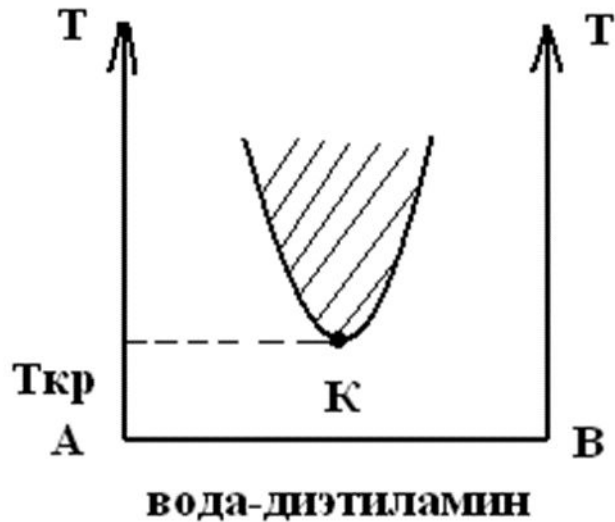
x_1 (93% H_2O , 7% $C_6H_5NH_2$), - раствор анилина в воде
 x_2 (84% $C_6H_5NH_2$, 16% H_2O) – раствор воды в анилине



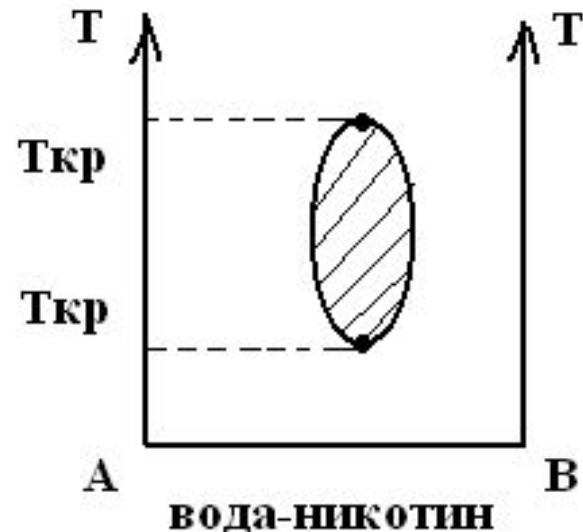
Точка K разделяет бинодальную кривую на две ветви и называется **верхней критической точкой растворения**, а соответствующая ей температура — **верхней критической температурой растворения**.

Существуют системы с **нижней критической температурой** растворения.

Например, система **вода-диэтиламин**.



Есть системы с **двумя критическими температурами** (верхней и нижней),
Например, система **вода-никотин**.



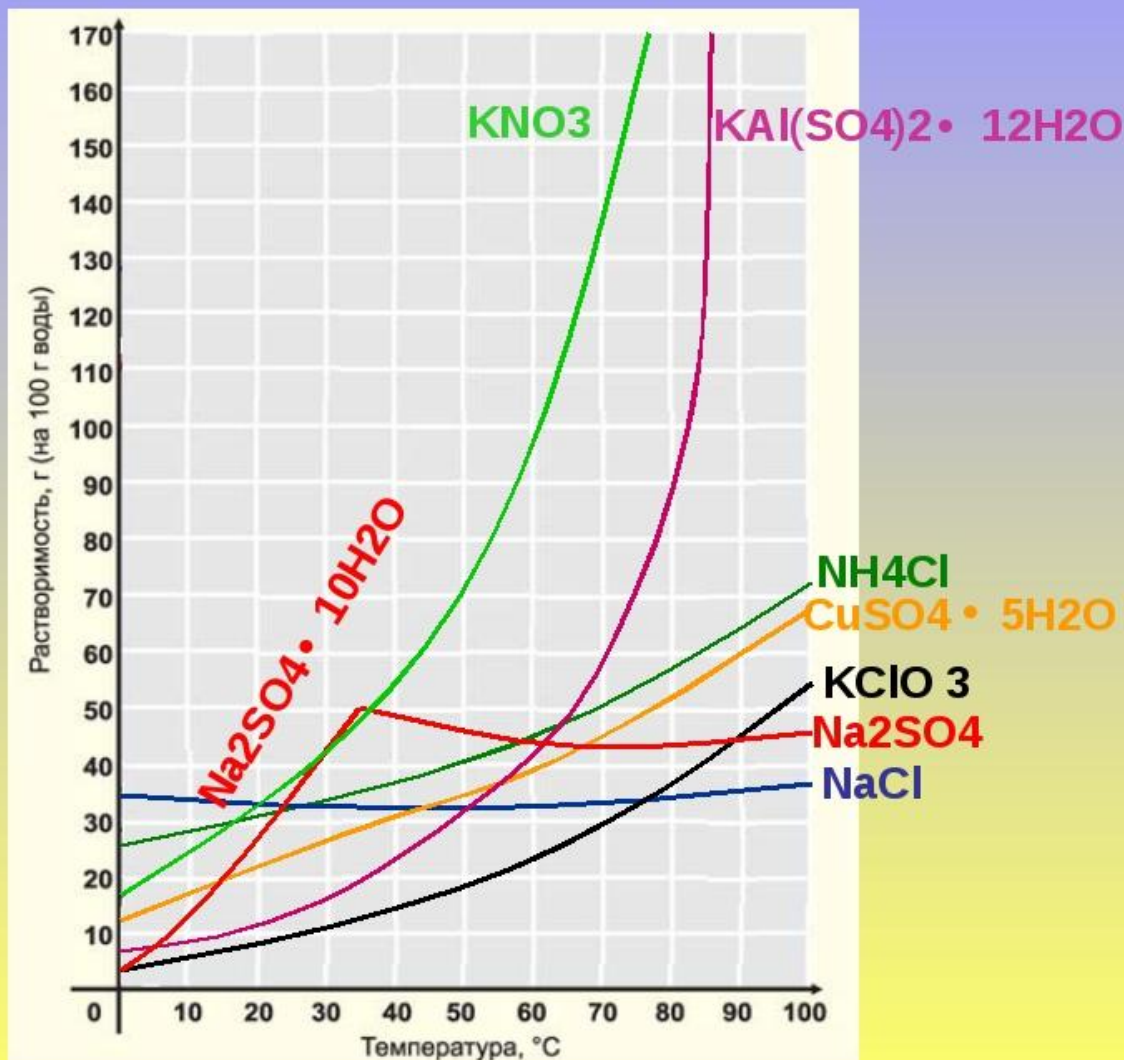
7. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных.

принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

Зависимость растворимости S от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости.

КРИВЫЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ



Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье).