

ХИМИЯ

Дисперсные системы. Растворы.

Дисперсные системы

Системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе, называют дисперсными.

Дисперсионная среда – вещество, образующее сплошную непрерывную фазу, в которой происходит распределение другого вещества в виде раздробленных частиц того или иного размера.

Вещество, которое распределяется в дисперсионной среде, называется дисперсной фазой.

Классификация дисперсных систем

По размеру дисперсной фазы:

1. *Истинные растворы.* Размер частиц меньше 10^{-9} м (ионная или молекулярная степень раздробленности, гомогенная система). В истинных растворах степень «дробления» вещества соответствует размерам молекул (ионов), следовательно, исчезает поверхность раздела и система становится гомогенной (однородной).
2. *Коллоидные растворы.* Размер частиц составляет 10^{-7} - 10^{-9} м (микрорегетерогенные, тонкодисперсные системы, довольно устойчивы).
3. *Грубодисперсные системы* (суспензии, взвеси, эмульсии). Размер частиц больше 10^{-7} м. Для грубодисперсных систем размер частиц дисперсной фазы значительный, что позволяет им сохранять все свойства фазы, поэтому такие системы и рассматриваются как гетерогенные (гетерогенные системы неустойчивы, $\Delta G > 0$).

Классификация дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Газ	Газ	Газовые смеси
	Жидкость	Туманы, облака
	Твердое тело	Пыль, дым
Жидкость	Газ	Пена
	Жидкость (несмешивающиеся жидкости)	Эмульсии (молоко, крема, нефть)
	Твердое тело (нерастворимое в данной жидкости)	Суспензии, взвеси (глина в воде)
Твердое тело	Газ	Твердые пены (пенопласты, пемза, пеностекло)
	Жидкость	Твердые эмульсии (вода в парафине, жемчуг)
	Твердое тело	Сплавы, твердые растворы

Растворы

Раствор – многокомпонентная, однофазная, равновесная система переменного состава.

Компонентами раствора являются растворитель (среда) и растворенное вещество (или несколько веществ), равномерно распределенные в растворителе в виде молекул, атомов или ионов.

Растворителем принято считать вещество, агрегатное состояние которого в процессе образования раствора не меняется. При одинаковом агрегатном состоянии всех компонентов раствора растворителем считают то вещество, концентрация которого выше.

Типы растворов

Растворы делятся по концентрации на:

- Неконцентрированные (менее 1 моль/л)
- Концентрированные (1 моль/л и более)

Растворы делятся по степени насыщения на:

- Ненасыщенные
- Насыщенные
- Пересыщенные

Растворы делятся по результату взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем на:

Молекулярные растворы (вещество не диссоциирует на ионы)

Ионные (вещество диссоциирует на ионы)

Способы выражения концентрации раствора

- Массовая доля
- Молярная доля
- Объемная доля
- Молярная концентрация
- Молярная концентрация эквивалента
(нормальность)
- Моляльность
- Титр

Массовая доля. Молярная доля. Объемная доля.

Массовая доля (w) – отношение массы вещества к массе раствора:

$$W = 100\% * m_{\text{вещ}} / m_{\text{р-ра}}$$

Молярная доля (N) – отношение количества моль вещества к сумме количества моль всех компонентов раствора:

$$N = 100\% * n_{\text{вещ}} / n_{\text{р-ра}}$$

Объемная доля (ϕ) – отношение объема вещества к объему всего раствора:

$$\phi = 100\% * V_{\text{вещ}} / V_{\text{р-ра}}$$

Молярная концентрация. Молярная концентрация эквивалента.

Молярная концентрация (С) – показывает сколько моль вещества содержится в определенном объеме раствора(1л):

$$C = n_{\text{вещ}} / V_{\text{р-ра}}$$

Молярная концентрация эквивалента (Н) показывает сколько моль эквивалента вещества содержится определенном объеме раствора(1л):

$$H = n_{\text{эkv}} / V_{\text{р-ра}}$$

Моляльность. Титр.

Моляльность (Сm) – показывает количество моль растворенного вещества в определенной массе растворителя(1кг):

$$Cm = n_{\text{вещ}} / m_{\text{р-ля}}$$

Титр(Т) – показывает массу вещества, растворенную в определенном объеме раствора(1л):

$$T = m_{\text{вещ}} / V_{\text{р-ра}}$$

Задание

Рассчитать молярную долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльность и титр 20% по массе водного раствора NaOH. Плотность для простоты расчетов принять равной 1 г/см^3 .

Растворимость

Способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях имеет количественное выражение, называемое растворимостью. Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе при данной температуре.

По содержанию растворенного вещества растворы делятся на:

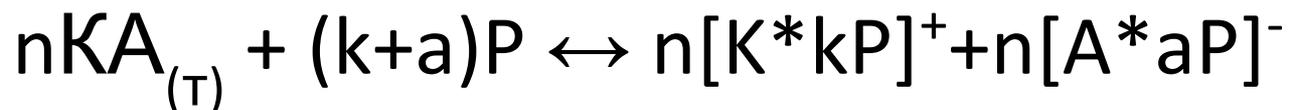
Ненасыщенные

Насыщенные

Пересыщенные

Ненасыщенные растворы

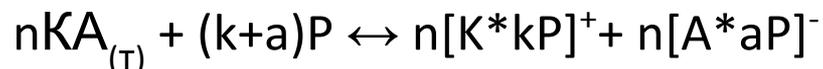
Если концентрация вещества в растворе при заданных условиях меньше его растворимости, то раствор является ненасыщенным:



В случае с ненасыщенным раствором равновесие смещено вправо, добавляемое вещества КА полностью растворяется.

Насыщенные растворы

Насыщенным раствором называется такой раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества:



Скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Константа равновесия для этого выражения будет равна:

$$K = ([\text{K}^*\text{kP}]^n \cdot [\text{A}^*\text{aP}]^n) / ([\text{KA}]^n \cdot [\text{P}]^{(k+a)})$$

Поскольку сольватацией пренебрегают, а равновесная концентрация растворителя и твердой фазы равна 1, то это выражение упрощается:

$$K = [\text{K}]^n [\text{A}]^n$$

Произведение равновесных концентраций катиона и аниона в соответствующих степенях называется произведением растворимости. Если в растворе имеется две соли с общим катионом, или анионом, то их растворимость будет определяться равновесной концентрацией общего иона и произведениями растворимости соответствующих солей.

Пересыщенные растворы

Пересыщенным раствором называют раствор, концентрация которого больше растворимости.

Получают такие растворы медленным и осторожным охлаждением насыщенного раствора.

Такие растворы крайне нестабильны. Механическое воздействие, или добавление небольшого кристалла может вернуть систему в состояние насыщенного раствора. Избыток вещества образует новую фазу (выпадет в осадок).

Факторы, влияющие на растворимость.

Природа веществ – подобное растворяется в подобном:

- Полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях и плохо в неполярных.
- Неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных растворителях и плохо в полярных.

Внешние условия: температура и давление

Влияние температуры и давления определяется принципом Ле Шателье – Брауна.

Физико-химическая природа процесса растворения.

В процессе растворения происходит не только гомогенизация системы и разрушение связей в растворяемом веществе. Растворители взаимодействуют с растворяемым веществом, образуя вокруг частицы растворенного вещества сольватную оболочку. Этот процесс взаимодействия между растворителем и растворяемым веществом называется сольватизацией. Если растворителем является вода, то тогда говорят об образовании гидратной оболочки и процессе гидратации.

Изменение энтальпии в процессе разрушения старых связей и процессе сольватации определяет тепловой эффект от растворения:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{св}} + \Delta H_{\text{сол}}$$

Поскольку в результате растворения происходит перераспределение химических связей, то растворы можно было бы считать продуктом химической реакции. Но состав раствора может меняться в очень широких пределах, поэтому раствор рассматривают как нечто среднее между химическим веществом и механической смесью.

Общие свойства растворов

Вне зависимости от того, к какому типу принадлежит раствор, он всегда имеет так называемые коллигативные свойства:

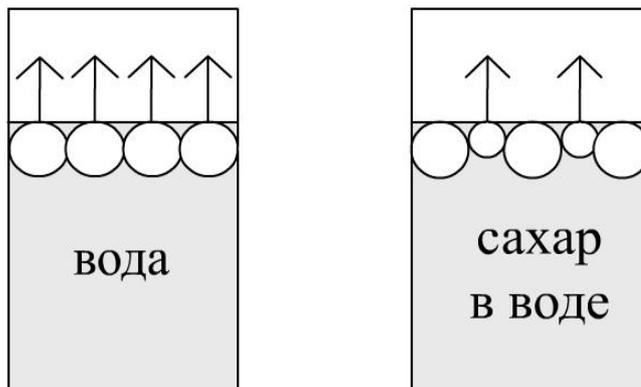
Изменяется давление пара над раствором.

Изменяются температуры кипения и замерзания.

Появляется явление осмоса.

Эти свойства описываются двумя законами Рауля и законом Вант-Гоффа.

Понижение давления растворителя



Во первых, молекулы растворенного вещества встраиваются в поверхность раздела фаз, в результате с той - же поверхности может испаряться меньшее количество молекул растворителя.

Во вторых, из-за сольватации молекулы растворителя входят в сольватную оболочку, что снижает способность растворителя к испарению.

Первый закон Рауля

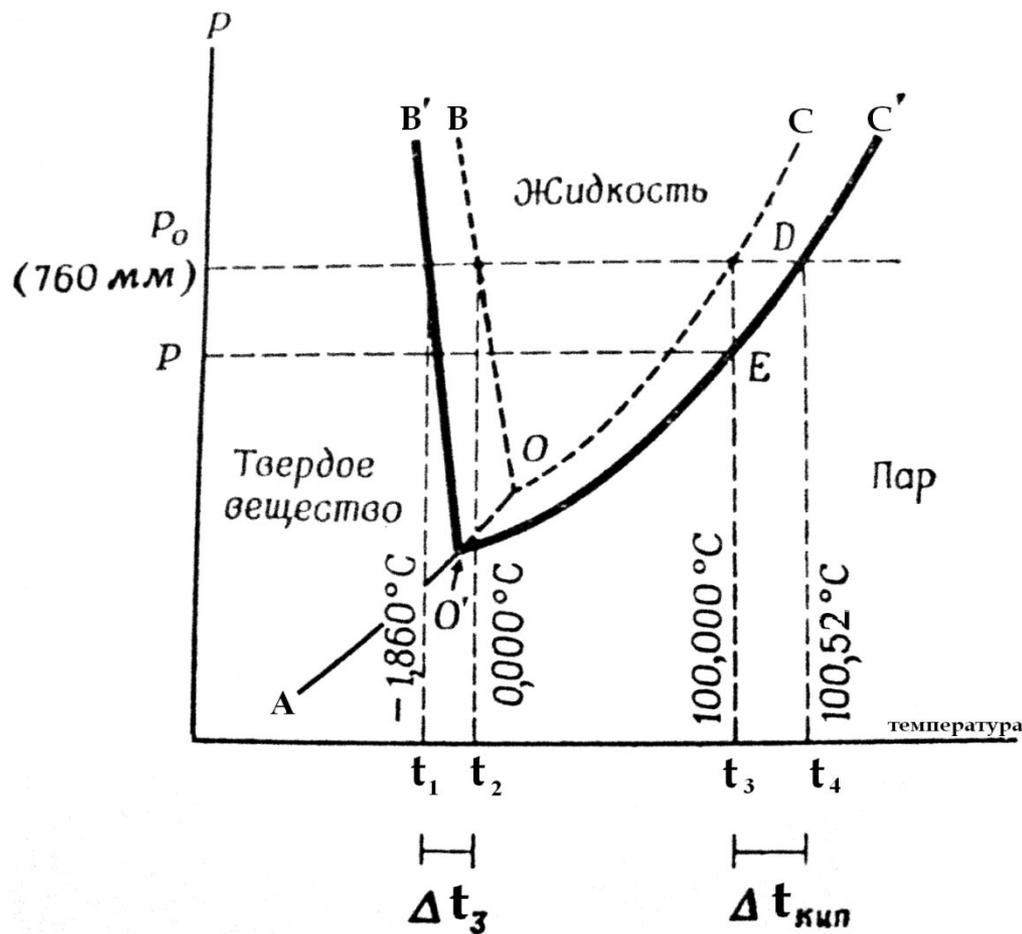
Относительно понижение давления пара над растворителем равно молярной доли растворенного вещества.

$$\Delta P / P_0 = N_{\text{вещ}}$$

Если мы учтем, что $N_{\text{р-ля}} = 1 - N_{\text{вещ}}$, а $\Delta P = P_0 - P_{\text{р-ра}}$, то закон Рауля можно переписать следующим образом:

$$P = P_0 N_{\text{р-ля}}$$

Изменение температур кипения и замерзания



Падение давления пара над растворителем приводит к тому, что линия на фазовой диаграмме будет смещаться вниз, что расширит область существования жидкой фазы.

Кривая ВОС – границы существования воды в виде жидкости.

Кривая В`О`С` - границы существования раствора сахара в воде в виде жидкости.

Второй закон Рауля

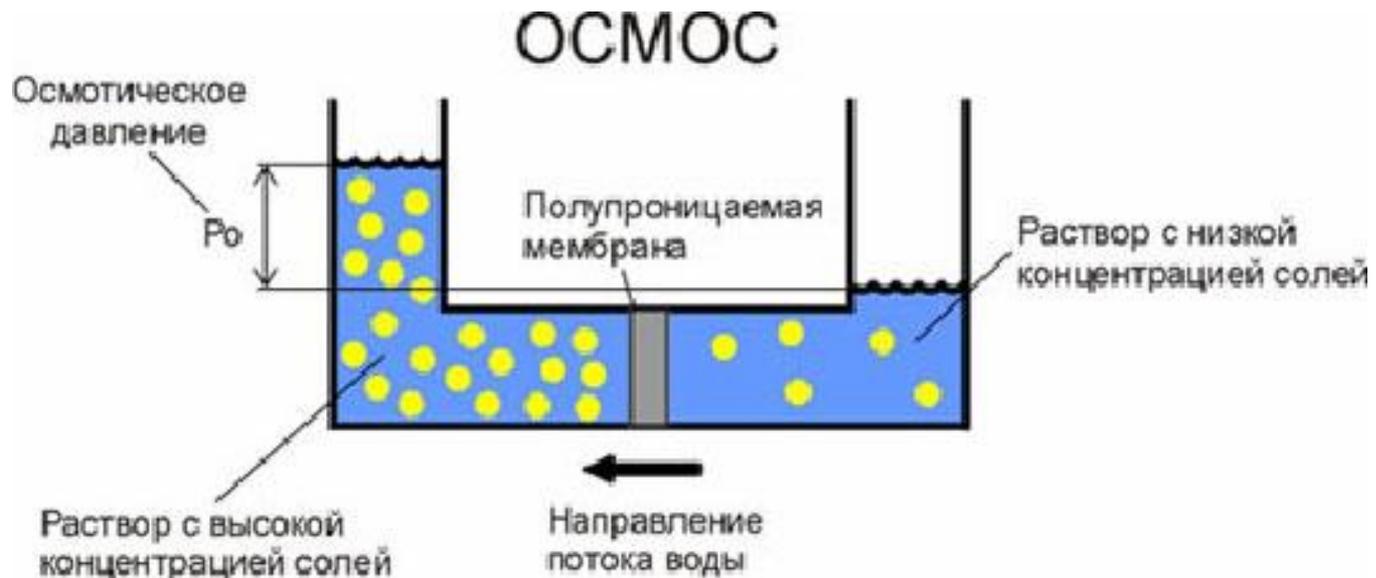
Повышение температур кипения и кристаллизации растворов прямопропорционально моляльности растворов:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot C_m$$
$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m$$

- $K_{\text{эб}}$ и $K_{\text{кр}}$ - соответственно, эбулиоскопическая и криоскопическая константы. Они показывают изменение соответствующих температур при увеличении концентрации раствора на 1 моль/кг. Для воды $k_{\text{эб}} = 0,52^\circ\text{C}$, $k_{\text{кр}} = 1,86^\circ\text{C}$.

Осмоз

Осмоз – это явление движения частиц растворителя через полупроницаемую перегородку из раствора с меньшей концентрацией в раствор большей концентрацией. Осмос продолжается до тех пор, пока не выровняются концентрации растворов.



Осмотическое давление

Осмотическое давление – это давление, которое необходимо приложить к системе, что бы осмос прекратился.

Осмотическое давление зависит от температуры и концентрации растворенного вещества:

$$P_{\text{осм}} = CRT \text{ – закон Вант-Гоффа}$$

C – молярная концентрация, моль/л, T – температура, К, R – универсальная газовая постоянная, $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа.

Осмоз в биологии и технологиях

Стенки клеток обладают свойствами полупроницаемых мембран, поэтому в любой ситуации, когда клетка контактирует с раствором или водой наблюдается явление осмоса:

Семена растений, находясь в воде набухают.

Впитывание воды в кишечнике происходит благодаря явлению осмоса.

Клетка, помещенная в раствор соли теряет воду – это явление называется плазмолизом. Например, в мёде погибает большая часть бактерий из – за того, что вода из клетки через клеточную оболочку переходит в мед.

В регионах с недостатком пресной воды с помощью обратного осмоса опресняют морскую воду.

Изотонический коэффициент

Коллигативные свойства определяются количеством растворенного вещества. В растворах электролитов (ионные растворы) из-за диссоциации вещества количество частиц увеличивается, поэтому при расчетах коллигативных свойств (I и II законы Рауля, закон Вант-Гоффа) вводится поправочный коэффициент (i), который называется изотоническим.

Изотонический коэффициент

$$\frac{\Delta P^{\text{ЭКС}}}{\Delta P_{\text{расч}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{ЭКС}}}{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{расч}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{ЭКС}}}{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{расч}}} = \frac{P_{\text{осм}}^{\text{ЭКС}}}{P_{\text{осм}}^{\text{расч}}} = i$$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i N_2$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i K_{\text{эб}} \cdot C_m$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K_{\text{кр}} \cdot C_m$$

$$P_{\text{осм}} = i C RT$$

Изотонический коэффициент

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз частиц в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита той - же концентрации:

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

α – степень диссоциации электролита, n – количество ионов, на которые диссоциирует электролит.

Задание

Рассчитать давление водяного пара, $P_0 = 3,17$ кПа, температуры замерзания и кипения ($k_{эб} = 0,52^\circ\text{C}$, $k_{кр} = 1,86^\circ\text{C}$) и осмотическое давление ($T = 25^\circ\text{C}$) 10% по массе раствора ацетона в воде, плотность раствора принять равной 1 г/см³.

Ответ: