

Растворы

Растворы

- **Раствор** может быть определен как однофазная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов. Каждый из компонентов распределен в массе другого в виде молекул, атомов или ионов.

Концентрация растворов

- Обычно концентрацию выражают:
- - в граммах растворенного вещества в 100 г раствора, массовые проценты;
- - в молях растворенного вещества в 1 л раствора (молярная концентрация M), моль на литр;
- - в граммах растворенного вещества в 1 л раствора (массовая концентрация), грамм на литр;
- - в молях растворенного вещества в 1 кг растворителя (моляльная концентрация m), моль на килограмм;
- - в мольных долях N - отношение числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех веществ, составляющих данный раствор, молярные проценты;
- - в грамм-эквивалентах растворенного вещества в 1 л раствора (нормальная концентрация n), грамм-эквивалент на литр.

**Разбавленные растворы.
Понижение давления
насыщенного пара
растворителя.**

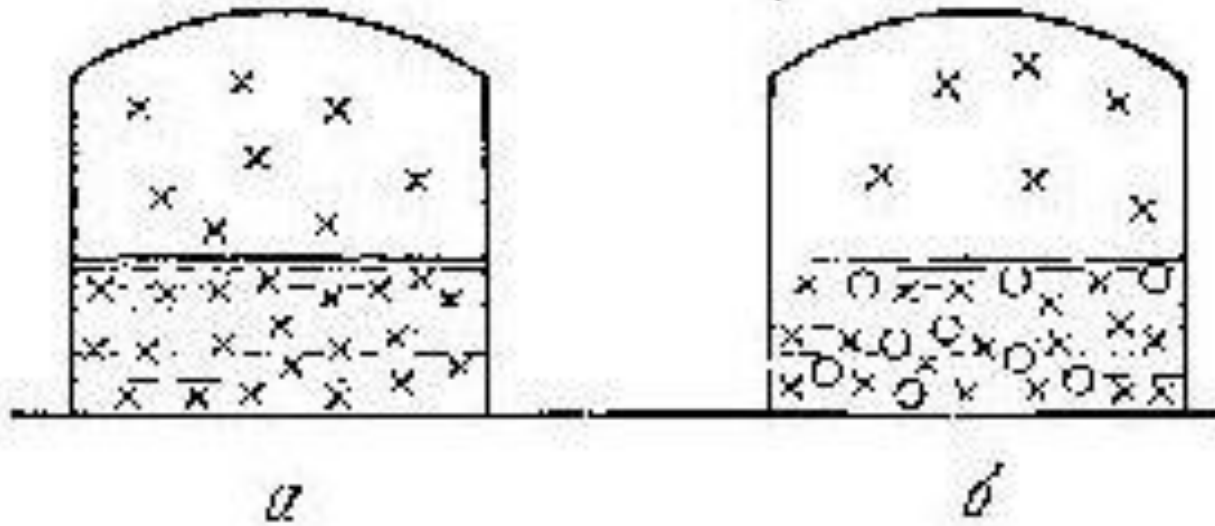


Схема испарения растворителя:
 а — из чистого растворителя; б — из раствора.

- В результате равновесие между жидкостью и паром установится при меньшей концентрации пара, т. е. при меньшем его давлении. Следовательно, *давление насыщенного пара растворителя над раствором должно быть всегда меньшим, чем над чистым растворителем. При этом понижение давления пара будет пропорциональным концентрации растворенного вещества в растворе.*

Давление насыщенного пара p_A данного компонента А над раствором прямо пропорционально относительному содержанию его молекул в растворе, т. е. его мольной доле N_A :

$$p_A = K \cdot N_A$$

При $N_A = 1$ давление p_A представляет собой давление насыщенного пара данного компонента p_A^0 . Следовательно, равенство принимает вид

$$p_A = p_A^0 \cdot N_A$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

Этот закон называется законом Рауля (1887).

Пример. Определить давление насыщенного пара воды при 25 °С над водным раствором сахара (сахарозы), моляльность которого равна 0.200 зная, что давление насыщенного пара чистой воды при этой температуре равно 23,756 мм рт. ст.

Решение. Моляльность определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя, т. е. в данном случае в $1000/18,01 = 55,52$ молей воды. Следовательно, мольная доля сахарозы в растворе $N_B = 0,200/(55,52 + 0,200) = 0,00359$.

$N_B + N_A = 1$. По закону Рауля: $p_A = p_A^0 \cdot N_A = p_A^0 \cdot (1 - N_B)$, откуда N_B :

$$\frac{P_A^0 - p_A}{P_A^0} = \frac{23,756 - p_A}{23,756} = 0,00359$$

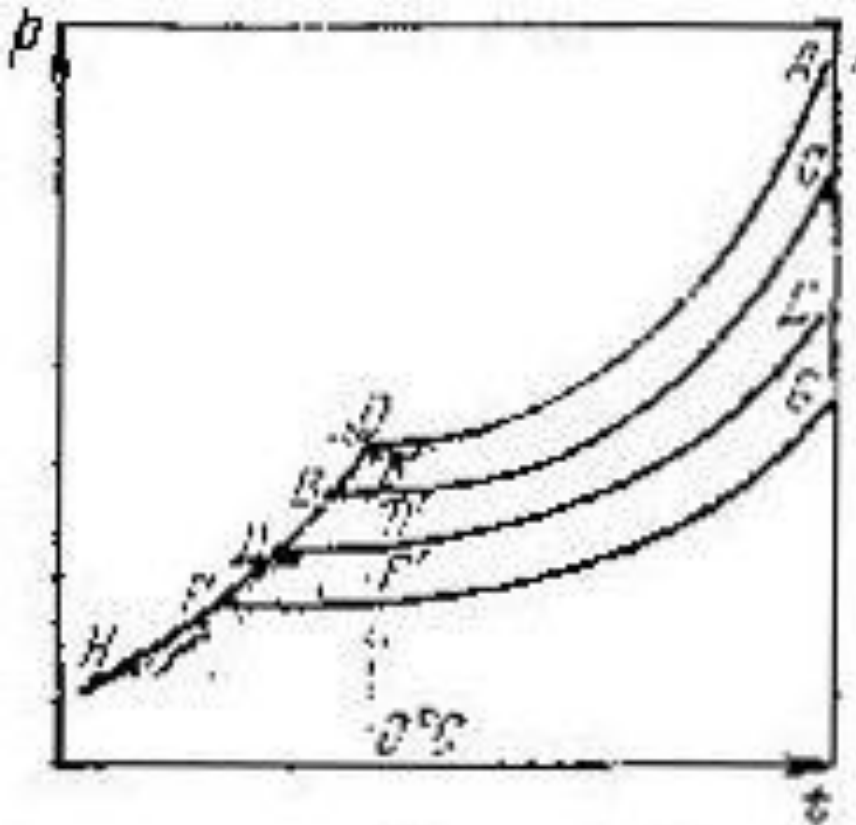
Откуда давление пара воды над раствором

$$p_A = 23,671 \text{ мм рт. ст.}$$

Температура кристаллизации разбавленных растворов

- **Температурой начала кристаллизации раствора** называют температуру, при которой при охлаждении раствора начинается образование кристаллов.
- ***Температурой начала кристаллизации раствора*** называется *температура, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава*.
- **Температуру начала кристаллизации** называют также *температурой замерзания раствора*.

- Опыт показывает, что раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Так, морская вода замерзает не при 0 °С, а при несколько более низкой температуре.
- Такое изменение температуры замерзания раствора можно рассматривать как общее правило.
- Введем для характеристики температур замерзания раствором величину *понижения температуры замерзания* ΔT_3 , определяя ее как разность между температурами замерзания чистого растворителя T_3^0 , и раствора T_3 .



Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

- Кривая OA представляет зависимость давления насыщенного пара чистой воды от температуры, а кривые BC , DE и т. д. — давления насыщенного пара над растворами различных составов (они расположены ниже кривой OA , так как раствор обладает меньшим давлением насыщенного пара). Кривая OH выражает температурную зависимость давления насыщенного пара льда. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давления насыщенного пара растворителя над кристаллами и над раствором одинаковы, т. е. когда кривая OH пересечет кривую давления пара раствора данной концентрации.

Температура замерзания раствора является более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя.

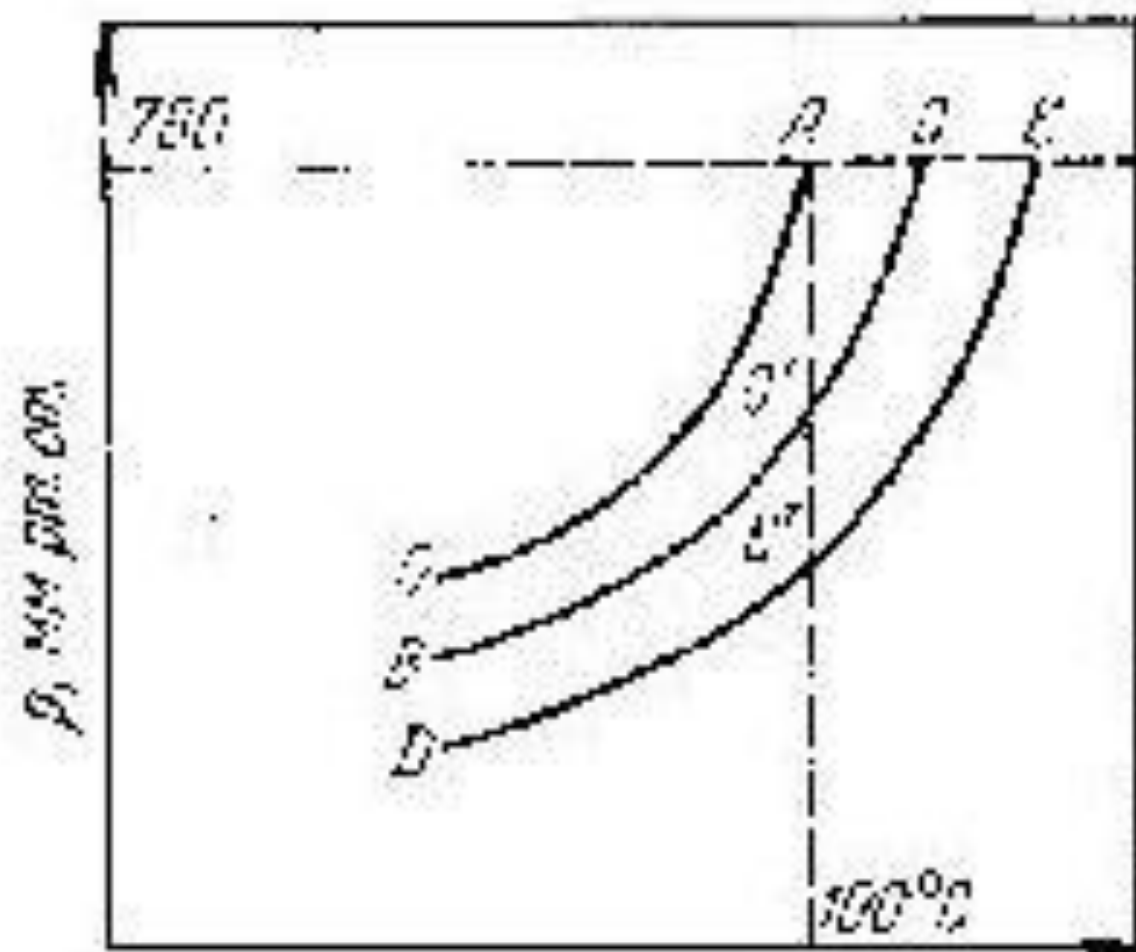
Понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_3 = K \cdot C$$

где C — концентрация растворенного вещества, например, выражаемая в молях на 1000 г растворителя, т. е. моляльность.

Для каждого растворителя коэффициент пропорциональности K является величиной постоянной. Он называется *молярным понижением температуры замерзания* или *криоскопической постоянной* (от греческого слова криос — холод). Так, для воды $K_{н,о}$ — 1,869.

Температура кипения разбавленных растворов



Повышение температуры вызывает разбавление растворов

- Любая жидкость — чистая или раствор кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара ее становится равным внешнему давлению.
- Чтобы найти, температуры кипения при нормальном давлении, следует провести на диаграмме изобару, отвечающую давлению 1 атм (760 мм рт. ст.). Температуры, при которых изобара пересечет кривые *OA*, *BC* и т. д., будут температурами кипения соответствующих жидкостей при этом давлении. Для растворов эти температуры являются более высокими, чем для чистого растворителя, и разность между ними будет тем большей, чем выше концентрация раствора.

Повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, *повышение температур кипения пропорционально концентрации раствора:*

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C$$

где C — концентрация растворенного вещества, например, выражаемая в молях на 1000 г растворителя, т. е. моляльностью.

Для каждого данного растворителя коэффициент пропорциональности E является величиной постоянной. Он называется *молярным повышением температуры кипения* или *эбулиоскопической постоянной*. Для воды $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$.

**Определение молекулярного
веса растворенного вещества.
Криоскопический метод**

- Уравнения, выражающие зависимости понижения давления насыщенного пара, понижения температуры замерзания, повышения температуры кипения от концентрации раствора содержат мольную концентрацию.
- Т. к. число молей вещества равно числу граммов, его, деленному на молекулярный вес, то, приготавливая раствор известной весовой концентрации, измеряя для него одно из этих свойств и определяя отсюда мольную концентрацию, можно рассчитать молекулярный вес растворенного вещества. Наиболее широко применяется для этой цели ***измерение понижения температуры замерзания.*** Метод этот называется ***криоскопическим.***

В уравнении ($\Delta T_3 = K \cdot C$) концентрация выражена числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Пусть в G г растворителя растворено g г какого-либо вещества, молекулярный вес которого M требуется определить. Это значит, что G г растворителя содержат g/M моль растворенного вещества, а на 1000 г растворителя должно приходиться $g \cdot 1000/MG$ моль растворенного вещества, т. е. $G = g \cdot 1000/MG$.

Подставляя это выражение в ($\Delta T_3 = K \cdot C$), выражаем M через остальные величины:

$$M = \frac{g \cdot K \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot G_{H_2O}}.$$

Это равенство дает возможность, пользуясь растворителем с известной **криоскопической постоянной** и измеряя ΔT_3 , определить молекулярный вес растворенного вещества, так как остальные величины, входящие в формулу, тоже известны из опыта.

Пример. Найти молекулярный вес этилового спирта, зная, что водный раствор, содержащий 0,0874 г этилового спирта в 20 г воды, замерзает при $t = -0,177$ °С.

Решение. В данном случае $\Delta T_3 = 0,177$, следовательно

$$M = \frac{0,0874 \cdot 1,86 \cdot 1000}{0,177 \cdot 20} = 46.$$

Это значение полностью согласуется с теоретическим молекулярным весом этилового спирта.

Термодинамическая классификация растворов

- Современная термодинамическая классификация растворов подразделяет растворы на **идеальные (совершенные) растворы** и **неидеальные растворы**.

Термодинамическая классификация растворов

Идеальными (совершенными) растворами являются растворы, для которых выполняются независимо друг от друга три условия идеальности:

1. Растворы образуются без теплового эффекта $\Delta H_i^* = 0$ ($i = 1, 2, k$);
2. Объем раствора равен сумме объемов исходных компонентов раствора ($\Delta V_i^* = 0$ ($i = 1, 2, k$));
3. Парциальная мольная энтропия S_i^* при растворении возрастает на такую же величину, как и при образовании идеальных газовых растворов, а именно

$$\Delta S_i^* = -R \ln x^* \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

где x^* - мольная доля компонента раствора.

Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из условий (1)-(3) называются неидеальными.

Идеальные растворы

Будем рассматривать двойную систему, состоящую из компонентов А и В. Оба компонента раствора могут быть летучими и, следовательно, обладать некоторым давлением пара, в этом случае принимается во внимание не только величина общего давления p пара, равновесного с раствором, но и отдельные составляющие его в виде парциальных давлений p_A и p_B соответствующих компонентов, причем всегда $p_A + p_B = p$.

Парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над раствором при постоянной температуре должно быть пропорционально мольной долевой концентрации его в растворе (закон Рауля), т. е.

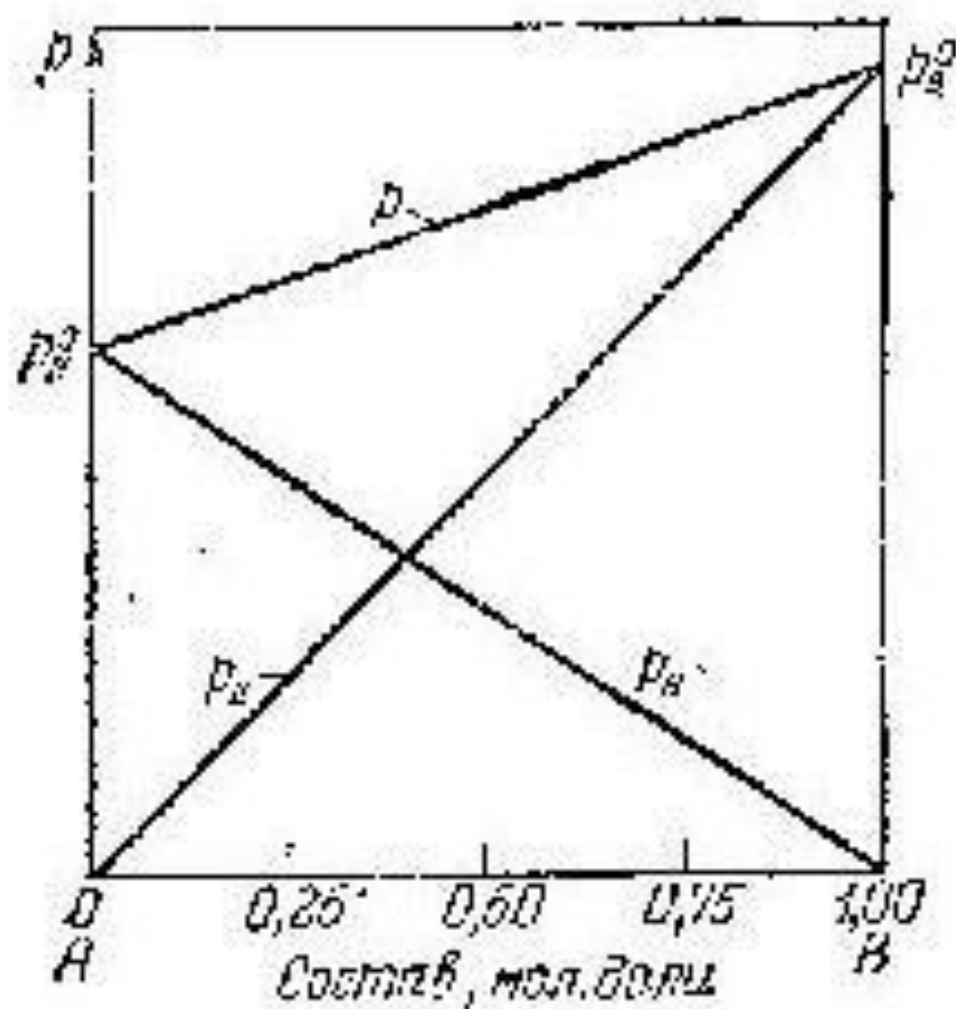
$$P_A = N_A \cdot p_A^0$$

и

$$P_B = N_B \cdot p_B^0$$

Для общего давления пара раствора отсюда следует равенство

$$P_A + P_B = P = N_A \cdot p_A^0 + N_B \cdot p_B^0$$



Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава в простейших системах

Термодинамический потенциал компонента раствора

- Основным термодинамическим свойством, характеризующим состояние данного компонента в каком-нибудь растворе, являются его химический потенциал.

Идеальные растворы

Для идеальных (совершенных) растворов соотношения (1)-(3) справедливы при всех концентрациях. Зависимость между химическим потенциалом компонента раствора (μ_A) и содержанием этого компонента в растворе выражается уравнением

$$\mu_A(P, T, N_A) = \mu_A^0(P, T) + RT \ln N_A,$$

где μ_A — значение химического потенциала компонента А, имеющего в идеальном растворе концентрацию (мольную долю) N_A ;

μ_A^0 — величина химического потенциала стандартного состояния, которая не зависит от N_A (для чистого вещества, когда $N_A = 1$).

Идеальные растворы

Величина химического потенциала компонента в идеальном растворе при данной температуре и давлении однозначно определяется концентрацией этого компонента и не зависит от количества и природы других веществ, присутствующих в смеси.

Реальные растворы

- Свойства большинства реальных систем (в данном случае растворов) значительно отклоняются от свойств идеальных систем (растворов), эти отклонения могут различаться не только по величине, но и по знаку. Обычно термодинамические свойства реальных систем выражают, сопоставляя со свойствами идеальных систем и характеризуя наблюдаемые отклонения.

Неидеальные растворы

Для неразбавленного раствора неидеальное поведение компонентов описывается с помощью коэффициентов активности, которые входят в формулу химического потенциала. Химический потенциал компонента неидеальных растворов можно представить в виде

$$\mu_A(P, T, N_A) = \mu_A^0(P, T) + RT \ln a_A,$$

где $a_A = \gamma_A N_A$

γ_A – коэффициент активности (при данной температуре это сложная функция состава, учитывающая отклонение свойств данного реального раствора от свойств от так называемых *растворов сравнения*).

μ_i^0 – химический потенциал стандартного состояния i -го компонента раствора, при котором $\mu_i^0 = 1$.

- Активности учитывают количество вещества в растворе, т.е. его концентрацию и взаимодействие частиц между собой.
- Выяснение вида зависимости активностей и их коэффициентов от состава основано на сопоставлении давления насыщенного пара компонентов раствора в реальной системе и в так называемых растворах сравнения.
- В качестве растворов сравнения берутся растворы, для которых известна количественная связь между давлением насыщенного пара компонента (P_A) и мольной долей компонента в растворе (N_A). Для этого обычно используют два типа растворов:
 - а. подчиняющихся закону Рауля (доля растворителя близка к единице);
 - б. подчиняющихся закону Генри (доля растворенного вещества мала).

Химический потенциал компонента реального раствора

- Для растворов существует связь между давлением пара и составом раствора. *Давлением пара* называют давление насыщенного пара, т.е. находящегося в равновесии с жидкостью. При постоянных температуре и составе это величина постоянная.
- *Давление насыщенного пара, над раствором* выделяют из различных свойств растворов которые могут быть связаны со значениями химических потенциалов компонентов.

Химический потенциал компонента раствора

Если также для компонента в газовой фазе воспользоваться приближением идеального газа, то

$$\mu^{\circ}_{iж}(p_0, T) + RT \ln a_i = \mu^{\circ}_{iг}(p_0, T) + RT \ln(p_i/p_0),$$

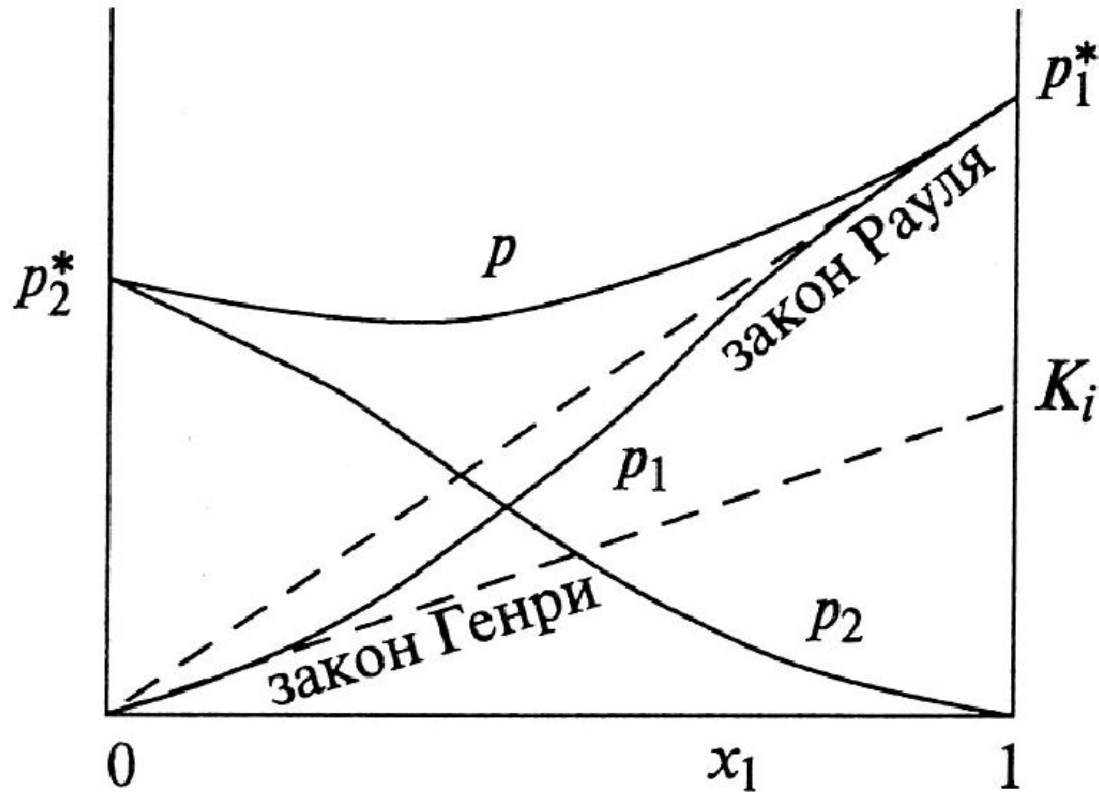
где p_i – парциальное давление пара компонента, над раствором;

p_0 - давление пара чистой жидкости, находящейся в равновесии со своим паром. Т.е. на практике активность компонента можно определить через соотношение парциального давления пара над раствором, например, к давлению пара чистой жидкости, измеряя давление пара раствора и чистой жидкости.

Реальные растворы

Реальная система – «раствор» подчиняется идеальным законам при малых мольных долях компонента или долях компонента, близких: при незначительном содержании компонента выполняется закон Генри; если содержание компонента велико – закон Рауля (рис.).

Термодинамическая классификация растворов



где p_1^* и p_2^* - давления чистых веществ;
 p_1 и p_2 - парциальные давления компонентов смеси;
 p - полное давление пара.

Реальные растворы

1. Если мольная доля растворителя близка к единице, т.е. в разбавленных растворах концентрация вещества в растворе и давление насыщенного пара вещества связаны соотношением:

$$P_A = P_A^0 N_A$$

где P_A^0 - коэффициент пропорциональности, равный давлению насыщенного пара чистого компонента (при $N_A = 1$) при той же температуре, что и в растворе.

P_A - давлению насыщенного пара компонента (растворителя) в растворе.

Т.е. давление насыщенного пара вещества при постоянной температуре прямо пропорционально концентрации вещества в растворе (закон Рауля).

Реальные растворы

2. Для компонента раствора, содержание которого мало (бесконечно разбавленные растворы), т.е. $N_A \ll 1$ парциальное давление в паровой фазе и мольную долю компонента в растворе можно определить из соотношения (**закон Генри**)

$$P_A = K_A N_A$$

где K_A - константа Генри.

Закон Генри гласит, что давление пара данного компонента (парциальное давление в паровой фазе) над бесконечно разбавленным раствором при заданной температуре прямо пропорционально мольной доле этого компонента (растворенного вещества).

Численные значения констант Генри приводятся в физико-химических справочниках.

Численно активность компонента A равна отношению давления насыщенного пара компонента, находящегося в данном растворе (P_A) и в стандартном состоянии ($P_{A(cm)}$) при той же температуре

$$a_A = \frac{P_A}{P_{A(cm)}}$$

Необходимо определиться - что принимается за стандартное состояние:

а). реальное состояние чистого вещества (активность компонента равна его мольной доле при любых значениях N_A). Тогда активность вычисляют по **закону Рауля**;

б). условное состояние чистого вещества - бесконечно разбавленный раствор (давление насыщенного пара растворенного вещества A при $N_A \rightarrow 0$ прямо пропорционально его мольной доле) Тогда активность вычисляют по **закону Генри**.

В литературе и в справочных изданиях приводятся зависимости коэффициентов активности элемента от его концентрации для стандартных состояний.

Выбор *стандартного состояния* определяет тип *раствора сравнения* и наоборот. Активность любого компонента в его стандартном состоянии равна единице.

Если стандартному состоянию отвечает реальное чистое вещество, то раствором сравнения служит идеальный раствор, а коэффициент активности γ_K является мерой отклонения действительного давления насыщенного пара компонента в неидеальном растворе от воображаемого в идеальной смеси того же состава

$$\gamma_K = \frac{P_K}{P_{K(ид)}}$$

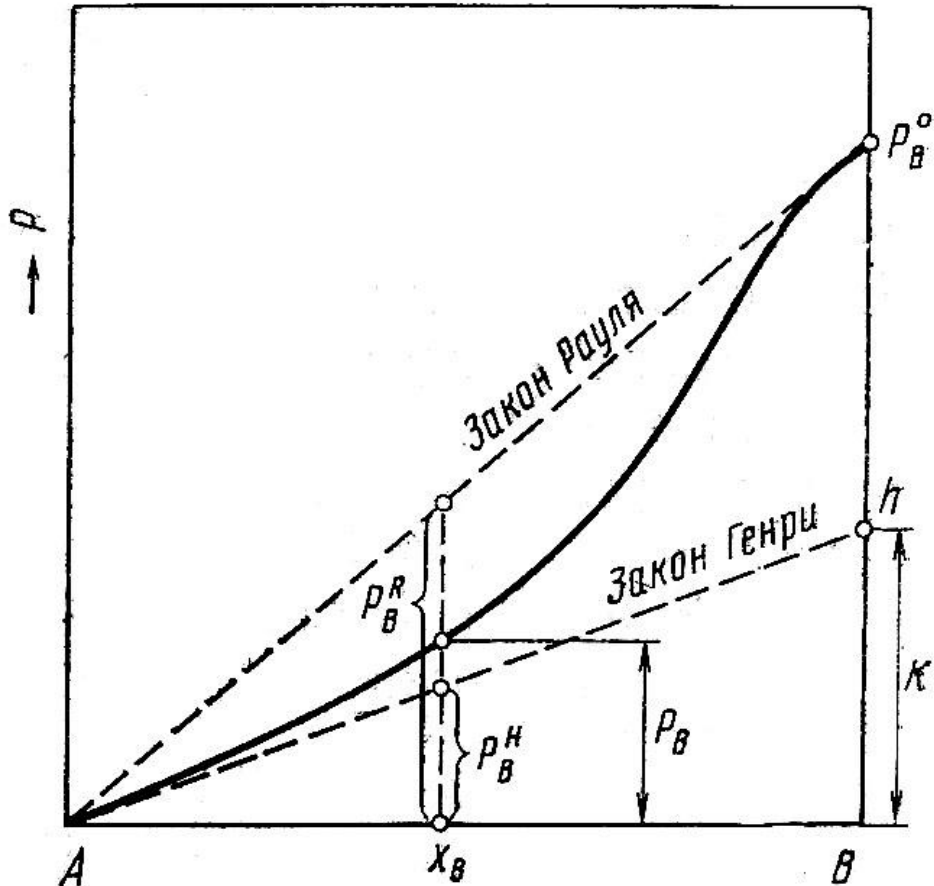
Если стандартному состоянию отвечает условное состояние чистого вещества, то $a = f_K \cdot N_k$ и раствором сравнения служит бесконечно разбавленный раствор, а коэффициент активности f_K является мерой отклонения фактических свойств компонента в реальном растворе от его свойств при бесконечном разбавлении.

$$f_K = \frac{P_K}{P_{K(\text{бр})}}$$

Отклонения от закона Рауля или закона Генри позволяют определить γ_k и f_k . Численные значения активностей и их коэффициентов γ_k и f_k для какого-либо вещества в данном растворе при различном стандартном состоянии не совпадают между собой.

Графическое пояснение вышесказанному может быть дано на примере бинарного раствора, состоящего из компонента А и В

Коэффициенты активности, определенные по закону Рауля и по закону Генри



- Рис. Давление насыщенного пара компонента В в растворе А—В и отклонения величины P_B от расчетной по закону Рауля и Генри, где
- P_B^0 – давление насыщенного пара компонента В над чистым веществом В;
- P_B^R – давление насыщенного пара компонента В, полученного по закону Рауля для концентрации x_B ;
- P_B^H – давление насыщенного пара компонента В, полученного по закону Генри для концентрации x_B .

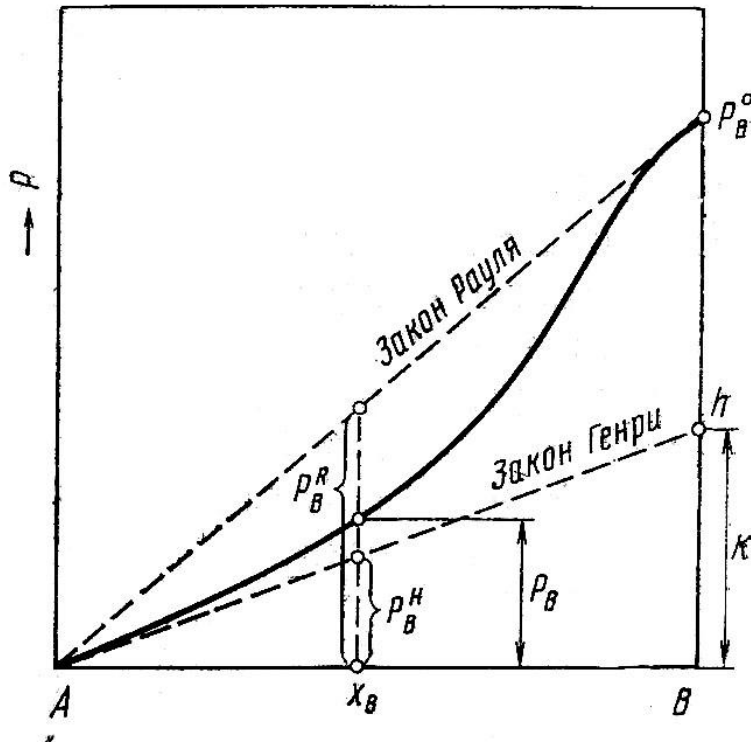
Коэффициенты активности, определенные по закону Рауля и по закону Генри

Зависимость активности компонента В от парциального давления и, соответственно, мольной доли может быть выражена пользуясь и законом Рауля и законом Генри.

Пусть концентрация компонента В имеет численное значение x_B . Давление насыщенного пара компонента В над раствором с концентрацией x_B равно P_B . Тогда

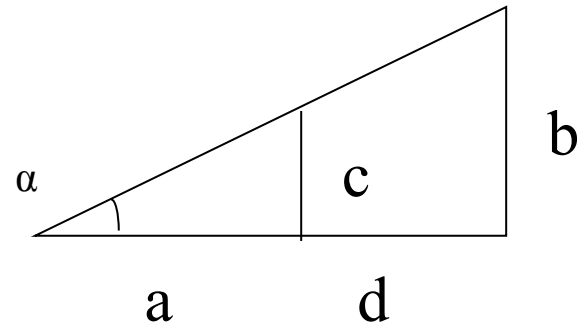
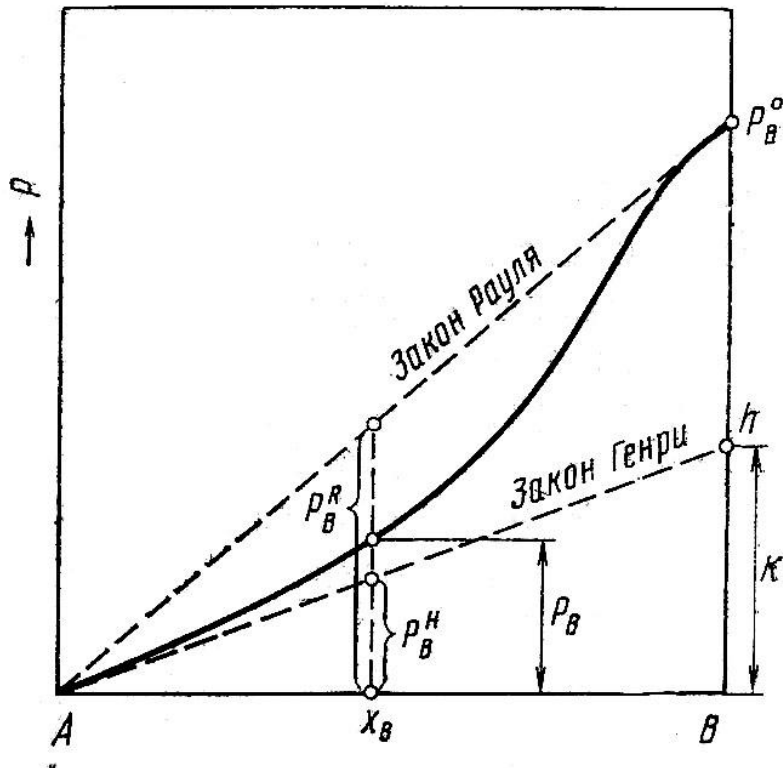
$$\gamma_B = \frac{P_B}{P_B^R} \quad \text{и} \quad f_B = \frac{P_B}{P_B^H} .$$

Кажущийся парадокс



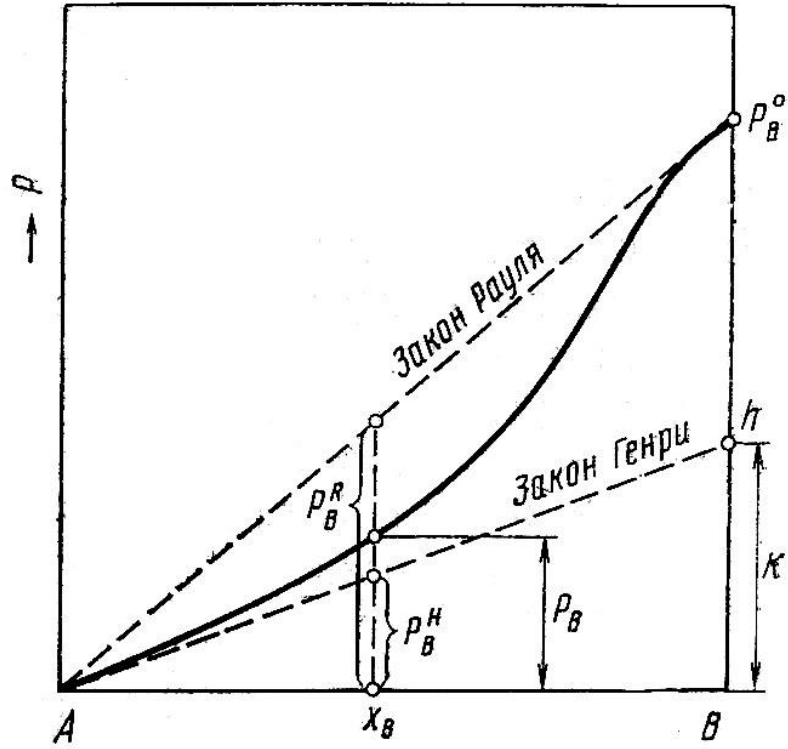
- Для компонента В:
 $a_B = P_B / P_B^{\text{ст}}$
- С другой стороны для компонента В: $\gamma_B = P_B / P_B^R$
- Но $a_B = \gamma_B \cdot X_B$
- **Как так получается?**

Понятие тангенса угла



$$c = a \cdot b$$

По закону Рауля



В общем виде: $a_B = \frac{P_B}{P_B^{CT}}$

По закону Рауля:

$P_B = P_B^0 \cdot x_B,$
 но $a^R = \gamma_B^R \cdot x_B$

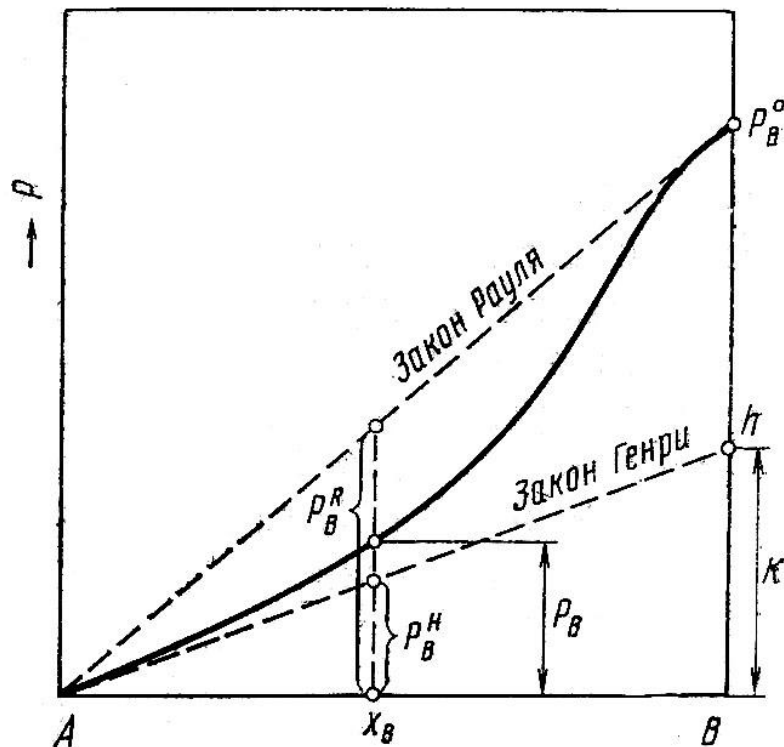
$\rightarrow \gamma_B^R = \frac{P_B}{P_B^{CT} \cdot x_B}$

В данном случае: $P_B^{CT} = P_B^0$

Т.к. $c = a \cdot b$, то $P_B^0 \cdot x_B = P_B^R$

Тогда $\gamma_B^R = \frac{P_B}{P_B^R}$

По закону Генри



По закону Генри:

$$P_B = K_i \cdot x_B,$$

$$\text{но } a^H = f_B^H \cdot x_B$$

$$\rightarrow f_B^H = \frac{P_B}{P_B^{CT} \cdot x_B}$$

В данном случае: $P_B^{CT} = K_i$

Т.к. $c = a \cdot b$, то $K_i \cdot x_B = P_B^H$

$$\text{Тогда } f_B^H = \frac{P_B}{P_B^H}$$

Использование модели регулярных растворов

Для регулярных бинарных растворов химические потенциалы компонентов раствора

$$\mu_1(p, T) = \mu_1^\circ(p_o, T) + RT \ln a_1 = \mu_1^\circ(p_o, T) + RT \ln N_1 + \alpha N_2^2 = \\ \mu_1^\circ(p_o, T) + RT \ln(1 - N_2) + \alpha N_2^2$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_2^\circ(p_o, T) + RT \ln a_2 = \mu_2^\circ(p_o, T) + RT \ln N_2 + \alpha N_1^2 = \\ \mu_2^\circ(p_o, T) + RT \ln N_2 + \alpha(1 - N_2)^2$$

где N_1 и N_2 - мольные доли компонентов ($N_1 = 1 - N_2$);

α - коэффициент, учитывающий различие между компонентами в энергиях взаимодействия (для идеальных растворов $\alpha = 0$).

Использование модели регулярных растворов

Из этих выражений следует, что коэффициенты активностей компонентов могут быть определены из соотношений

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha N_2^2}{RT} \quad \text{и} \quad \ln \gamma_2 = \frac{\alpha N_1^2}{RT} .$$

Растворы, в которых молекулы компонентов почти одинаковы по размерам, но отличаются по интенсивности межмолекулярного взаимодействия, обычно ведут себя как регулярные растворы. Для регулярных растворов накоплен большой экспериментальный материал, который формализован в виде эмпирических уравнений зависимости типа

$$\ln \gamma_k = m x_i^2$$

где: x – концентрация растворенного вещества или растворителя;
 m - функция температуры и давления.