

# 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 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.**

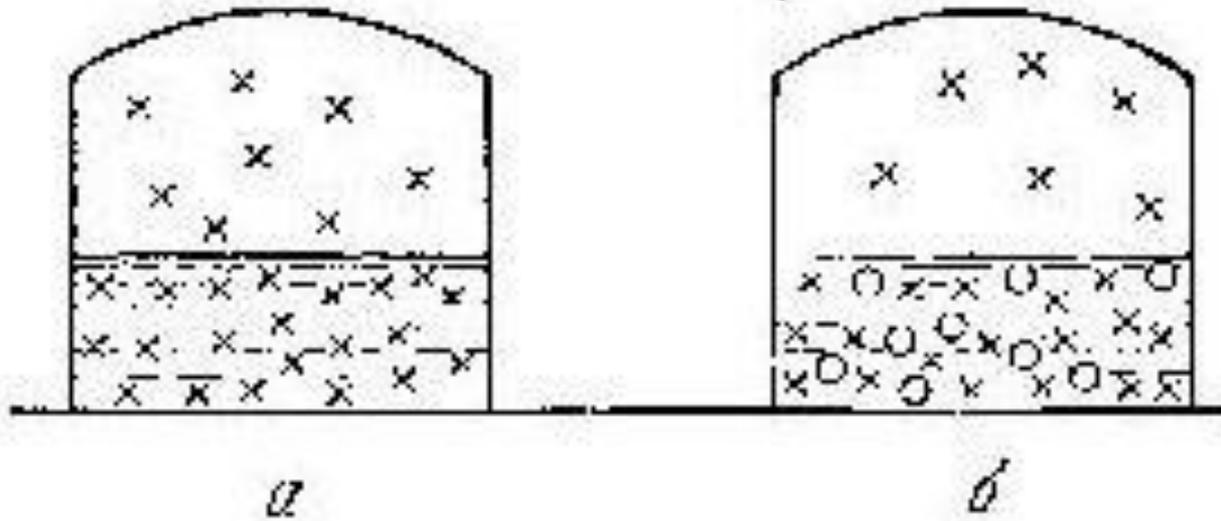


Схема испарения растворителя:  
 а — из чистого растворителя; б — из раствора.

- 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  $N_B$ :

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

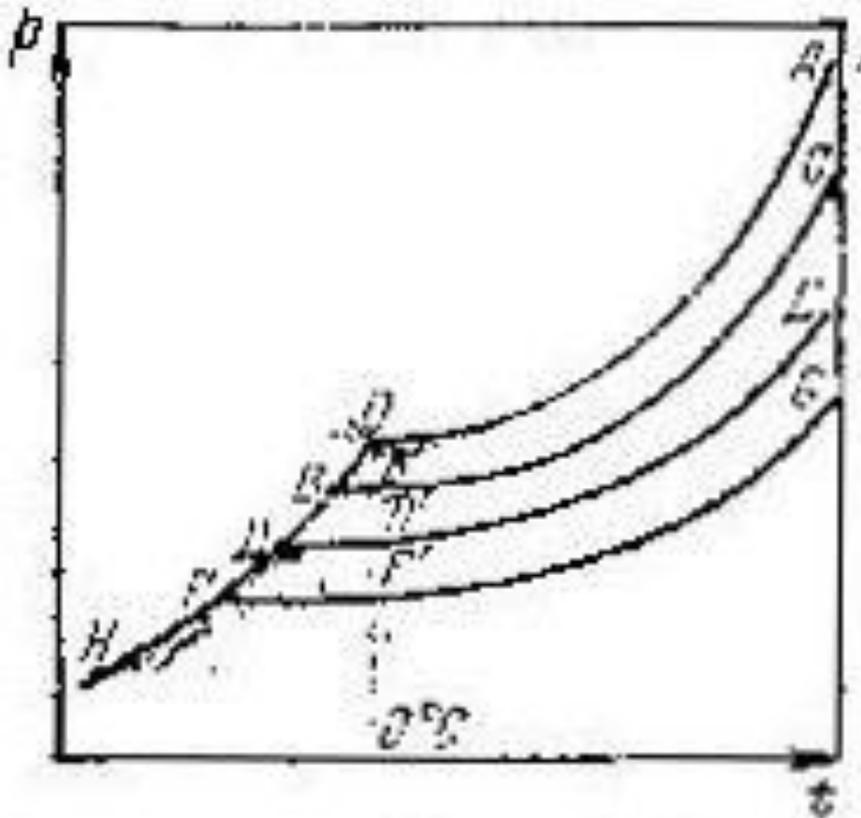
Откуда давление пара воды над раствором

$$p_A = 23,671 \text{ мм рт. ст.}$$

# **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*  $\Delta T_3$ , 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  $ON$  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  $ON$  пересечет кривую давления пара раствора данной концентрации.

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

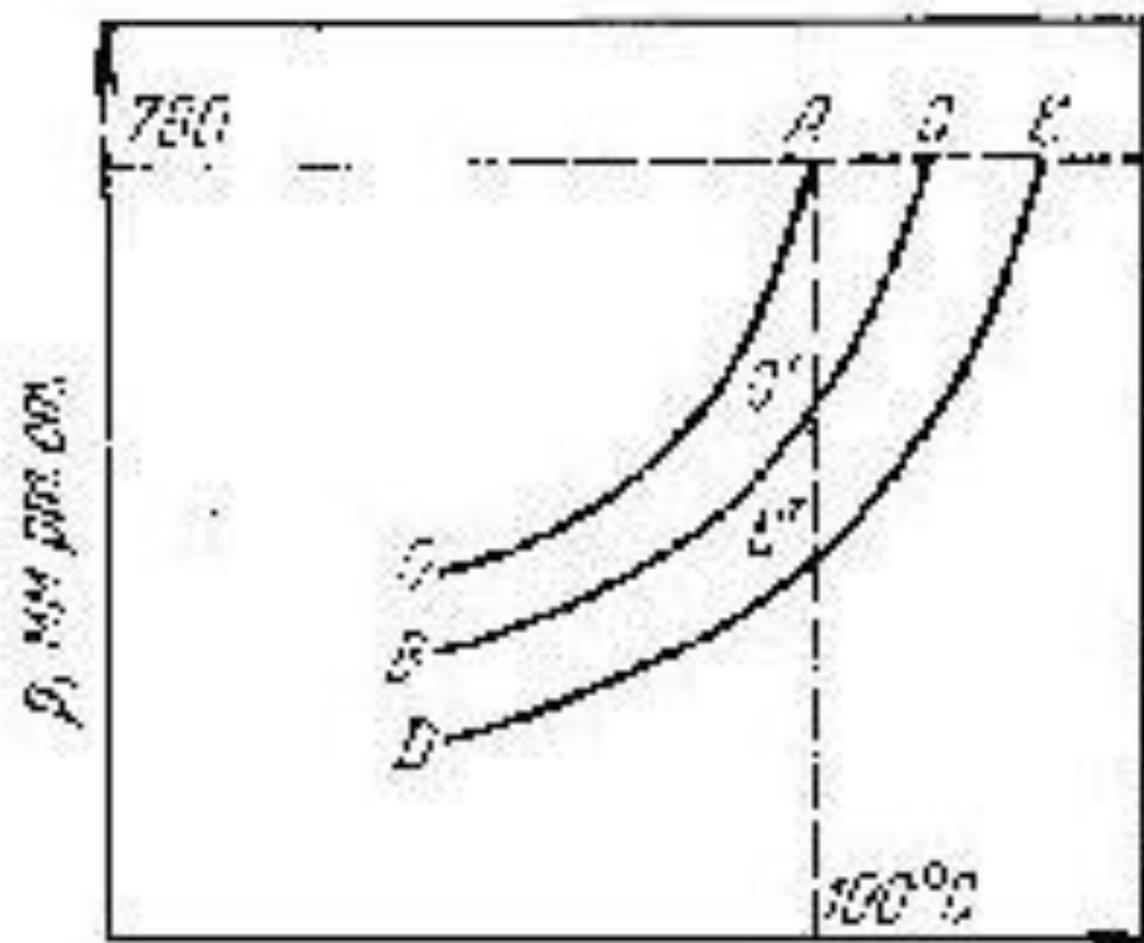
*Понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе:*

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

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 кинетика разбавленных 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.  $G = g \cdot 1000/M \cdot C$ .

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  $\Delta T_3$ , 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

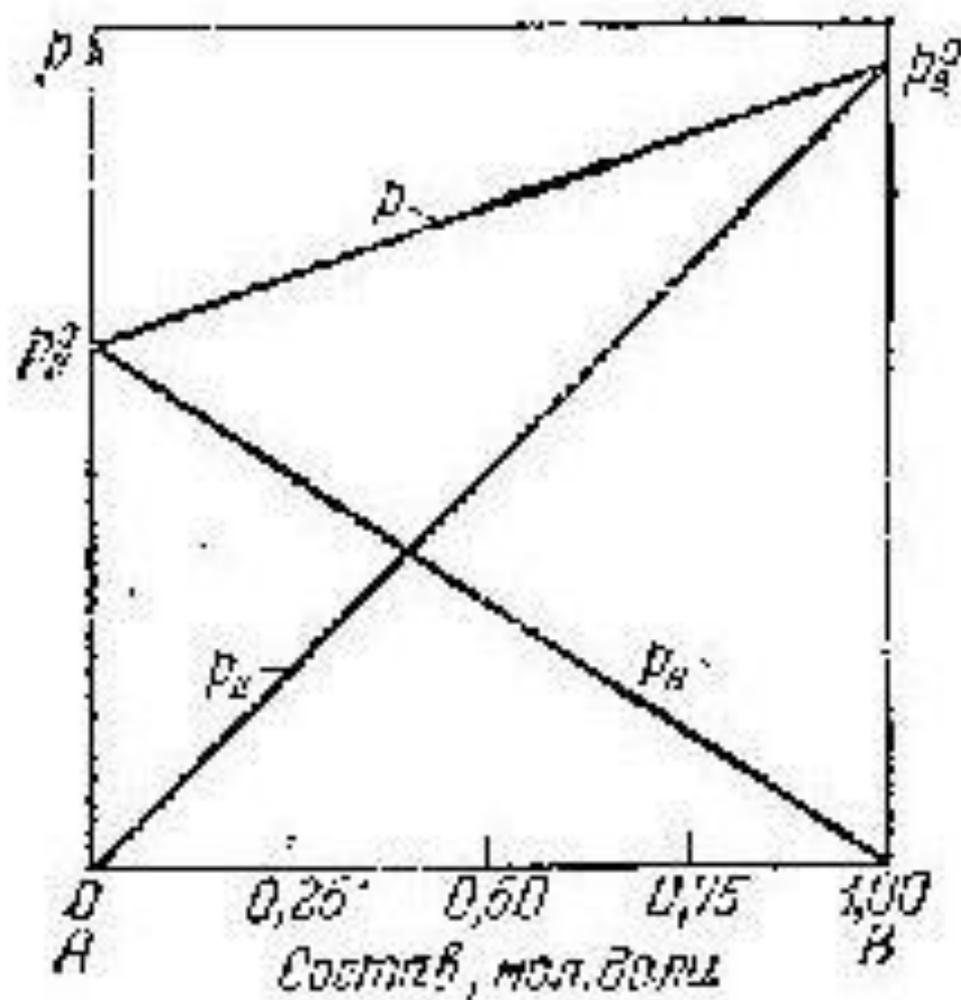
Будем рассматривать двойную систему, состоящую из компонентов А и В. Оба компонента раствора могут быть летучими и, следовательно, обладать некоторым давлением пара, в этом случае принимается во внимание не только величина общего давления  $p$  пара, равновесного с раствором, но и отдельные составляющие 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.

$$P_A = N_A \cdot p_A^0 \quad \text{и} \quad P_B = N_B \cdot p_B^0$$

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 ( $\mu_A$ ) и содержанием этого компонента в растворе выражается уравнением

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

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

$\mu_A^0$  — 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  $a_A = \gamma_A N_A$

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

$\mu_i^0$  – 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.

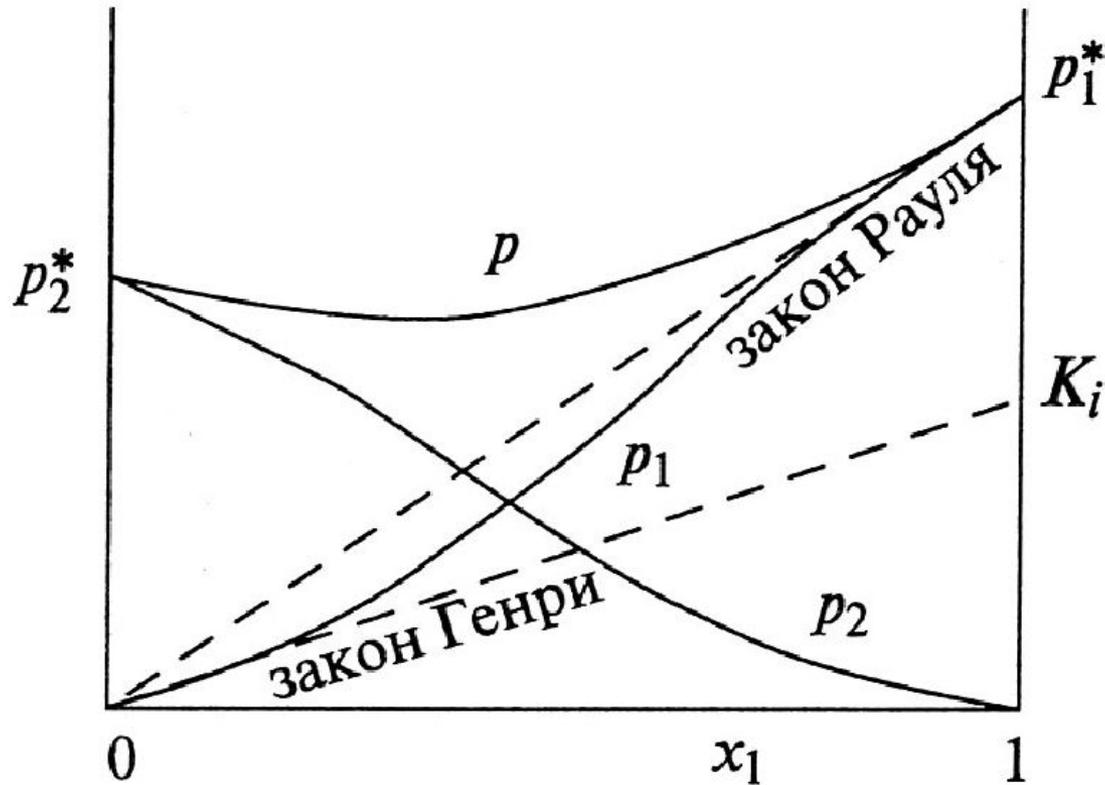
---

# *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  $\gamma_K$  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.

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

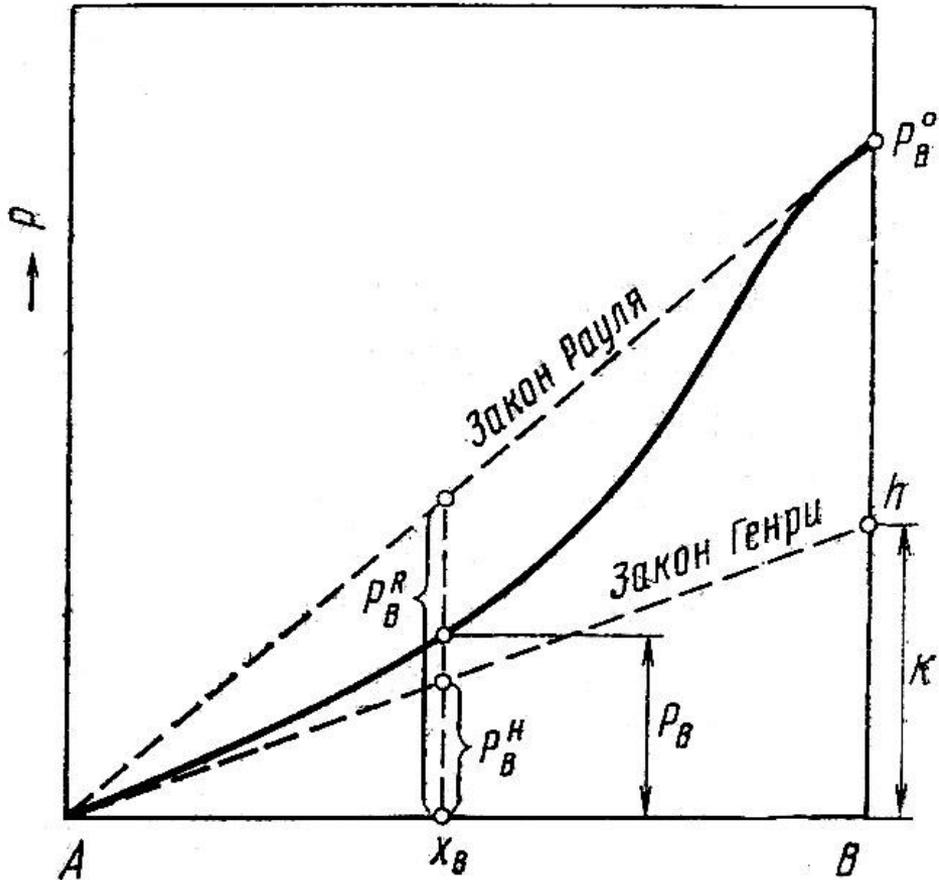
---

Отклонения от закона Рауля или закона Генри позволяют определить  $\gamma_k$  и  $f_k$ . Численные значения активностей и их коэффициентов  $\gamma_k$  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  $x_B$ .

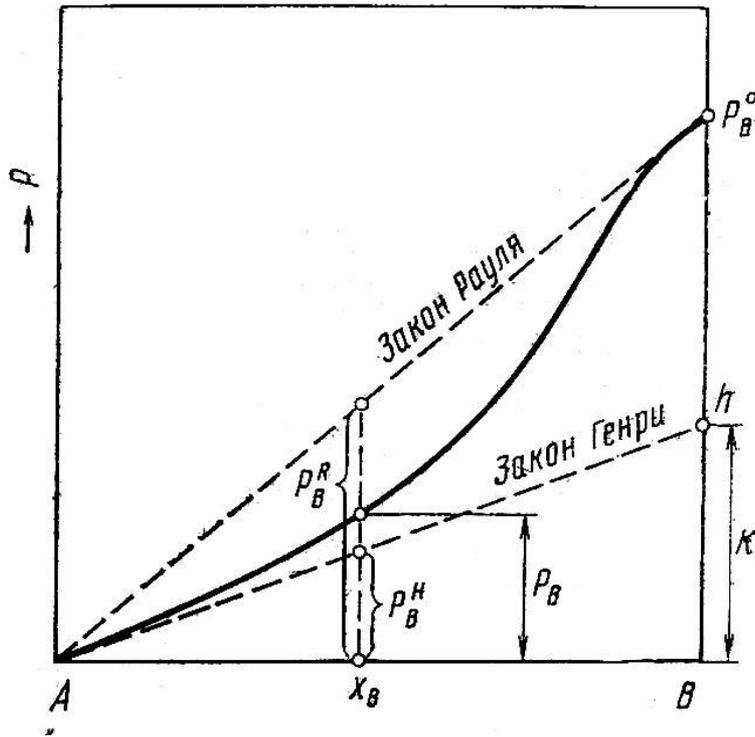
# Коэффициенты активности, определенные по закону Рауля и по закону Генри

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

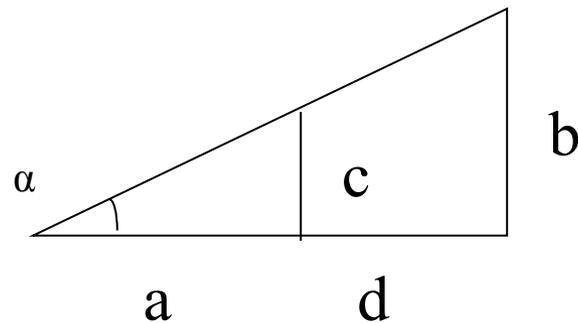
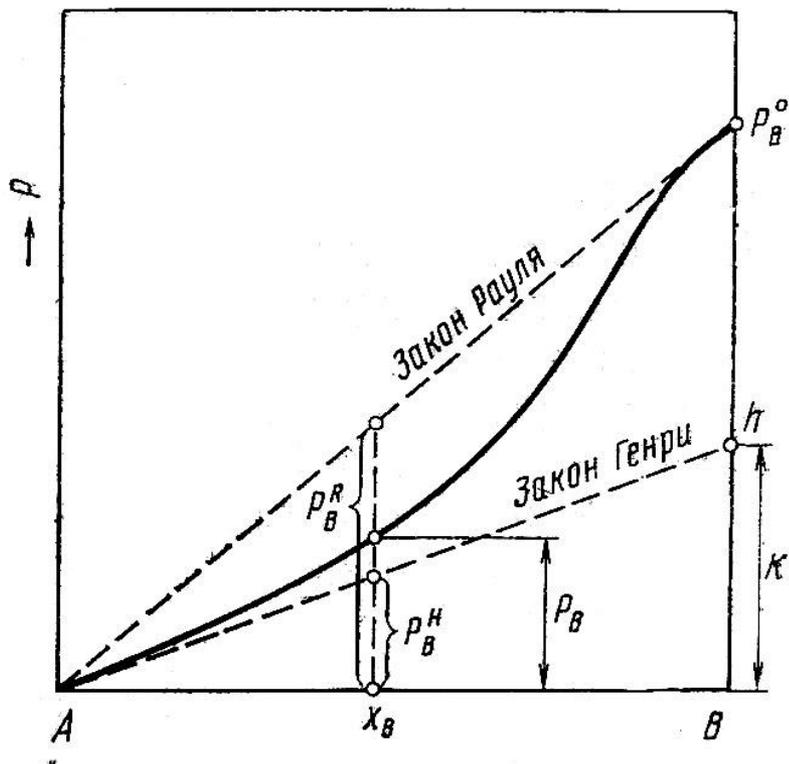
$$\gamma_B = \frac{P_B}{P_B^R} \quad \text{и} \quad f_B = \frac{P_B}{P_B^H} .$$

# Кажущийся парадокс



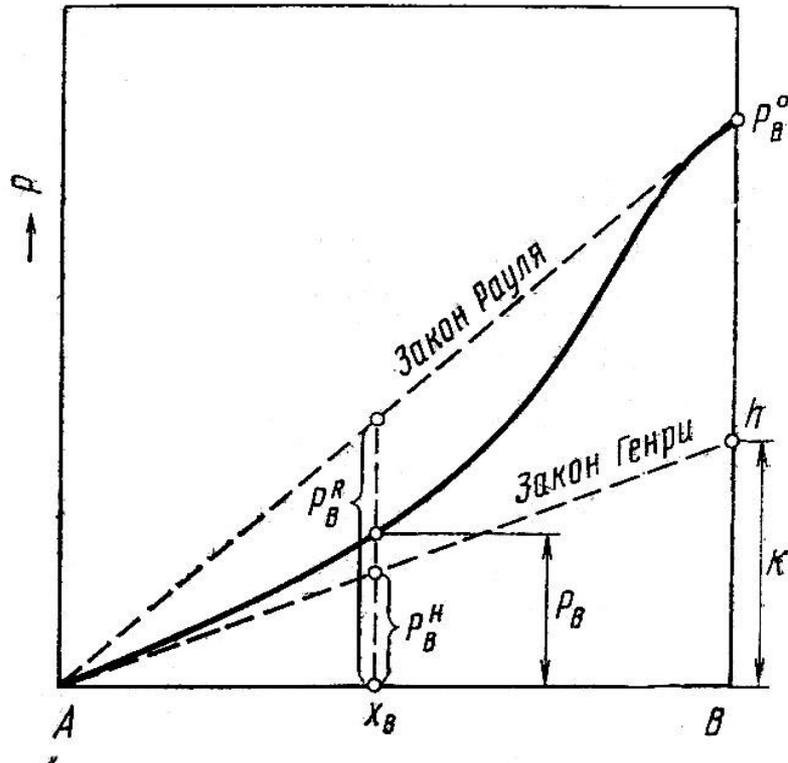
- Для компонента В:  
 $a_B = P_B / P_B^{\text{ст}}$
- С другой стороны для компонента В:  $\gamma_B = P_B / P_B^R$
- Но  $a_B = \gamma_B \cdot X_B$
- **Как так получается?**

# Понятие тангенса угла



$$c = a \cdot b$$

# По закону Рауля



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

По закону Рауля:

$$P_B = P_B^0 \cdot x_B,$$

$$\text{но } a^R = \gamma_B^R \cdot x_B$$

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

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



# 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 ( $N_1 = 1 - N_2$ );

$\alpha$  - 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

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

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

$$\ln \gamma_k = mx_i^2$$

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