

9. Растворы

Раствор – гомогенная (однородная) система, которая содержит два или более компонентов.

Если в системе есть реальные *поверхности раздела*, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется **гетерогенной** (например, насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется **гомогенной** (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений.

Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

Для веществ с близкими свойствами и неограниченной взаимной растворимостью понятия “растворитель” и “растворенное вещество” относительны. Например, для системы этиловый спирт – пропиловый спирт растворителем будет считаться тот компонент, количество которого существенно больше. Если в системе присутствует вода, то часто растворителем называют именно ее. При ограниченной взаимной растворимости растворителем считают тот компонент, структуру которого сохраняет раствор.

Растворимостью вещества называется его максимально возможная, равновесная при данной температуре концентрация. В большинстве таблиц она задается в граммах вещества, содержащегося в 100 г растворителя.

Раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом, называется *насыщенным*. Насыщенный раствор представляет собой гетерогенную систему.

Наиболее часто используемые способы выражения концентрации растворов:

Массовая доля (часто в виде процентной концентрации) – отношение массы вещества к массе раствора:

$$\omega = m_{\text{вещества}}/m_{\text{раствора}} (*100\%);$$

В химии часто применяется **молярная концентрация** C – количество вещества (число молей) ν в литре раствора:

$$C = \nu_{\text{вещества}}/V_{\text{р-ра}}$$

Молярная концентрация обозначается буквой M : 2 M раствор соляной кислоты означает раствор хлороводорода HCl , содержащий 2 моль HCl в литре.

Простейшая модель раствора может быть представлена двумя наборами шариков – мелких, моделирующих молекулы растворителя, крупных, моделирующих молекулы (частицы) растворенного вещества (рис. 2):

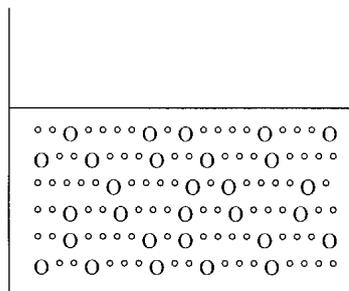


Рисунок 3. Модель идеального раствора

Фактически – это модель идеального раствора, в котором нет химических взаимодействий между частицами. На основе такой модели можно описать некоторые важные свойства разбавленных растворов неэлектролитов [1].

Рассмотрим первую систему (рис.3) и попробуем ответить на вопросы:

Сосуд с чистой водой перегородили на две половинки полупроницаемой мембраной – маленькие молекулы воды могут проникать сквозь поры в мембране, а большие молекулы сахара не могут. Потом в правую половину сосуда насыпали сахара (рис. 5).

- а) Как изменится скорость проникновения воды слева направо?
- б) Как изменится скорость проникновения воды справа налево?
- в) Что мы будем наблюдать через некоторое время?

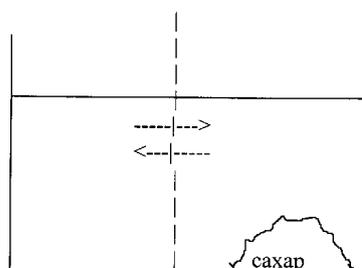


Рисунок 4

Решение: обе скорости перехода воды уменьшаются, но справа (где сахар) уменьшается сильнее – молекулы сахара эффективнее “затыкают” отверстия снаружи (справа).

За счет чего выравниваются скорости перехода молекул воды? Уровень справа поднимется, и давление столба воды увеличит скорость перехода справа налево (рис. 4):

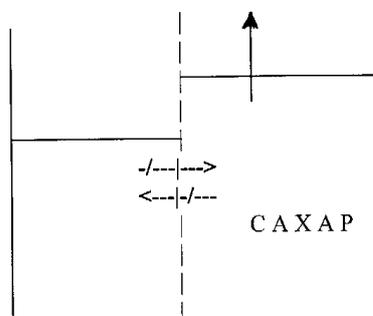


Рисунок 5

Явление это называется **осмосом** (от греч. “осмос” – толчок, давление) [2]. В 1887 г. Вант-Гофф вывел формулу для приблизительного расчета осмотического давления [3]:

¹. Приведенные ниже примеры задач на перенос через поверхность раздела фаз составлены старшим преподавателем СУНЦ МГУ А.М.Галиным

$$\pi = CRT$$

C – концентрация в моль/л (т.е. число молей в единице объема).

Эта формула совпадает с уравнением Клапейрона^[4]-Менделеева для идеального газа:

$$pV = nRT$$

p – давление газа;

V – объем газа;

n – число молей газа в данном объеме;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура в градусах Кельвина.

Для расчетов удобно пользоваться величиной газовой постоянной $R = 0,082 \text{ л*атм.}$

При нормальных условиях (0°C и 1 атм) фактическое осмотическое давление 0,06 М раствора сахарозы составляет 1,34 атм, а условный “объем моля” (по аналогии с идеальным газом) $\pi/C = 22,3 \text{ л}$; для более концентрированного 1 М раствора давление составляет 24,8 атм, а “объем моля” будет тогда 24,8 л (по формуле Вант-Гоффа получается 22,4 л)^[5]. Видно, что экспериментальные данные не очень сильно отличаются от вычисляемых по формуле.

Тканевые жидкости млекопитающих имеют $\pi = 6,7-8,1 \text{ атм}$, клеточный сок у растений от 2 атм у болотных до 45 атм у степных. При таких величинах становится понятно, почему хрупкие травинки ломают асфальт. Осмотическое давление крови человека при 37°C составляет 7,7 атм (780 кПа); такое давление имеет физиологический раствор (0,9% хлорида натрия).

Рассмотрим вторую систему в рамках той же простейшей модели.

В сосуде, содержащем воду и лед, поддерживается постоянная температура 0°C .

Потом в сосуд насыпали поваренную соль.

а) Как изменится скорость растворения льда?

б) Как изменится скорость кристаллизации воды?

в) Что будет наблюдаться, если и после добавления соли температуру 0°C будут продолжать поддерживать? (рис. 5)

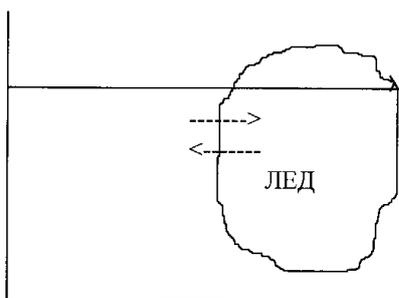


Рисунок 6

Решение: стрелки, обозначающие межфазные переходы молекул воды, снова неравномерно уменьшатся. При 0°C лед будет растворяться, поскольку фактором восстановления равновесия является сама температура – она при отсутствии термостатирования понижается из-за продолжающегося таяния льда ($Q_{\text{плавл.}} = 330 \text{ Дж/г}$) (рис. 6):

². Термин ввел французский биолог Анри Дютроше (1776-1847) в 1826 г. Систематические измерения осмотического давления выполнил в 1877 г. немецкий химик и ботаник Вильгельм Пфеддер (1845-1920).

³. В 1901 г. первую Нобелевскую премию по химии получил нидерландский ученый Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852-1911) - "за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах".

⁴. Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799-1864) - французский физик и инженер, в 1834 г. вывел уравнение состояния идеального газа, которое обобщил в 1874 г. Д.И.Менделеев

⁵. Киреев В.А. Краткий курс физической химии - М.: "Химия", 1970. - 640 с., с.30

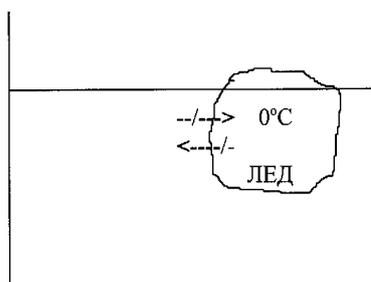


Рисунок 7

Если в системе хлорид натрия – вода содержится 22,4% по массе NaCl, то она будет жидкой до $-21,2^{\circ}\text{C}$. Раствор с 30,22% по массе хлорида кальция замерзает при $-49,8^{\circ}\text{C}$. Именно по этой причине в качестве противогололедных средств используют растворимые соли. При этом на тротуарах образуются лужи, температура раствора в которых сразу после таяния существенно ниже, чем окружающего льда и снега.

Таким образом, **растворенное вещество влияет на температуру замерзания растворителя**. Это второй закон Рауля – повышение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. В данном случае используется моляльная концентрация, потому что растворитель присутствует в жидкой и твердой фазах с различной плотностью.

Моляльная концентрация C_m – количество вещества (число молей) ν , приходящееся на 1 кг растворителя:

$$C_m = \nu_{\text{вещества}} / m_{\text{растворителя}}$$

Определение молекулярной массы по понижению температуры плавления при известной массе растворенного вещества в 1000 г растворителя называется **криоскопией** [6].

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m = K(g/1000)/MG$$

C_m – моляльная концентрация;

g – масса вещества, растворенного в G граммах растворителя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

K – криоскопическая константа растворителя (для воды 1,853)

В рамках той же модели рассмотрим третью систему.

Замкнутый термостатируемый сосуд частично заполнен водой, остальную его часть занимают только пары воды. Потом в сосуд бросили поваренную соль.

- Как изменится скорость испарения воды?
- Как изменится скорость конденсации воды?
- Как изменится давление в сосуде?

Температура все время постоянна (рис. 7):

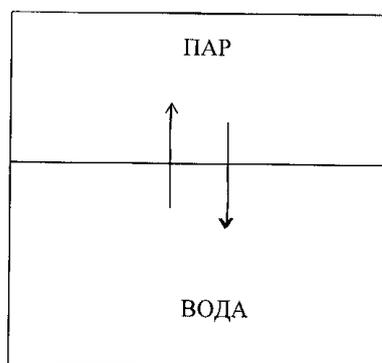


Рисунок 8

⁶. Метод предложил в 1885 г. французский физик и химик Франсуа Мари Рауль (1830-1901)

Решение: стрелки, обозначающие межфазные переходы молекул воды, снова неравномерно уменьшатся. Равновесие восстановится за счет понижения давления в системе. Давление пара над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем. **Первый закон Рауля** (1882 г.) – понижение давления пара растворителя над раствором прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$(p_0 - p_1)/p_0 = N$$

N – мольная доля растворенного вещества, соответствует отношению количества модельных “шариков-молекул” растворенного вещества к их общему количеству (рис. 4)
 p_0 – давление пара чистого растворителя, p_1 – давление пара раствора.

По этой причине температура кипения раствора выше, чем растворителя (при том же давлении). Применение – стакан с поваренной солью между оконными рамами предохраняет стекла от запотевания из-за снижения давления насыщенного водяного пара.

Определение молекулярной массы по повышению температуры кипения при известной массе растворенного вещества в 1000 г растворителя называется **эбуллиоскопией**:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_M = E(g/1000)/MG$$

C_M – моляльная концентрация;

g – масса вещества, растворенного в G граммах растворителя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

E – эбуллиоскопическая константа растворителя (для воды 0,51)

Общий вывод: мы рассмотрели три варианта установления равновесия в системе чистый растворитель – раствор.

Во всех случаях никакие переходы частиц растворителя **не ускоряются**, а только замедляются, но неравномерно. При стремлении систем к равновесию достигаются значительные эффекты (осмотическое давление, изменение температуры замерзания и кипения).

Перечисленные выше эффекты можно описать, пользуясь **фазовыми диаграммами**.

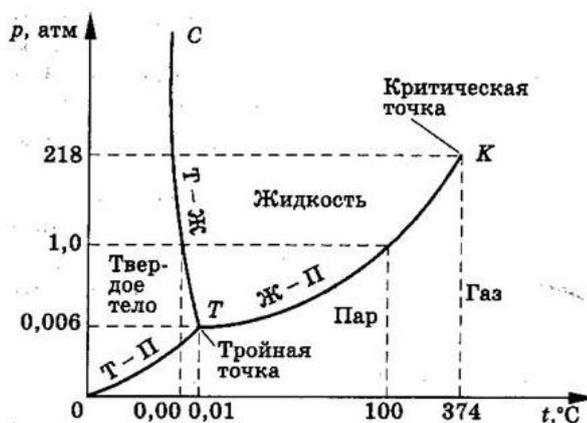


Рисунок 9. Фазовая диаграмма воды при умеренных давлениях.

Методы криоскопии и эбуллиоскопии фактически являются следствием из закона Рауля, что можно отразить на фазовой диаграмме воды (рис.10).

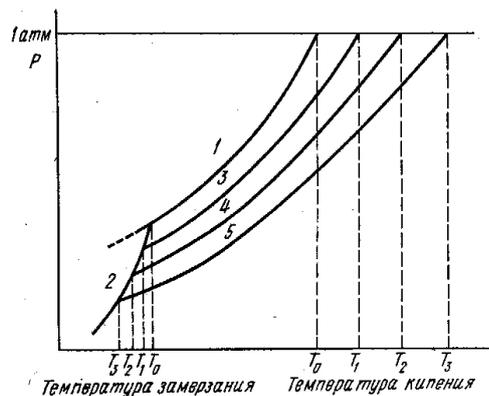


Рисунок 10. Изображение зависимости давления пара от температуры.
 1 – кривая для чистого жидкого растворителя; 2 – кривая для чистого твердого растворителя;
 3, 4, 5 – давление пара растворителя над растворами с увеличивающейся концентрацией нелетучего вещества.

9.1. Дополнительные сведения о концентрации растворов

Градусом применительно к содержанию алкоголя в спиртных напитках называют процент содержания спирта в напитке по объёму.

Пиво: до $0,5^\circ$ — безалкогольное, 3° - 6° — светлое или темное, более 8° — крепкое.

Квас: от $0,7^\circ$ до $2,6^\circ$. Самый распространенный — $1,2^\circ$. **Кефир:** до $0,88^\circ$.

«Плотность» пива указывается в процентах или **градусах Баллинга**. Градус Баллинга - весовой процент экстракта, выраженный в граммах сухих веществ, содержащихся в 100 г раствора. Предложил в XIX веке чешский химик Карел Наполеон Баллинг. Безалкогольное пиво имеет плотность до 5%, легкое светлое - 11 - 13 %, плотные сорта светлого и темного пива достигают 20%.

Выражение «концентрация алкоголя в крови $1,5 \text{ ‰}$ (**промилле**)» следует понимать так, что в одном литре крови (точнее говоря, в одном литре смеси крови с чистым этанолом), то есть в 1000 миллилитрах, находится 1,5 миллилитра чистого этанола (и чуть больше 998,5 миллилитров чистой крови). Смотрятся доли именно объёма, а не массы.

Степени опьянения:

0,3-0,5 промилле — незначительное влияние алкоголя,

0,5-1,5 — легкое опьянение, 1,5-2,5 — опьянение средней степени, 2,5-3 — сильное опьянение, 3-5 — тяжелое отравление алкоголем, 5-6 — смертельная доза.