



РАСТВОРЫ

Авторы: Е. П. Агеев

РАСТВОРЫ, гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух или более компонентов и возможных продуктов их взаимодействия. Р. представляют собой фазы переменного состава. Различают газообразные, твёрдые (см. [Твёрдые растворы](#)) и жидкие Р. Воздух представляет собой Р., находящийся в газообразном состоянии. Примером твёрдого Р. может служить сплав серебра с золотом, используемый ювелирами для изготовления украшений. Жидкие Р. – чай, соки, питьевая вода, бензин и мн. др.

Термин «Р.» чаще относят к жидким Р. Вещество, которое находится при рассматриваемой темп-ре в том же агрегатном состоянии, что и Р., и количественно в нём преобладает, принято называть растворителем. Если один из компонентов Р. в чистом виде при рассматриваемой темп-ре является жидкостью, а другой – газом или твёрдым веществом, то первый компонент называют растворителем, а второй – растворённым веществом. В зависимости от природы растворителя жидкие Р. могут быть водными и неводными (спиртовые, аммиачные и т. п.). Количество растворённого вещества, находящегося в данном количестве Р. или растворителя, называют [концентрацией](#) Р. Наиболее часто используемые способы выражения концентрации следующие: массовая доля

$$w_i = g_i / \sum g_j ($$

g_j – масса

i -го вещества); мольная доля

$$x_i = n_i / \sum n_j ($$

n_j – количество

i -го вещества в молях); моляльность

m_i – количество

i -го компонента в молях на 1000 г растворителя

$m_i = 1000n_i/g_i$; молярность

c_i – количество

i -го компонента в молях на 1 дм³ раствора

$c_i = n_i/V$ (

V – объём раствора в дм³). В зависимости от концентрации растворённого вещества

P . подразделяют на концентрированные и разбавленные.

P ., находящийся при данных условиях (температура, давление) в равновесии с растворённым веществом, называют насыщенным. Массу вещества, приходящегося на 100 г растворителя в насыщенном P ., называют растворимостью. Растворимость многих веществ сильно зависит от температуры. При охлаждении водных P . некоторые соли выделяются в виде кристаллогидратов, содержащих молекулы воды. При нагревании эти вещества постепенно теряют воду, превращаясь в безводные соли. Например, при температуре выше 45 °C из насыщенного P . хлорида кальция кристаллизуется дигидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в интервале 30–45 °C – тетрагидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ниже 30 °C – гексагидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; для получения безводной соли необходимо нагреть кристаллогидрат до 260 °C.

Задачи теории P . – связать свойства P . со свойствами молекул или с макроскопическими свойствами чистых компонентов. Строгое решение первой задачи возможно методами статистической физики жидкого состояния. Для этого необходимо знать потенциал парного взаимодействия молекул. Однако потенциал межмолекулярного взаимодействия известен или может быть рассчитан лишь для простых молекул. Поэтому используют модельные формы потенциала, а часто также модельные представления о структуре P . (модели решётчатая, ячеистая, свободного объёма и др.). Расчёты макроскопических свойств на основе постулируемых моделей и сравнение их с экспериментальными данными для реальных P . позволяют выявить наиболее адекватные модели и совершенствовать теоретические представления. Термодинамическая теория P . ставит перед собой более скромные задачи: расчёт по опытным данным термодинамических функций при изменении состава и вычисления одних термодинамических функций, если известны другие.

Для отд. рассмотрения имеет смысл выделить Р. неэлектролитов, электролитов, полимеров (см. [Растворы полимеров](#)) и коллоидные Р., свойства которых существенно различны. В дальнейшем теоретич. описании свойств Р. будем использовать фрагменты термодинамич. теории.

Растворы неэлектролитов

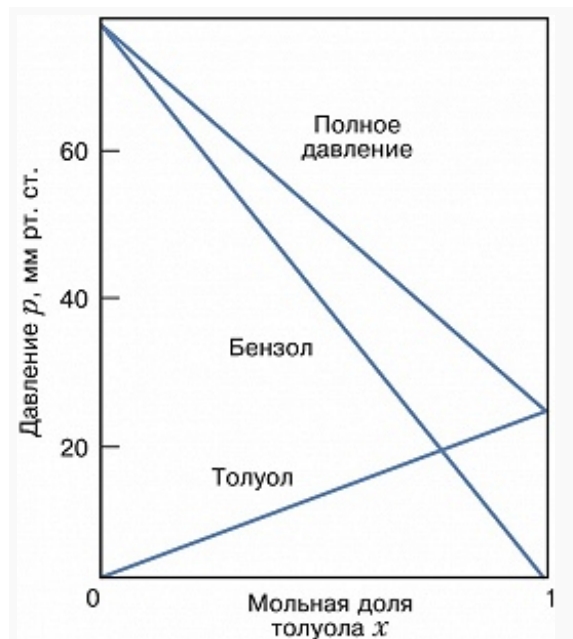


Рис. 1. Смесь двух структурно подобных жидкостей ведёт себя как идеальный раствор.

В Р. неэлектролитов отсутствует

[электролитическая диссоциация](#) молекул на ионы, а межмолекулярные взаимодействия в чистых жидкостях и в Р. близки по природе и интенсивности. В основе термодинамич. теории Р. неэлектролитов лежит закон, сформулированный в 1885 Ф. [Раулем](#), – в разбавленных Р. относительное понижение давления пара растворителя над Р. равно мольной доле растворённого вещества:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 = 1 - x_1$$

где

p_1 – давление насыщенного пара компонента над Р.,

p_1^0 – давление насыщенного пара над чистым компонентом,

x_1 и

x_2 – мольные доли растворителя и растворённого вещества. Полученное выражение можно преобразовать к виду:

$p_i = p_i^0 x_i$. Общее давление пара над Р. равно сумме парциальных давлений

p_1 и

p_2 :

$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2$, т. е. давление пара линейно зависит от

составов Р. В 1890 рос. физикохимик И. Ф. Шредер предложил рассматривать Р., подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях, как некоторый стандарт. В

дальнейшем такие Р. получили название идеальных (совершенных) Р. (рис. 1).

Подчинение закону Рауля эквивалентно тому, что химич. потенциал компонента Р.

μ_j такой же, как и химич. потенциал в смеси идеальных газов:

$$\mu_j = \mu_j^0 + R T \ln x_j, \text{ где}$$

μ_j^0 – химич. потенциал чистого i -го компонента.

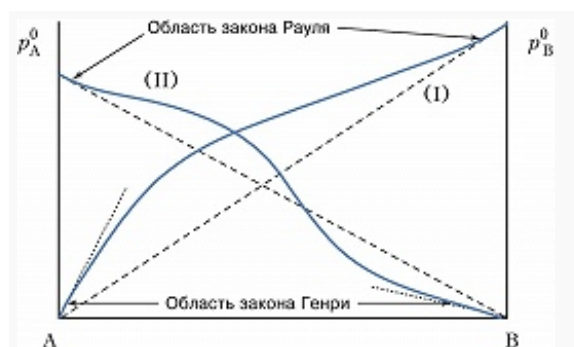


Рис. 2. Изотермы давления пара в системе с положительными (I) и знакопеременными (II) отклонениями от закона Рауля.

С термодинамич. точки зрения Р. является идеальным, если при его образовании не происходит энергетич. изменений, а изменяется только энтропия компонентов на величину $\Delta S_j = -R \ln x_j$. На основе модельных представлений идеальный Р. можно определить как совокупность компонентов, в которой поведение каждой молекулы не зависит от состава. Для бинарного Р. это утверждение означает, что должны быть одинаковы потенциалы парного

взаимодействия молекул растворителя

ϕ_{11} , растворённого вещества

ϕ_{22} и их взаимодействия друг с другом

ϕ_{12} , поскольку в этом случае смешение жидкостей не сопровождается энергетич. изменениями. Различия в потенциалах

ϕ_{11} ,

ϕ_{22} ,

ϕ_{12} будут приводить к отрицательному или положительному отклонению от закона Рауля. Напр., положительные отклонения от идеальности вызывают ассоциации однородных молекул. Англ. химик У. Генри экспериментально обнаружил, что в реальных Р. при низкой концентрации, когда взаимодействия

ϕ_{22} практически отсутствуют, давление пара растворённого вещества также пропорционально его мольной доле (Генри закон), но коэф. пропорциональности K_H , получивший назв. константы Генри, отличен от давления пара чистого вещества:

$p_2 = K_{\Gamma} x_2$. Р., в которых растворённое вещество подчиняется закону Генри, а растворитель – закону Рауля, называют предельно разбавленными. На рис. 2 показаны области выполнения законов Рауля и Генри для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В.

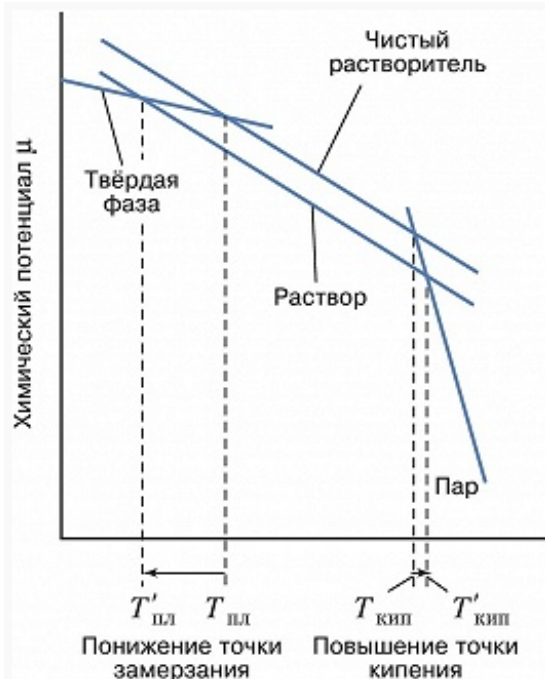


Рис. 3. Химический потенциал растворителя в присутствии растворённого вещества. Из-за различия в величинах углов, под которыми пересекаются линии (определяются энтропиями фаз), уменьшение химического ...

Свойства разбавленных Р., содержащих нелетучие вещества, зависят от природы растворителя, концентрации растворённого вещества и не зависят от свойств частиц растворённого вещества. Поэтому их называют коллигативными, дословно – зависящими от количества. К ним относятся: понижение давления пара растворителя над Р., понижение темп-ры замерзания Р. по сравнению с чистым растворителем, повышение температур кипения Р. по сравнению с чистым растворителем, осмотич. давление. Причиной появления коллигативных свойств у Р. является уменьшение химич. потенциала растворителя в присутствии растворённого вещества. Химич. потенциал чистой жидкости равен μ_1^0 , при добавлении второго компонента он уменьшается до $\mu_1^0 + RT \ln x_1$, т. к.

$$x_1 < 1, \text{ а}$$

$\ln x_1 < 0$. На значение химич. потенциала растворителя в газовой или твёрдой фазе растворённое вещество влияния не оказывает, потому что оно отсутствует в этих фазах. Из коллигативных свойств Р. можно определить молекулярную массу растворённого вещества. На рис. 3 приведена температурная зависимость химич. потенциала чистого растворителя и Р., из которой видно понижение темп-ры замерзания и повышение темп-ры кипения Р.

Для описания свойств реальных Р. вводят понятие активности

a_i :

$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}$. Если пар над P. ведёт себя как идеальный газ, то активность можно определить через эксперим. измеряемые величины:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \text{ где}$$

p_i – давление пара вещества над P. – парциальное давление,

p_i^0 – давление пара над чистым растворителем при той же темп-ре. Активность выражается в виде произведения мольной доли на коэф. активности

γ :

$$a_i = \gamma_i x_i. \text{ С учётом}$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \text{ имеем}$$

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i p_i^0}. \text{ Отсюда следует, что значение}$$

γ_i зависит от способа выражения концентрации и выбора стандартного состояния.

В симметричной системе сравнения стандартным состоянием являются чистые компоненты при темп-ре P. В асимметричной системе сравнения стандартным состоянием растворителя считается чистое вещество, а для растворённого вещества – предельно разбавленный P.

Для него

$$\gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 K_{\Gamma}}. \text{ В случае реального P.:}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\text{CT}} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{\text{ИД}} + \mu_i^E,$$

μ_i^{CT} – химич. потенциал в стандартном состоянии,

$\mu_i^{\text{ИД}}$ – химич. потенциал идеального P.,

$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$ – избыточный химич. потенциал, отражающий неидеальность P. В общем виде избыточную величину определяют уравнениями:

$$A^E = A(T, p, x) - A^{\text{ИД}}(T, p, x). \text{ Используют также функции смешения}$$

$$A^M = A(T, p, x) - [x_1 A_1^0 + x_2 A_2^0], \text{ где}$$

$A(T, p, x)$ – экстенсивная термодинамическая величина (напр., энтальпия, энтропия,

энергия Гиббса, химич. потенциал и др.), второй член в уравнении выражает функцию смешения идеального Р. Объединяя, получим:

$A^E = A^M - A^{ид}$. Для важнейшей термодинамич. функции – энергии Гиббса – эти функции имеют вид:

$$G^E = RT[x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2] \text{ (избыточная энергия Гиббса) и}$$

$$G^M = RT[x_1 \ln a_1 + (1 - x_1) \ln a_2] \text{ (энергия смешения Гиббса).}$$

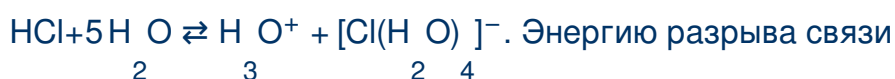
Осн. задача термодинамич. теории Р. – получить аналитич. выражение концентрационной зависимости коэф. активности и избыточных функций. Среди неидеальных Р. выделяют регулярные и атермальные. Для регулярных Р. энтропия смешения совпадает с энтропией смешения идеального Р., а единственной причиной отклонения от идеальности является наличие теплоты смешения. Коэффициенты активности зависят от темп-ры

$\ln \gamma_i \approx x_i^2 / RT$. Для атермальных Р. теплота смешения равна нулю, но имеется избыточная энтропия смешения. Коэффициенты активности компонентов не зависят от темп-ры. Регулярные и атермальные Р. представляют собой два предельных случая отклонения от идеальности и, строго говоря, в природе не существуют. Однако теория регулярных и атермальных Р. в некоторых случаях позволяет приближённо охарактеризовать термодинамич. свойства конкретных неидеальных систем.

Растворы электролитов

В [электролитах растворов](#) в результате электролитич. диссоциации молекул растворённого вещества образуются катионы и анионы. Растворитель обычно практически не диссоциирован. Степень диссоциации зависит от силы связи между катионами и анионами в молекуле электролита, от диэлектрич. проницаемости растворителя и его способности сольватировать ионы. Вещества, содержащие ионы в исходном состоянии, называются ионофорами или истинными электролитами; вещества, образующие ионы при растворении, называются ионогенами или потенциальными электролитами. В молекулах ионофоров – ионная связь, ионогенов – полярная. В качестве примера приведём схему диссоциации ионогена

HCl в воде:



H—Cl, равную 432 кДж/моль, компенсирует тепловой эффект реакции гидратации ионов. Рассмотрим диссоциацию электролита:

$M \xrightarrow{-} A \xrightarrow{-} v_+ M^{z_+} + v_- A^{z_-}$. В силу электронейтральности Р. химич. потенциал электролита

μ_2 связан с химич. потенциалами отд. ионов

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-, \text{ а}$$

$\mu_2,$

$\mu_+,$

μ_- связаны с активностями:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2,$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+,$$

$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-$. Учитывая, что электронейтральность соблюдается и в стандартном состоянии

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0, \text{ получим:}$$

$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$. В связи с тем, что активность отд. ионов нельзя определить из эксперимента, вводят понятие ср. активности ионов – как ср. геометрической из активностей ионов, составляющих исследуемый электролит:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}, \text{ где}$$

$v = v_+ + v_-$. Тогда имеем связь между экспериментально определяемой величиной a_2 и ср. активностью:

$$a_2 = (a_+^{v_+} a_-^{v_-}) = [(a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}]^v = a_{\pm}^v. \text{ Аналогичным образом вводят ср. ионный коэф. активности}$$

γ_{\pm} , ср. моляльную концентрацию и ср. геометрич. стехиометрическое число образовавшихся катионов и анионов

v_{\pm} . Для равнозарядных электролитов ср. моляльность равна общей молярности.

Существует три способа выражения активности отд. иона

a_i через произведение его концентрации на коэф. активности с учётом шкалы концентраций:

$$a_{im} = \gamma_{im} \frac{m_i}{m_i^0},$$

$$a_{iC} = \gamma_{iC} \frac{c_i}{c_i^0},$$

$$a_{iX} = f_{iX} X_i, \text{ где}$$

m_i – моляльность (моль/кг растворителя);

m_i^0 – стандартное значение моляльности, равное 1 моль/кг;

c_i – молярность (моль/дм³);

c_i^0 – стандартное значение концентрации, равное 1 моль/дм³;

x_i – мольная доля растворённого вещества. Коэффициенты получили названия:

γ_{im} – моляльный,

γ_{iC} – молярный,

f_{iX} – рациональный. Используя приведённые формулы, находят соотношение ср. моляльности

$$m_{\pm} = \nu_{\pm} m, \text{ ср. активности}$$

$$a_{\pm} m = \nu_{\pm} \gamma_{\pm} m \text{ и активности электролита}$$

$a_{\pm} = \nu_{\pm}^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu}$. За стандартное состояние растворителя в Р. сильного электролита выбирают чистый растворитель, а для электролита – гипотетич. Р. со ср.

концентрацией ионов электролита, равной единице и со свойствами предельно разбавленного Р., у которого отсутствуют ион-ионные взаимодействия. Ср. коэф. в разбавленном Р. электролита можно оценить при помощи правила ионной силы.

Ионная сила

И Р. сильного электролита в смеси сильных электролитов определяется по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \text{ или}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \text{ где}$$

z_i – заряд иона. Согласно правилу ионной силы, в разбавленных Р.

γ_{\pm} зависит только от ионной силы Р. и не зависит от природы др. ионов, находящихся в Р. Правило справедливо при концентрациях Р. до 0,01–0,02 моль/кг, но приближённо им можно пользоваться до 0,1–0,2 моль/кг.

Термодинамич. подход указывает на специфику поведения Р. электролитов, но не может объяснить особенности этого поведения. Электростатич. теория разбавленных Р. сильных электролитов, развитая в 1923 П. Дебаем и Э. Хюккелем на основе

модельных представлений, позволяет вычислить ср. коэф. активности электролита, эквивалентную электропроводность и теоретически обосновать правило ионной силы.

Ср. коэф. активности бинарного

z_+ ,

z_- -валентного электролита можно рассчитать по предельному закону Дебая – Хюккеля:

$\lg \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| A \sqrt{I}$, где

$A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} (\text{моль}^{-1} \cdot \text{кг})^{1/2} / \text{К}^{3/2}$. Существуют второе и третье приближения закона Дебая – Хюккеля, уточняющие поведение γ_{\pm} с ростом концентрации электролита.

Коллоидные растворы

К коллоидным относятся Р., в которых растворённое вещество находится в виде частиц размером от 1 нм до 10 мкм. Такие частицы содержат от десятков до тысяч молекул. В 1861 Т. [Грэм](#) обнаружил, что свойства Р. желатины, крахмала и др. веществ сильно отличаются от свойств Р. неорганич. соединений. При концентрировании таких Р. кристаллизация не происходит, а выделяется студнеобразная, клейковидная масса. Для коллоидов характерны слабо выраженная диффузия, низкое осмотич. давление, их Р. рассеивают свет – луч, проходящий через такой Р., становится видимым сбоку ([Тиндалля эффект](#)). Дальнейшие исследования показали, что такими же свойствами обладают системы, образованные типичными кристаллоидами, если последние находятся в среде не в виде молекул, а в виде мельчайших (дисперсных) частиц. Так, хлорид натрия в воде образует истинный Р., а в органич. жидкостях – типичный коллоидный Р. Поэтому следует говорить не о коллоидах и кристаллоидах, а о коллоидном (дисперсном) состоянии вещества.

Подобно тому как в истинных Р. различают растворённое вещество и растворитель, коллоидные системы рассматривают как состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды. [Дисперсные системы](#) могут быть свободно- и связнодисперсными. В свободнодисперсных системах частицы обособлены и участвуют в тепловом (броуновском) движении; в связнодисперсных системах частицы сцеплены друг с другом и образуют пространственную сетку. Дисперсные системы

различают по степени раздробленности дисперсной фазы. Дисперсность определяют как отношение суммарной поверхности раздела

S_{12} дисперсной фазы 1 к дисперсной фазой 2 к суммарному объёму частиц V :

$D = S_{12}/V_1 \sim 1/r$. Используют также удельную поверхность

$S_{уд}$ – отношение суммарной поверхности раздела к общей массе частиц:

$S_{уд} = S_{12}/m$. Из приведённых соотношений следует: чем меньше размер частиц

r , тем выше дисперсность и больше удельная поверхность. По степени дисперсности системы делят на грубодисперсные с

$r > 1$ мкм и

$S_{12} < 1$ м²/г и высокодисперсные с

$r < 1$ мкм и

$S_{12} > 1$ м²/г.

Дисперсные системы можно также классифицировать по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Тип дисперсной системы принято обозначать двумя буквами, первая из которых относится к дисперсной фазе, вторая – к дисперсионной среде. Буквы Т, Ж, Г обозначают твёрдое, жидкое и газообразное состояния. Системы с жидкой дисперсионной средой – обширный класс дисперсных систем. Сюда относятся разнообразные системы с твёрдой дисперсной фазой (тип Т/Ж) – золи в случае свобододисперсных систем и гели в случае связнодисперсных систем. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений – всё это золи. В зависимости от размеров частиц золи одного и того же вещества могут иметь разл. окраску, в отличие от истинных Р., у которых она одинаковая. Напр., золи золота могут быть зелёными, синими, фиолетовыми, вишнёвыми, рубиново-красными. Одно из важных свойств зольей – наличие на поверхности частиц электрич. зарядов одного знака вследствие адсорбции коллоидными частицами ионов из Р. Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Этот процесс называется коагуляцией, а осаждение частиц под действием силы тяжести – седиментацией. Коагуляция происходит при прибавлении к золю Р. электролита или др. золя, частицы которого имеют противоположный заряд. При определённых условиях коагуляция зольей приводит к образованию гелей. В этом случае все

коллоидные частицы, связывая растворитель, переходят в полужидкое-полутвёрдое состояние, способное удерживать форму. Примерами гелей являются желе, мармелад, пастила.

Системы с жидкой дисперсной фазой J_1/J_2 – эмульсии, с газовой дисперсной фазой Г/Ж – пены. Системы с газообразной дисперсионной средой, объединяемые общим назв. аэрозоли, включают дымы, пыли (Т/Г), туманы (Ж/Г). Аэрозоль, в котором присутствуют жидкие и твёрдые частицы дисперсной фазы (Т, Ж/Г), называют смогом. Дисперсиями типа Г/Т являются разнообразные природные и искусств. пористые материалы (напр., туфы, пенопласты, пенобетон).

Дисперсные системы по интенсивности взаимодействия между фазой и средой разделяют на лиофильные и лиофобные. Для лиофильных дисперсных систем характерны сильные взаимодействия на межфазной границе. Такие системы могут образовываться путём самопроизвольного диспергирования одной макрофазы в другую и поэтому являются термодинамически устойчивыми. В лиофобных системах взаимодействие между фазами слабое, для их образования требуются энергетич. затраты. Леофобные системы термодинамически неустойчивы, и их существование возможно только благодаря действию факторов стабилизации.

Р. широко распространены в природе и играют важную роль в быту, жизнедеятельности организмов, во многих отраслях пром-сти и техники. Можно сказать, что все окружающие нас жидкости – Р., т. к. абсолютно чистых, не содержащих никаких примесей жидкостей не существует. Р. служат средой, в которой протекают мн. природные и пром. процессы. Часто химич. реакции происходят только в Р. Изучение физико-химич. свойств Р. помогает совершенствовать процессы разделения и очистки веществ методами ректификации, экстракции, кристаллизации, ионного обмена, термодиффузии и др. Использование неводных Р. связано с применением полимеров, формованием из них тонких плёнок, мембран, получением красителей и лаков. Мн. минералы, горные породы, а также продукты питания (сливочное масло, молоко, мороженое), товары бытовой химии и средства личной гигиены (кремы, мази, зубные пасты) представляют собой коллоидные растворы.

Литература

Лит.: Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М., 2002; Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд. М., 2003; Эткинс П., Паула Дж. Физическая химия. М., 2007. Ч. 1: Равновесная термодинамика; Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. 7-е изд. М., 2013.

Processing math: 100%