

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Растворы

Общие сведения

Все хим. в-ва существуют в природе преимущественно в составе т. н. дисперсных систем, т.е.

многокомпонентных смесей разл. агр. состояния, состоящих из сплошной, непрерывной фазы (дисперсионной среды) и прерывистой дисперсной фазы в виде ч-ц разл. размера, формы и агр. состояния).

В природе дисперсные системы чрезвычайно распространены и многообразны. Например, земная атмосфера, природные воды, почва, грунты, различные изделия и материалы и др. относятся к дисперсным системам.

Классификация дисперсных систем

1. размер частиц дисперсной фазы,
2. агрегатное состояние частиц д.ф. и д.с.;
3. форма частиц дисперсной фазы,
4. интенсивность межфазового взаимодействия,
5. наличие структурообразования м. ч-цами д.ф.

1) по размеру частиц дисп. фазы

| | Тип системы | Размер частиц | Название | Состояние системы |
|-----|--|--|---------------------|------------------------------|
| I | Молекулярно- и ионно-дисперсные | $< 10 \text{ \AA} (10^{-9} \text{ м})$ | истинные растворы | гомогенные |
| II | Высокодисперсные | $10 - 1000 \text{ \AA}$ (10 – 100 нм) | коллоидные растворы | Ультра- и микро-гетерогенные |
| III | Грубодисперсные | $> 1000 \text{ \AA}$ | взвеси | гетерогенные |

2) по агрегатному состоянию д.с. и д.ф.

Т - твёрдое (кристаллическое), **Ж** - жидкость, **Г** - газ.
 Д. среда - индекс **1**, а д. фаза – индекс **2**.

| Фазовое состояние системы | Условное обозначение и примеры | | | Тип дисперсной системы |
|---------------------------|---|---|--|------------------------|
| Газообразное | $\Gamma_1 - \Gamma_2$ * | $\Gamma_1 - \text{Ж}_2$ туман, облака | $\Gamma_1 - \text{T}_2$ дым, пыль | Аэрозоли |
| Жидкое | $\text{Ж}_1 - \Gamma_2$ жидкие пены | $\text{Ж}_1 - \text{Ж}_2$ эмульсии | $\text{Ж}_1 - \text{T}_2$ суспензии, взвеси | Лиозоли |
| Твёрдое | $\text{T}_1 - \Gamma_2$ твёрдые пены | $\text{T}_1 - \text{Ж}_2$ жемчуг, опал | $\text{T}_1 - \text{T}_2$ сплавы | Солиозоли |

* - В нормальных условиях гомогенны, гетерогенность возможна только при очень низких температурах или высоких давлениях.

3) **Форма частиц дисперсной фазы** (или топология) может быть разнообразной. Наиболее удобный способ классификации связан с делением на

- а) *линейные* частицы, вытянутые в одном измерении;
- б) *плоские* или *пластинчатые*, имеющие два измерения; и
- в) *объёмные*, когда частицы имеют все три пространственные измерения примерно в равной степени.

4) По **интенсивности межфазового взаимодействия**:

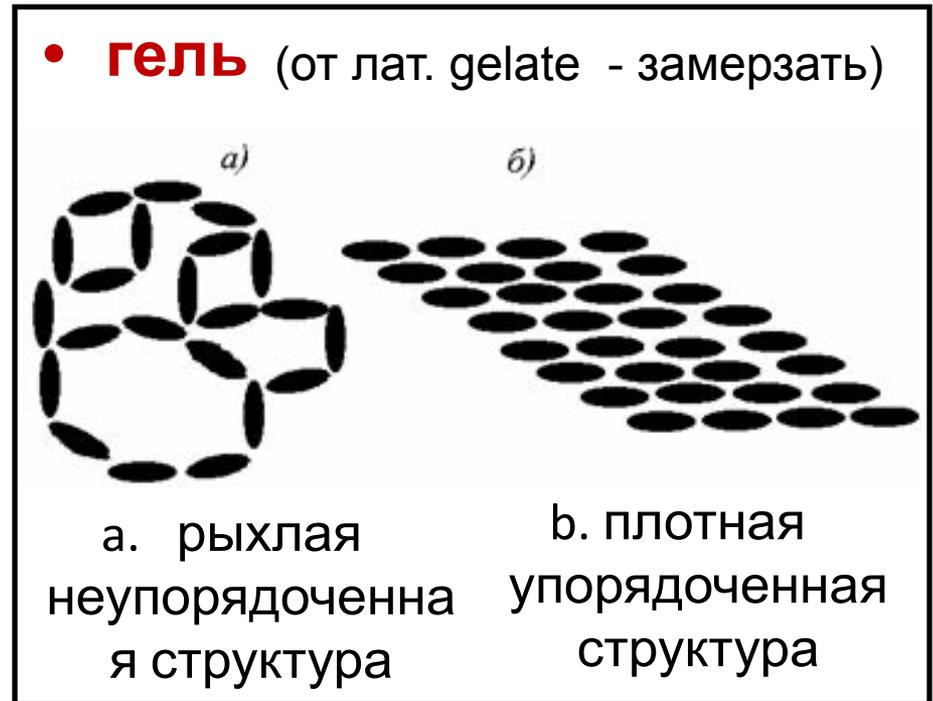
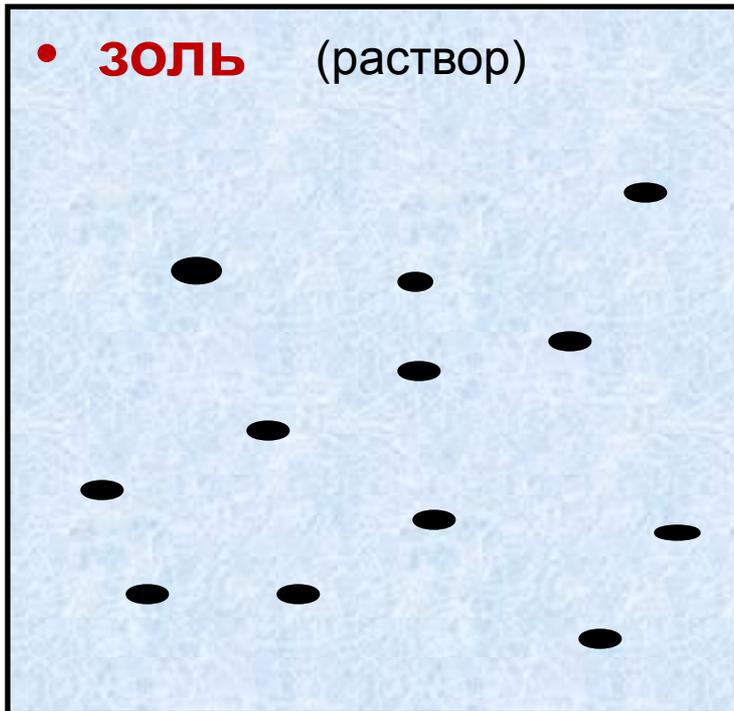
а) с интенсивным межфазовым взаимодействием (например, когда поверхность твёрдых частиц смачивается жидкой дисперсионной средой - **лиофильность**), и

б) с его отсутствием (например, когда поверхность твёрдых частиц не смачивается жидкой дисперсионной средой – **лиофобность**).

5) **по структурообразованию**
(взаим-вию между ч-цами д. ф.)

**свободно-дисперсные
системы**

**связано-дисперсные
системы**



текучая

нетекучая

Процесс структурообразования называют гелеобразованием (желатинированием, желатинизацией или студнеобразованием).

РАСТВОРЫ

Растворы – это многокомпонентные гомогенные (однофазные) системы переменного состава.

Р-ры бывают жидкими, твёрдыми и газовыми.

Фазовое состояние раствора определяется фазовым состоянием растворителя.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого при обратном процессе не изменяется.

ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

Термодинамика растворения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Вклад энтропии:

а) для $т \rightarrow ж$ $\Delta S > 0$

б) для $г \rightarrow ж$ $\Delta S < 0$

Вклад энтальпии: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

$$\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{стр}} + \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{дифф}}$$

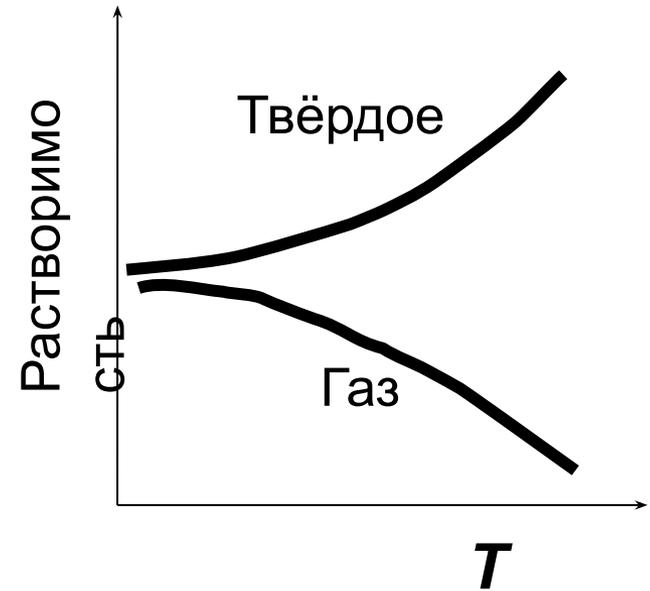
а) для $г \rightarrow ж$ $\Delta H_{\text{стр}} = 0$ и $\Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{сольв}} < 0$ (экзоэффект)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ при низких температурах

Движ. силой растворения явл-ся **энтальпия**.

б) для $т \rightarrow ж$ знак $\Delta H_{\text{раст}}$ зависит от типа структуры (молекулярная или ионная)

Движ. силой р-ния м.б. и **энтропия** и **энтальпия**.



Кинетика растворения.

Растворение веществ – процесс обратимый.

Для кристаллических в-в

$$\vartheta_{\text{раст}} = K_{\text{раст}} = \text{const} \quad (\text{при } T = \text{const})$$

$$\vartheta_{\text{крист}} = K_{\text{крист}} * C_{\text{р.в.}}$$

При $\vartheta_{\text{раст}} = \vartheta_{\text{крист}}$ (равновесие), откуда

$$K_{\text{раст}} = K_{\text{крист}} * C_{\text{р.в.}} \quad \text{или} \quad C_{\text{р.в.}} = K_{\text{раст}} / K_{\text{крист}} = \text{const} \\ (\text{при } T = \text{const})$$

Такой раствор называется **насыщенным**.

Концентрация насыщ. р-ра явл-ся *мерой растворимости*, к-рая выражается в граммах раств. в-ва на 100 г р-ля. Различают в-ва хорошо раст-мые (>1г/100г), малораст-мые (<1г/100г) и практически нераст-мые (<10⁻³ г/100г).

Свойства растворов:

1. Состав (концентрация),
2. Давление пара растворителя над раствором,
3. Температуры кипения и замерзания растворов,
4. Осмотическое давление.

Концентрация раствора – это содержание растворённого вещества в определённой массе или объёме р-ра или р-ля.

Содержание раств. в-ва в р-ре может быть выражено либо **безразмерными** единицами – *долями* или *процентами*, либо величинами **размерными** – *концентрациями*.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

- а) массовые доли или *процентная* концентрация, C (%).
- б) *мольные доли*, N
- в) мольно-объёмная (молярная) концентрация или **молярность**, C_M .
- г) эквивалентная концентрация или **нормальность**, C_H .
- д) мольно-массовая концентрация или **моляльность**, C_m .
- е) *титр* раствора, T .

Количество вещества

(моль и эквивалент)

Моль – кол-во в-ва, содержащее столько атомов, мол-л, ионов или др. структурных единиц в-ва сколько их содержится в 12 г изотопов $_{12}\text{C}$.

1 моль углерода или 12 г изотопов $_{12}\text{C}$ содержит $6 \cdot 10^{23}$ атомов (N_A).

Мольная масса в-ва – это масса 1 моль в-ва, численно равна его молекулярной (атомной) массе, выраженной в граммах.

Кол-во в-ва в любой его массе: $n_M = \frac{m}{M}$ (моль)

ех, вода H_2O имеет молекулярную массу 18 а.е.м, откуда

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ г/моль}$$

Сколько моль воды содержится в 100 г воды?

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{100}{18} = 5,5555 \text{ моль.}$$

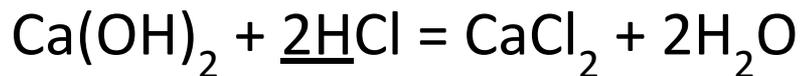
Эквивалент – кол-во в-ва, к-рое соединяется с 1 моль атомов (ионов) водорода или замещает их в хим. реакциях.

$$\mathcal{E} = \frac{M}{\Phi_H} \text{ (моль)}$$

число эквивалентов $n_{\mathcal{E}} = \frac{m}{\mathcal{E}} \text{ (моль эквивалентов)}$

Эквивалентная масса – масса 1 моль эквивалентов вещества.

$$\mathcal{E}_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль} \quad \mathcal{E}_{NH_3} = \frac{M_{NH_3}}{3} = \frac{17}{3} = 5,66 \text{ г/моль}$$



$$\mathcal{E}_{Ca(OH)_2} = \frac{M}{\Phi_H} = \frac{74}{2} = 37 \text{ (г/моль)}$$

а) **массовые доли** или **процентная** конц-ция показывает число граммов раств. в-ва, содержащихся в 100 г р-ра.

$$C(\%) = \frac{m_{\text{раств. в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} (100\%) = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (100\%)$$

$$C_1 + C_2 = 1; \quad C_1(\%) + C_2(\%) = 100(\%)$$

б) **мольные доли** – отношение числа моль раств. в-ва к сумме моль всех компонентов р-ра.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad N_1 + N_2 = 1$$

в) **молярность** или молярная конц-ция показывает число молей раст. в-ва, содержащихся в 1л р-ра.

$$C_M = \frac{n_M}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \text{ (моль / л)}$$

г) **моляльность** или моляльная конц-ция показывает число молей раст. в-ва, содержащихся в 1000г р-ля.

$$C_m = \frac{n_M}{m_1} \cdot 1000 = \frac{m_2 \cdot 1000}{M \cdot m_1} \text{ (моль / кг)}$$

д) **нормальность** или эквивалентная конц-ция показывает число эквивалентов раст. в-ва, содержащихся в 1л р-ра.

$$C_n = \frac{n_{\text{Э}}}{V} = \frac{m}{\text{Э} \cdot V} \text{ (моль экв / л)}$$

Закон эквивалентов: массы (объёмы) реагирующих в-в пропорциональны их эквивалентным массам (объёмам).

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$$

$$n_{\mathcal{E}1} = n_{\mathcal{E}2}$$

$$C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2$$

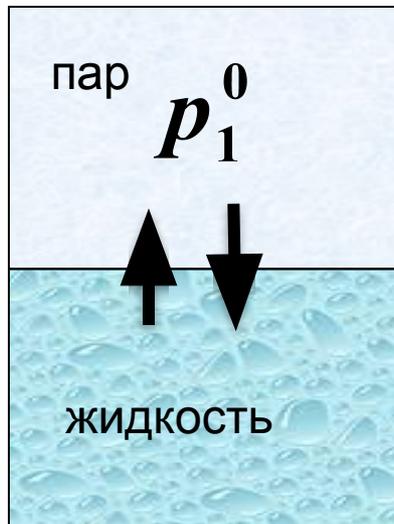
е) **Титр** р-ра – число грамм раств. в-ва в 1 см³ (мл) р-ра.

$$T = \frac{m}{V} \text{ (г / мл)}$$

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ (законы идеальных растворов)

ДАВЛЕНИЕ ПАРА растворителя над раствором

Первый закон Рауля



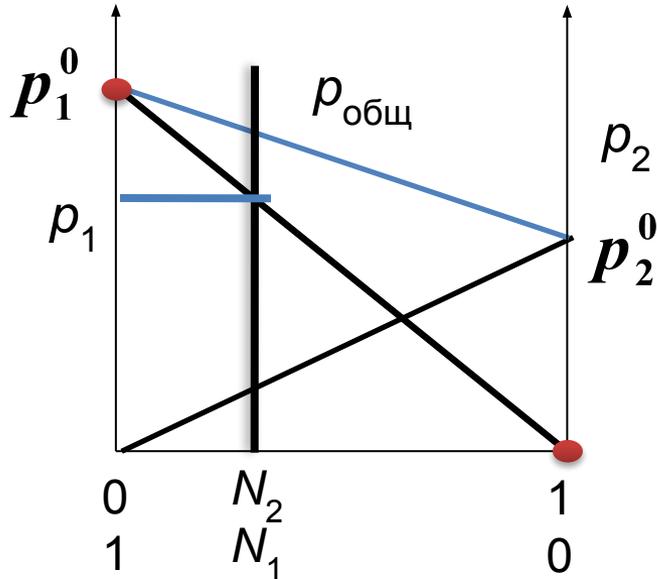
Для чистого растворителя $N_1 = 1$ ($N_2 = 0$),
при $T = \text{const}$ давление пара равно p_1^0

Состав раствора в мольных долях:

$$N_1 + N_2 = 1$$

В растворе $N_1 < 1$, а давление пара $p_1 < p_1^0$

для чист. р-ля при $N_1 = 1$, т.е. $N_2 = 0$ $p_1 = p_1^0$



при $N_1 = 0$, т.е. $N_2 = 1$ $p_1 = 0$

В растворе $N_1 < 1$, а давление пара $p_1 < p_1^0$

$$p_1 : p_1^0 = N_1 : 1$$

или
$$p_1 = N_1 \cdot p_1^0$$

Поскольку $N_1 = 1 - N_2$, то

$$p_1 = (1 - N_2) \cdot p_1^0$$

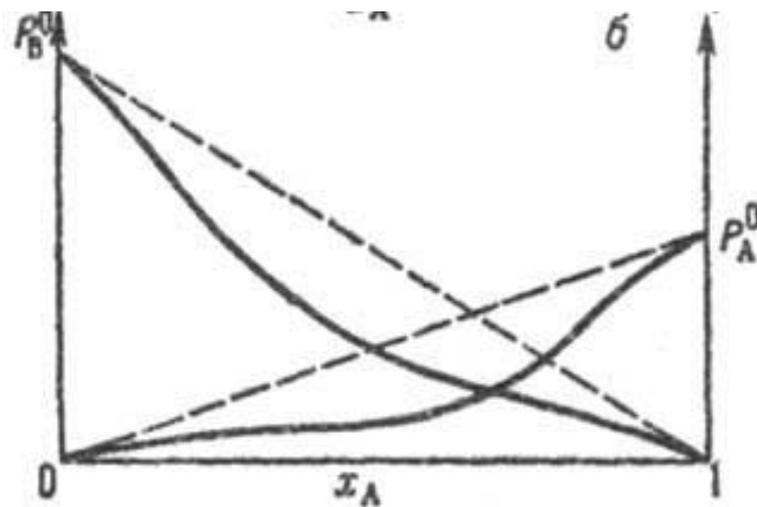
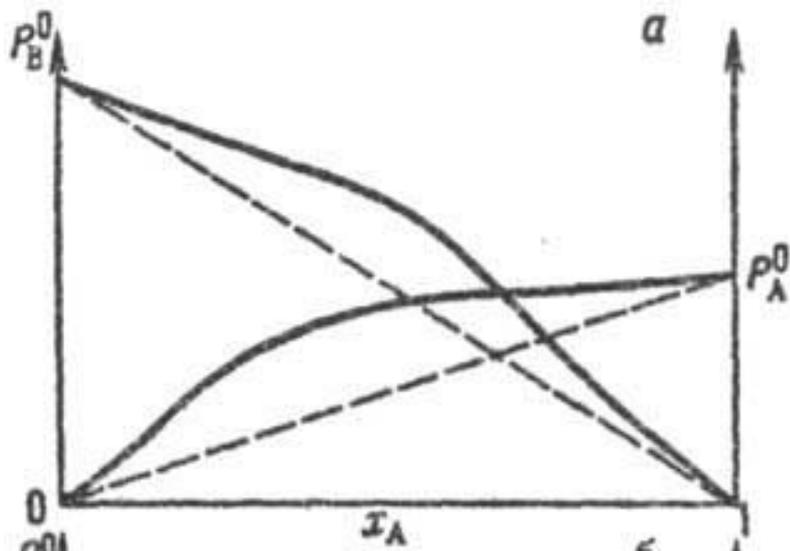
и наконец
$$N_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0}$$

или
$$p_1 = p_1^0 - N_2 \cdot p_1^0$$

отсюда
$$p_1^0 - p_1 = N_2 \cdot p_1^0$$

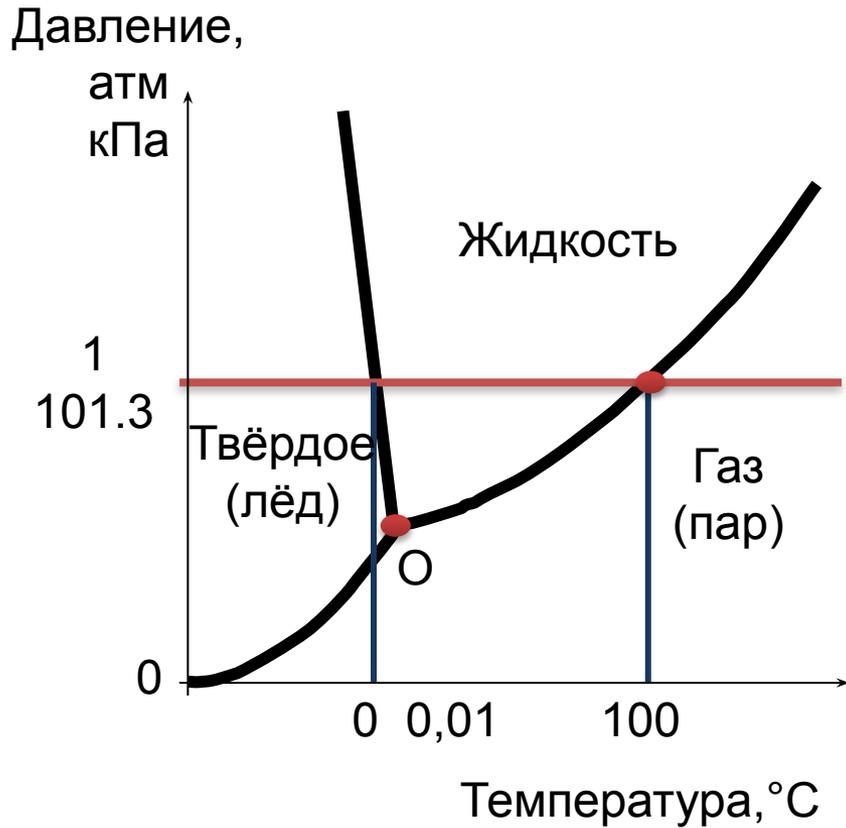
Первый закон Рауля – относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно **молярной доле** растворённого вещества.

В реальных растворах свойства отклоняются от идеальности в ту или иную сторону..



КИПЕНИЕ И ЗАМЕРЗАНИЕ ЖИДКОСТИ

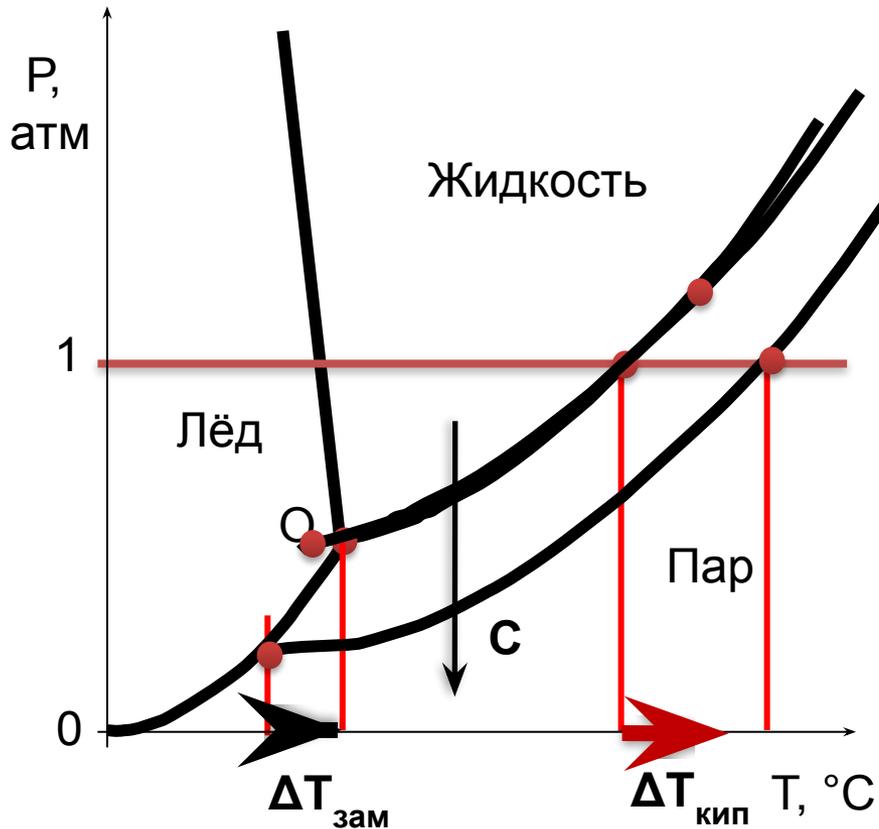
Диаграмма состояния воды



Жидкость закипает, когда давление насыщенного пара равно внешнему давлению

Жидкость замерзает, когда давление насыщенного пара над ней и над твёрдой фазой равны.

Температуры кипения и замерзания растворов



Растворы кипят при более высокой и замерзают при более низкой температуре, чем растворитель.

Второй закон Рауля – понижение т-ры кипения и повышение т-ры замерзания р-ра прямо пропорционально **моляльной** конц-ции р-ра:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_m \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{зам}} = K C_m \quad (1)$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ – повышение т-ры кипения;
 $\Delta T_{\text{зам}}$ – понижение т-ры замерзания;
 E – эбуллиоскопическая константа;
 K – криоскопическая константа;
 C_m – моляльная конц-ция р-ра.

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

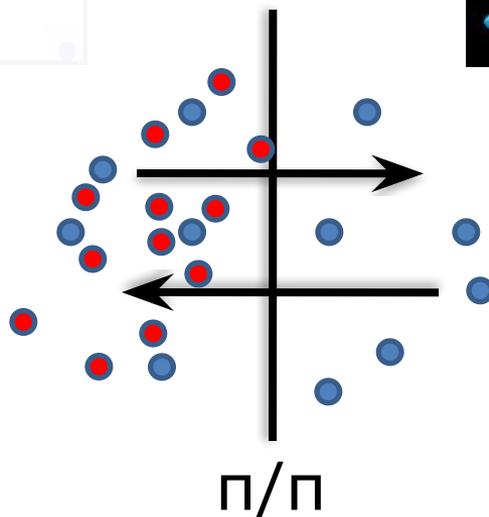
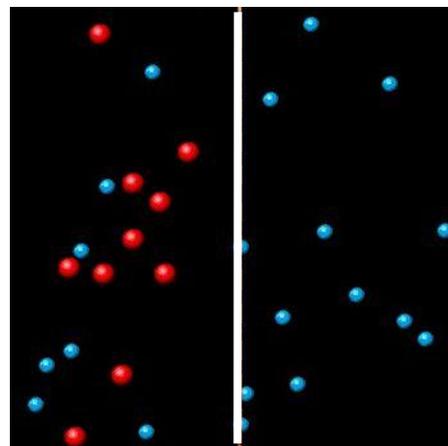
где m – масса раст. в-ва в 1000 г р-ля;
 M – молекулярная масса раст. в-ва;
 m_1 – масса р-ля.

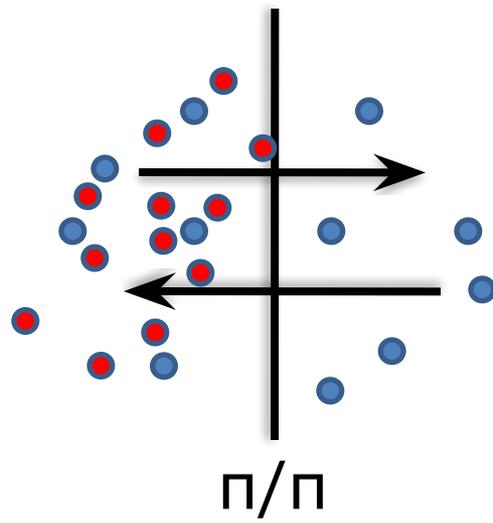
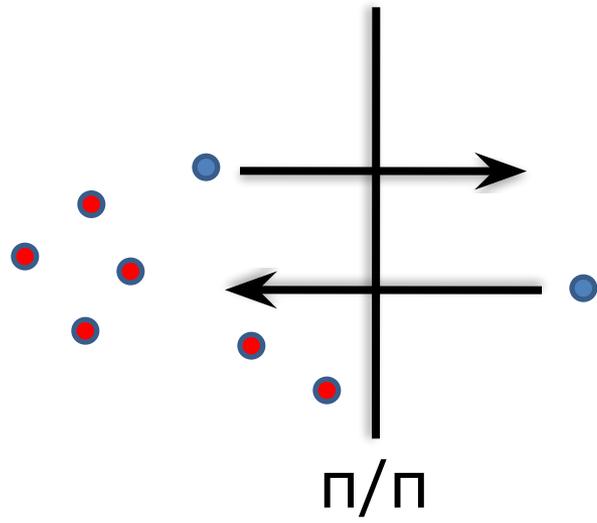
| | K | E |
|--------|------|------|
| вода | 1,86 | 0,52 |
| бензол | 5,07 | 2,60 |

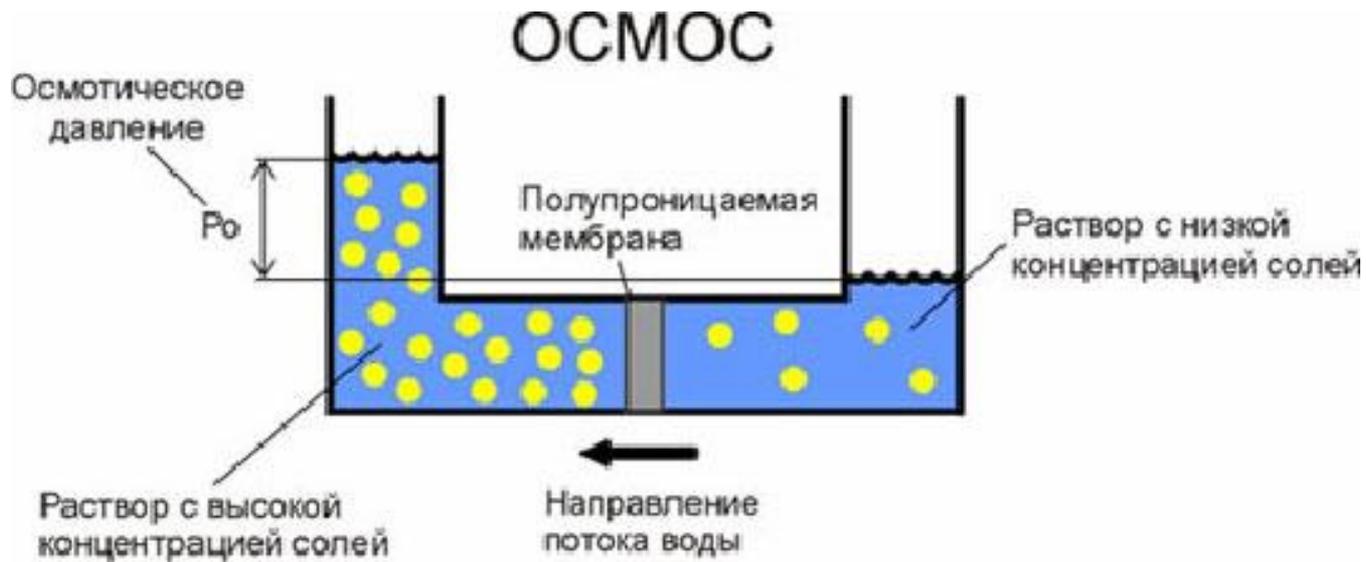
ОСМОС. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.

Осмоз – самопроизвольный переход растворителя (воды) в раствор через полупроницаемую мембрану.

Движущей силой осмоса является **диффузия** и стремление к выравниванию концентрации раствора и растворителя.







Давление $P_{осм}$ (π), удерживающее избыточный столб жидкости или заставляющее растворитель переходить через мембрану, называют *осмотическим*.

Величина осм. давления $P_{осм}$ (π) (в кПа) для р-ров определяется по ур-нию Вант-Гоффа

$$P_{осм} (\pi) = c_M RT,$$

где c_M - молярная конц-ция раст. в-ва;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная т-ра р-ра, К;

M - молекулярная масса раст. в-ва, г/моль.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Особенности р-ров солей, кислот и оснований

Имеются в-ва, р-ры к-рых **сильно отклоняются** от законов Рауля и Вант-Гоффа. К ним относятся соли, кислоты и щелочи. Для них осм. давление, понижение давления пара, изм-ние т-р кипения и замерзания **всегда больше**, чем конц-ция р-ра.

Чтобы распространить своё ур-ние на р-ры с "ненормальным" осм. давлением, Вант-Гофф ввёл поправочный коэффициент ***i*** (*изотонический коэффициент*), показывающий во сколько раз осм. давление данного р-ра больше "нормального":

$$\pi = i c_M RT.$$

Коэффициент *i* определялся для каждого р-ра экспериментально, ех, по понижению давления пара, или по понижению т-ры замерзания, или по повышению т-ры кипения.

$$i = \pi' / \pi = \Delta T'_k / \Delta T_k = \Delta T'_3 / \Delta T_3 .$$

Итак, соли, кислоты и основания, растворяясь в воде, создают значительно большее осм. давление, чем эквимолекулярные кол-ва всех остальных в-в. Как же объяснить это явление?

2. Теория электролитической диссоциации

Объяснение впервые было предложено в 1887 г. С. Аррениусом и легло в основу теории, объясняющей поведение солей, кислот и оснований в водных растворах.

Водные р-ры солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью - они проводят электрический ток. В-ва, проводящие эл. ток, наз-ся **электролитами**. Причиной чрезмерно высокого осм. давления р-ров эл-тов явл-ся, согласно Аррениусу, **диссоциация** электролитов на ионы (**КАТИОНЫ** и **АНИОНЫ**).

Процесс эл. диссоциации изображают, пользуясь хим. ур-ниями. ех, диссоциация выражается ур-ми:



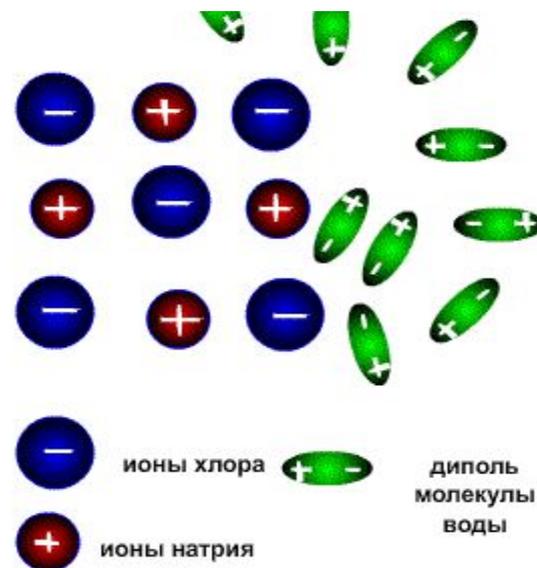
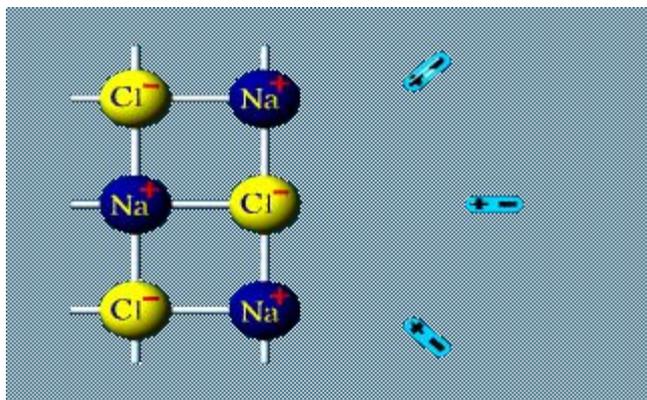
Распад электролитов на ионы объясняет отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля.

Электролитическая диссоциация - это процесс распада молекул веществ на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.

Теории Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии раст. в-ва с р-лем. Кажущееся противоречие обеих теорий было устранено предположением о гидратации ионов (И. А. Каблуков). Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий Аррениуса и Менделеева.

3. Процесс диссоциации

Для диссоциации наиболее типичны два случая. Один из них - это диссоциация растворяющихся солей, т. е. кристаллов с **ионной** структурой, второй - диссоциация при растворении кислот, т. е. веществ, состоящих из **полярных молекул**.



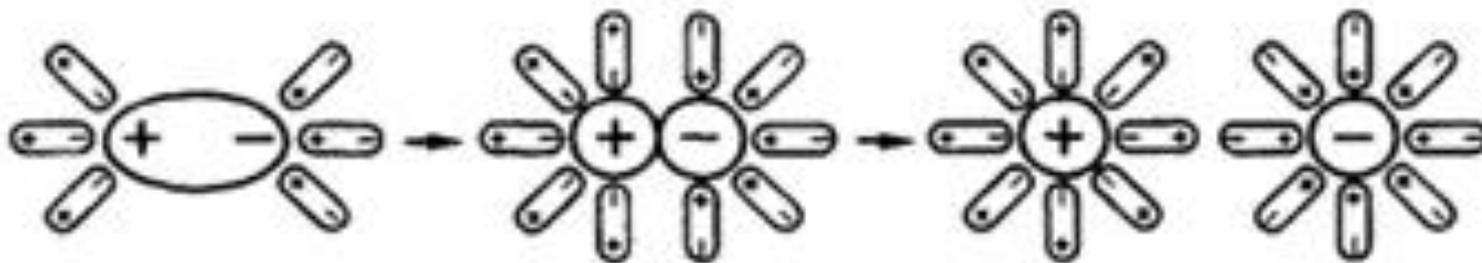
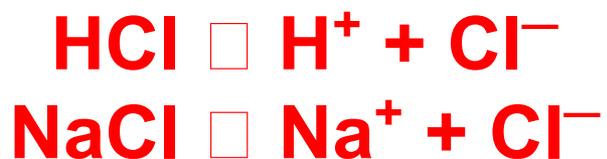
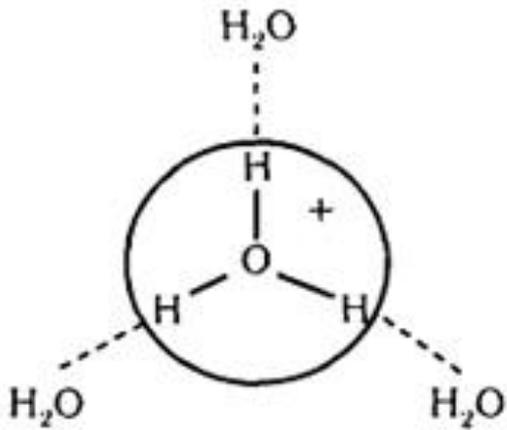


Рис. 2. Схема диссоциации **полярных** молекул в растворе.

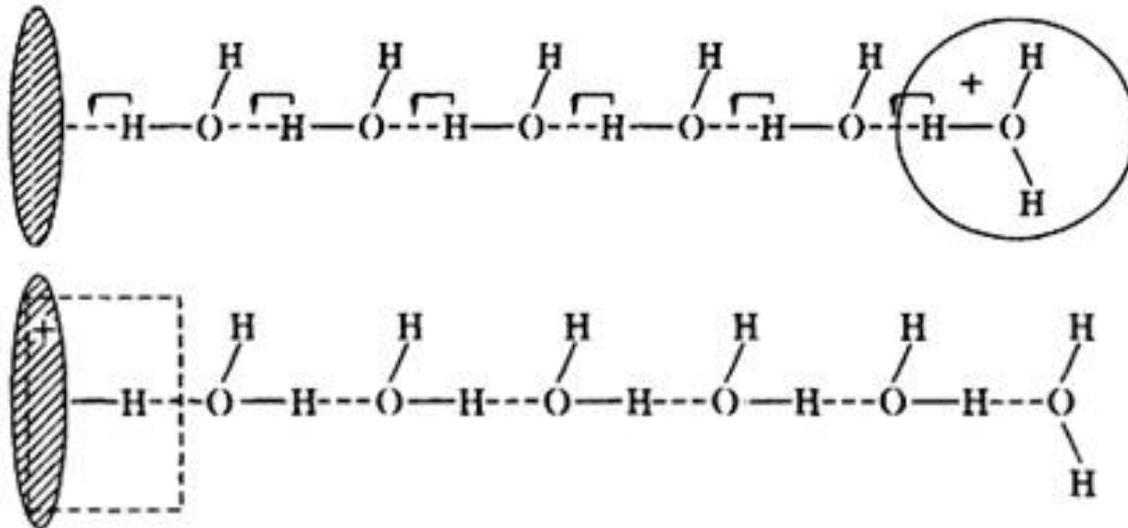
Перешедшие в р-р ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют **гидраты** ионов. В результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя.

В случае любого р-ля эти соединения называются **сольватами** ионов. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут **формулы ионов, а не их гидратов или сольватов**, тем более что число молекул р-ля, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации р-ра и др. условий.





Для воды характерен некоторый **дальный** порядок в жидком состоянии за счет наличия между ее молекулами водородных связей. Ион гидроксония из-за своего более поляризованного, чем в молекуле воды, атома водорода участвует в образовании водородной связи, присоединяясь к одной из молекул воды:



4. Степень диссоциации. Сила электролитов

Еще Вант-Гофф установил, что коэффициент i выражается **дробными** числами, к-рые с разбавлением р-ра возрастают, приближаясь к целым числам.

Аррениус объяснил этот факт тем, что только лишь **часть** электролита диссоциирует в р-ре на ионы, и ввел понятие степени диссоциации.

Степень диссоциации электролита (α) - это отношение числа его молекул, распавшихся в данном р-ре на ионы, к общему числу его молекул в растворе

$$\alpha = \frac{c_{M(\text{прод})}}{c_M}$$

где $c_{M(\text{прод})}$ – молярная конц-ция в-ва, продиссоциировавших на ионы;
 c_M – молярная конц-ция в-ва, взятого для приготовления р-ра.

В р-ре устанавливается динамическое **равновесие** между недиссоциированными молекулами и ионами.

Степень электролит. диссоциации электролита в водных р-рах зависит от природы электролита, его конц-ции и т-ры.

По своей природе все электролиты условно можно разделить на три группы: **сильные**, **средней** силы и **слабые** электролиты.

Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически полностью. Истинная степень их диссоциации близка к 1 (100%), хотя экспериментально наблюдаемая (кажущаяся) находится в пределах от **30% и выше**.

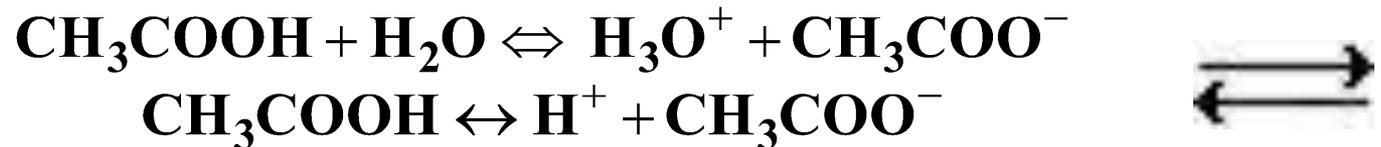
Электролиты средней силы диссоциируют частично, они имеют степень электролитической диссоциации **от 3% до 30%**.

Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени, в растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них $\alpha < 3\%$.

5. Константа диссоциации

К равновесию, которое устанавливается в р-ре слабого эл-та между мол-ми и ионами, можно применить 3-ны хим. равновесия и записать выражение константы равновесия (константы диссоциации K_D).

ех, для электролитической диссоциации (протолиза) уксусной кислоты, протекающей под действием молекул воды

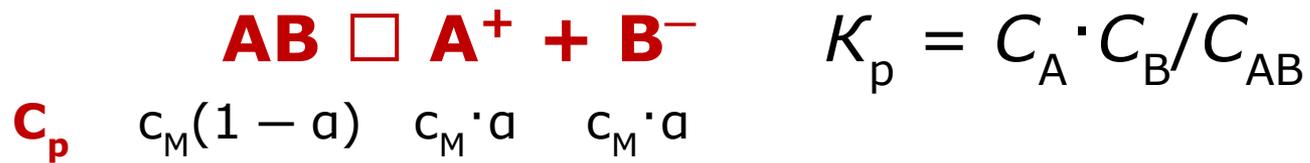


константа равновесия имеет вид

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Здесь в числителе дроби стоят **равновесные** концентрации ионов - **продуктов** диссоциации, а в знаменателе - **равновесная** конц-ция исходных **недиссоциированных** молекул.

$C_0 = c_M$, если степень дис-ции α



Если обозначить конц-цию эл-та, распадающегося на два иона, через c_M , а степень его диссоциации в данном р-ре через α , то конц-ция каждого из ионов будет $c_M \cdot \alpha$, а конц-ция недиссоциированных м-л $c_M(1 - \alpha)$. Тогда ур-ние K_D принимает вид:

$$K_D = \frac{(c_M \alpha)^2}{c_M (1 - \alpha)} \quad K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_M$$

Это ур-ние выражает **закон разбавления Оствальда**. Для р-ров, в к-рых диссоциация эл-та очень мала $\alpha \rightarrow 0$, ур-ние закона Оствальда упрощается:

$$K_D = \alpha^2 c_M$$

$$\alpha = \sqrt{K_D / c_M}$$

Ступенчатая диссоциация



$$K_{\text{д1}} = \frac{[\text{MgOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]}$$



$$K_{\text{д2}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]}$$

$$K_1 > K_2 > K_3$$

$$K_{\text{д}} = K_{\text{д1}} \cdot K_{\text{д2}}$$

Диссоциация воды

Чистая вода очень плохо проводит эл. ток, но все же обладает измеримой эл. проводимостью из-за небольшой диссоциации:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ моль / л}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_B = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \text{const}$$

$$K_B = [H^+][OH^-] = \text{ИПВ}$$

для воды и разбавленных водных р-ров при неизменной т-ре произведение конц-ций ионов H^+ и OH^- есть величина постоянная. Эта величина наз-ся **ионным произведением воды**.

В чистой воде при 25 °С
 $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

$$K_B = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

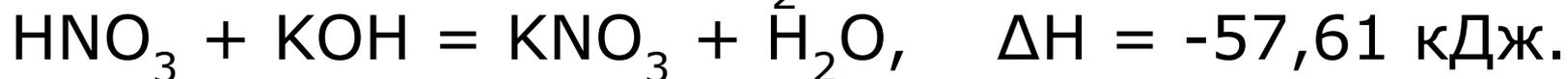
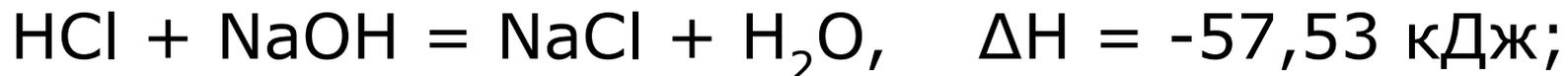
Водородный показатель

$$pH = -lg[H^+]$$

| | | |
|-----------------|---------------------------|----------|
| Нейтральный р-р | $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, | $pH = 7$ |
| Кислый р-р | $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, | $pH < 7$ |
| Щелочной р-р | $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л. | $pH > 7$ |

Ионно-молекулярные уравнения

При нейтрализации любой сильной к-ты любым сильным основанием на моль образующейся воды выделяется около 57,6 кДж теплоты:



Это говорит о том, что подобные р-ции сводятся к **одному** процессу.

Ур-ние этого процесса **с учётом формы** в-ва, преобладающей в растворе:

