



РАЗТВОРИ

Дисперсни системи - класификация

Класификацията на дисперсните системи се извършва най-често въз основа на два признака:

Агрегатно състояние на диспергираното вещество и на дисперсната среда;

Големина частичките на диспергираното вещество - така наречената **степен на дисперсност**.

Когато класификацията е извършена по първия признак са възможни 9 типа дисперсни системи

Когато класификацията на дисперсните системи се извършва по втория признак са възможни три типа дисперсни системи:

грубо дисперсни системи със степен на дисперсност по-голяма от 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Те са неустойчиви системи и нямат особени свойства и значение.

колоидно дисперсни системи със степен на дисперсност между 1 и 100 nm. Това са системи, които са относително устойчиви и притежават много особени свойства и респективно имат много голямо значение. Такива системи представляват болшинството от живите организми.

истински разтвори - това са хомогенни дисперсни системи, в които степента на дисперсност е под 1 nm. Тук диспергираното вещество се нарича **разтворено вещество**, а дисперсната среда **разтворител**. Най-голямо значение и разпространение от истинските разтвори имат **истинските течни разтвори**. От своя страна най-голямо значение от разтворите имат **водните разтвори**, при които разтворител е водата.

Разтварянето е сложен физико-химичен процес. Разтворите са смеси от две или повече вещества, но те са и продукт на тяхното взаимодействие.

За да се разтвори едно вещество в даден разтворител е необходимо:

Да се преодолеят силите на привличане между градивните частици (йони или молекули) на разтвореното вещество;

Да се преодолеят силите на привличане между молекулите на разтворителя.

За извършването на тези два процеса е необходимо да се внесе енергия отвън, т.е. те са ендотермични и техният топлинен ефект може да се означава с $(-Q)$.

Топлинният ефект (Q) , който съпровожда разтварянето на 1 mol вещество в даден разтворител, се нарича топлина на разтваряне. Тя зависи от: природата на разтворителя и на разтварящото се вещество, концентрацията на получения разтвор и от температурата.

Разтворимост на веществата. Фактори влияещи върху разтворимостта

Свойството на веществата да образуват разтвори в подходящи разтворители се нарича разтворимост. Разтворимостта се определя от редица фактори, като на първо място тя зависи от природата на разтварящото се вещество и разтворителя.

Така например ако веществото A се разтваря в разтворителя S от най-общи съображения е необходимо връзките между чстичките на разтвореното вещество (условно означени $A-A$), връзките между молекулите на разтворителя ($S-S$) и връзките в солвата ($A-S$) да са от един и същи порядък. Това правило е прието да се изказва така: **подобни се разтварят в подобни.**

Разтвор, който при дадени условия не може да разтваря допълнителни количества от разтварящото се вещество се нарича наситен. Между наситения разтвор и разтварящото се вещество се установява динамично равновесие.

Процесът, противоположен на разтварянето, се нарича кристализация. Следователно, ако разтворът се намира в допир с неразтвореното вещество, то протичат и двата процеса (Q е топлинният ефект на разтварянето):



Когато скоростите на двата процеса се изравнят, количеството на разтвореното вещество за съответната температура остава постоянно и разтворът се нарича наситен.

Разтворимостта на едно вещество в даден разтворител се измерва с концентрацията на неговия наситен разтвор за дадена температура. Представя се най-често като грамове разтворено вещество в 100 грама разтворител или молове разтворено вещество в 1 литър разтворител за 20°C .

Разтвор, чиято концентрация е по-малка от концентрацията на наситения разтвор при дадени условия, се нарича ненаситен.

При специални условия се получават разтвори, които имат концентрация по-висока от концентрацията на наситения разтвор при дадена температура. Такива разтвори се наричат преситени.

В зависимост от разтворимостта си веществата се разделят на:

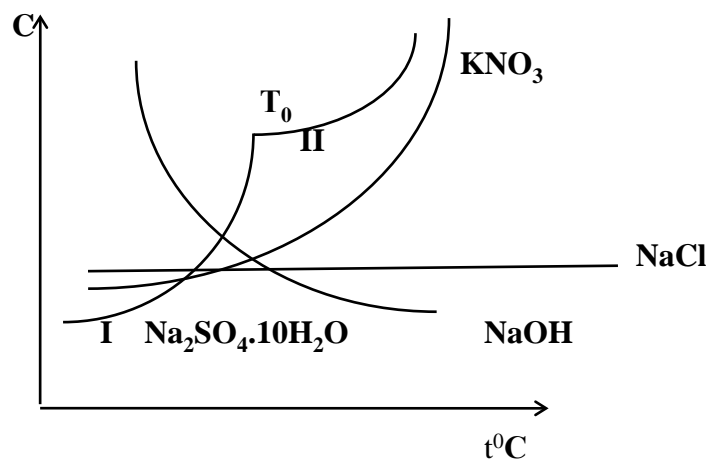
Малко разтворими - с разтворимост $<$ от 0.01 g.

Ограничено разтворими - с разтворимост около 1 g.

Много разтворими - разтворимост $>$ 10 g.

като тези граници са условни и не са много стриктни.

Процесът на разтваряне зависи също така и от редица външни фактори, от които най-голямо значение има температурата.



Изменението на разтворимостта на дадено вещество с промяна на температурата зависи от топлинния ефект на разтваряне и е в съгласие с принципа за подвижното равновесие на Льо Шателие-Браун.

Разтворимостта на течните вещества в течни разтворители е различна.

Разтворимостта на газовете в течни разтворители се изменя в широки граници, като се подчинява на закона на Хенри. Той гласи: концентрацията на разтвореният газ в разтвора е пропорционална на налягането му над разтвора за дадена температура.

$$C_{(z)} = k \cdot p_{(z)}$$

Коефициентът k зависи от природата на разтварящия се газ и на разтворителя, като стойността му намалява с повишаване на температурата - т.е. температурата е неблагоприятен фактор за разтворимостта на газовете.

Законът на Хенри се спазва при изричното условие - да няма химическо взаимодействие между разтварящия се газ и разтворителя.

Разтворимостта на газовете един в друг е спонтанен процес, протичащ без забележим топлинен ефект.

Разтворимостта на газовете в твърдите тела е много ограничена, но има и изключения. Като правило с повишаване на температурата разтворимостта на газа намалява, а с нарастване на налягането тя се увеличава.

Свойства на разтворите

Всеки разтвор има специфични свойства, които се определят от природата на разтвореното вещество и на разтворителя.

Наред със специфичните свойства разтворите притежават и някои, които зависят от концентрацията на разтворените вещества. Такива свойства са: парното и осмотичното налягане, температурите на кипене и замръзване, дифузията.

Дифузия

Процесът на изравняването на концентрацията на даден компонент във всички точки на разтвора без външна намеса се нарича дифузия.

Скоростта на дифузията се измерва с количеството вещество, пренесено за единица време през единица площ. Тя е пропорционална както на разликата в концентрациите между двете точки на разтвора, в които се извършва, така и на температурата.

Осмоза. Осмотично налягане

Процесът на еднопосочно преминаване (еднопосочна дифузия) на молекулите на разтворителя през полупропусклива преграда между два разтвора с различна концентрация на едно и също вещество се нарича осмоза.

Хидростатичното налягане на стълба разтвор, което спира осмозата, се нарича осмотично налягане.

Първите изследвания на осмотичното налягане са направени от Пфефер, който установява че: при постоянна температура осмотичното налягане е пропорционално на концентрацията на разтвора.

$$\pi = k \cdot C$$

при постоянна концентрация на разтвора осмотичното налягане е пропорционално на абсолютната температура.

$$\pi = k \cdot T$$

През 1986 г. Вант Хоф изразява с общо уравнение закономерностите на осмотичното налягане (π), установени от Пфефер:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T$$

където C_M е моларната концентрация на разтвора, а R е газовата константа. Това уравнение е аналогично на уравнението на Бойл-Мариот за състоянието на идеалния газ:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

където n е броят на молекулите на разтвореното вещество. От това уравнение може да се определи налягането:

$$p = (n / V) \cdot R \cdot T$$

Тъй като $(n / V) = C_M$, то $p = C_M \cdot R \cdot T$

Осмотичното налягане на разтвора е равно на налягането, което би упражнило разтвореното вещество върху стените на съда, ако се намира в газообразно състояние и заема при същата температура обем, равен на обема на разтвора.

От уравнението на Вант Хоф следва, че разтвори с еднаква моларна концентрация имат еднакво осмотично налягане при една и съща температура. Веднага трябва да се отбележи, че това е валидно за разредени молекулни разтвори на нискомолекулните неелектролити. При разтворите на електролитите опитно измереното осмотично налягане е по-голямо от теоретично изчисленото.

За да избегне тази разлика Вант Хоф въвежда един поправъчен коефициент:

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

където i се нарича изотоничен коефициент или коефициент на Вант Хоф и се определя експериментално.

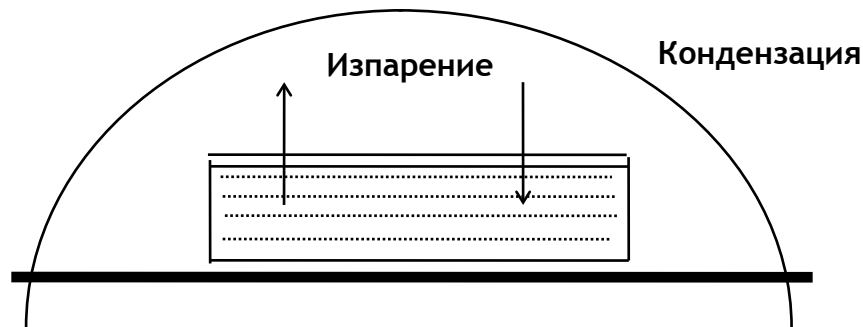
В разтвори на слаби електролити, които частично се дисоцират на йони изотоничният коефициент е по-голям от единица, но значително по-малък от 2, тъй като само малка част от молекулите при дисоциацията си дават 2 частици (2 йона).

В разтворите на силните електролити опитно измереното осмотично налягане може да бъде 2, 3 и дори 4 пъти по-голямо от теоретично изчисленото, т.е. стойностите на i могат да бъдат 2, 3 и 4.

Когато два разтвора имат еднакво осмотично налягане, то те се наричат изотонични. Ако тяхното осмотично налягане е различно, то разтворът с по-голямо π се нарича хипертоничен спрямо другия, а разтворът с по-малко π , съответно хипотоничен спрямо първия.

Парно налягане на разтворите

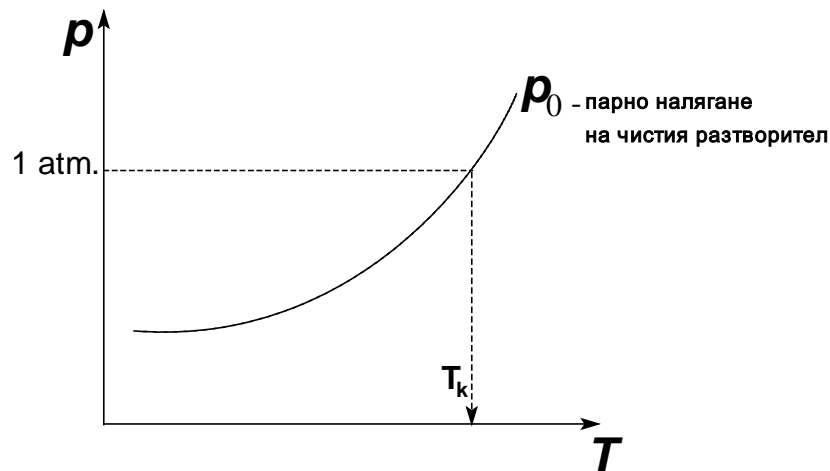
Важно свойство на всички течности е **изпарението**. Ако една течност се постави в съд, над който се намира похлупак, то се получава една затворена система, в която се установява динамично равновесие между молекулите на течността, които преминават в газовата фаза и тези, които преминават от газовата фаза в течността (процес наречен **кондензация**):



В резултат на това при всяка температура се установява определена концентрация на парите над течността и те се наричат **наситени пари**. Налягането, което упражняват наситените пари над течността, се нарича **парно налягане**.

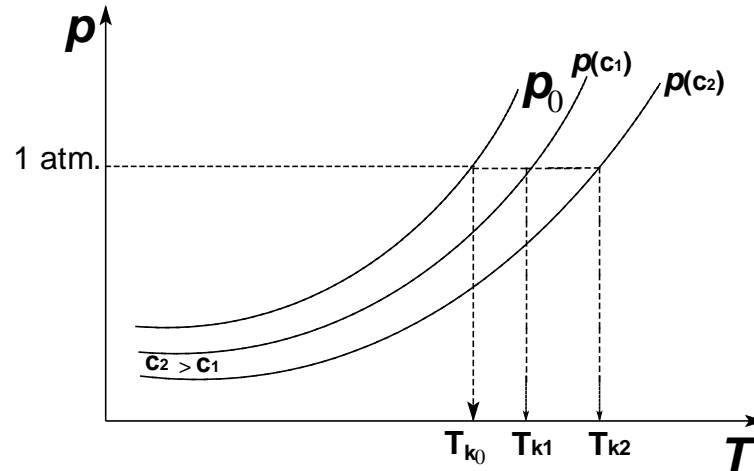
Аналогични явления се наблюдават и при изпаряване на някои вещества от твърди повърхности - например лед-водни пари, кристалчета йод-йодни пари. Това явление се нарича **сублимация**, а наналягането на наситените пари над твърдата повърхност - **сублимационно налягане**.

При повишаване на температурата винаги парното налягане се повишава, поради повишаване на кинетичната енергия на молекулите на течността.



Графичната зависимост на парното налягане от температурата се нарича крива на парното налягане и тя е растяща функция от температурата.

При разтваряне на нелетливо вещество в даден разтворител, парното налягане на разтвора (p) е винаги по-ниско от парното налягане на чистия разтворител (p_0). Това е свързано с факта, че на повърхността на разтворите освен молекули на разтворителя се намират и молекули на разтвореното вещество. Следователно на повърхността има по-малко молекули на разтворителя в сравнение с чистия разтворител и респективно по-малка вероятност за изпарение и от там - по-ниско парно налягане.



понижаването на парното налягане на разтвора зависи от неговата концентрация - закономерност установена от френския учен Франсоа Раул, известна като първи закон на Раул:

Понижението на парното налягане на разтвора $\Delta P (\Delta P = P_0 - P)$ спрямо парното налягане на чистия разтворител е право пропорционално на моларната част на разтвореното вещество:

$$\Delta P = P_0 - P = \chi_{(B)} \cdot P_0$$

Където $\chi_{(B)}$ е моларната част на разтвореното вещество - показва каква част от общия брой молове на разтвора се падат на моловете на дадено вещество (B).

Температура на кипене на разтворите

При нарастване на температурата нараства парното налягане, като при изравняване на парното налягане с атмосферното налягане над течността се създава възможност всички молекули да преминат в газообразно състояние - течността кипи. Температурата при която парното налягане се изравнява с атмосферното се нарича **температура на кипене (T_k)**.

Същевременно, както се вижда от фигурата на парните налягания на разтворите, изравняването на парното налягане с атмосферното става при все по-висока температура - т.е. **температурата на кипене нараства с повишаване концентрацията на разтворите - T_{k1} , T_{k2} и т.н.** Тази зависимост е изследвана от Бекман и е известна като закон на Бекман:

Повишаването на температурата на кипене на разтвора в сравнение с чистия разтворител е право пропорционално на молалната концентрация на разтвора:

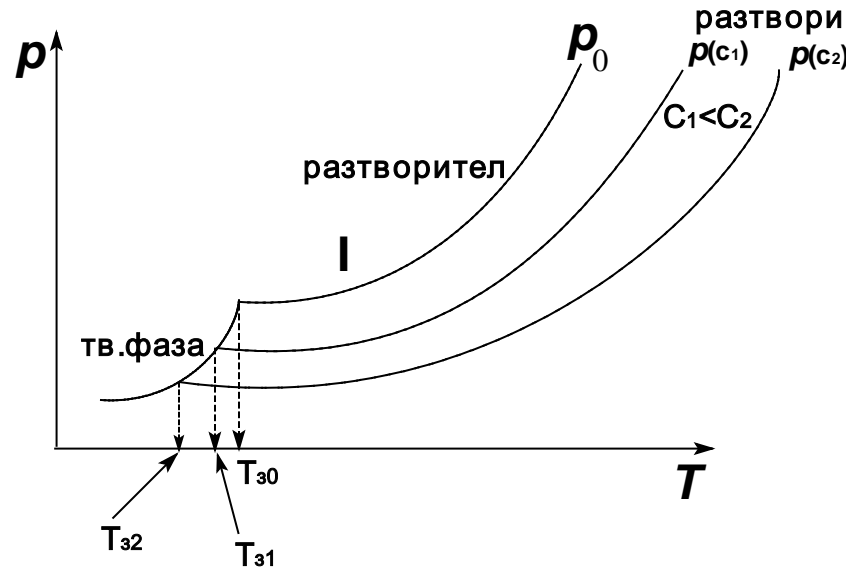
$$\Delta T_k = E \cdot C_M$$

Където **E** е ебулиоскопска константа - специфична за даден разтворител и не зависи от природата на разтвореното вещество и от температурата;

C_M е молална концентрация - изразява се в молове разтворено вещество, съдържащи се в 1000g разтворител.

Температура на замръзване на разтворите

Всички чисти разтворители имат строго определена и постоянна температура на замръзване T_3 (на кристализация). Течностите замръзват при температури, при които налягането на парите им се изравни с налягането на твърдата фаза, в която те преминават - вж. крива I на фигурата:



Измененията, които протичат с температурата на замръзване на разтворите, са аналогични с измененията на температурата на кипене.

С увеличаване на концентрацията на разтвора T_3 се понижава. Тази зависимост е изследвана от Раул, който установява че:

понижаването на T_3 на разтвора е право пропорционално на молалната му концентрация:

$$\Delta T_3 = K \cdot C_M$$

където K е криоскопска константа. Тя е специфична за съответния разтворител и не зависи от природата на разтвореното вещество и от температурата.

При разтварянето на 1 mol произволно избран неелектролит в 1000 g разтворител T_3 на разтвора се понижава с толкова градуса, колкото е числената стойност на криоскопската константа.

Като обобщава установените от него и от други учени зависимости за разтворите, Раул формулира закон, известен като втори закон на Раул: Разтвори с еднаква молална концентрация са с еднакви изменения в температурата на кипене и на замръзване.

Повишението на T_K и понижението на T_3 на разтворите в сравнение със съответните температури при чистия разтворител са пропорционални на концентрацията на разтворите.