

ТЕМА 14: РАЗТВОРИ. ЗАКОНИ НА РАУЛ. ОСМОТИЧНО НАЛЯГАНЕ

1. Разтвори

Две или повече вещества, смесени на атомно (или молекулно) ниво, като относителните им количества не се намират в определени съотношения по между си и могат да се менят в известни граници, образуват разтвор.

Ако едно от веществата в сместа е в преобладаващо количество, това вещество се нарича **разтворител**, а останалите – **разтворени вещества**.

Ще разгледаме основните свойства на **бинарните течни разтвори** – състоят се само от две вещества – течен разтворител и разтворено вещество.

Количествена характеристика за състава на един разтвор е неговата концентрация, която може да се дефинира по различни начини, например:

- Отношението на масата на разтвореното вещество към цялата маса на разтвора, изразено в проценти, се нарича **масова концентрация**;
- Отношението на броя на молекулите на разтвореното вещество към общия брой молекули на разтвора, изразено в проценти, се нарича **моларна концентрация**;
- Концентрацията на течните разтвори много често се характеризира чрез **масата на разтвореното вещество в 1L разтворител** и се измерва в единици g/L.

Наред с температурата и налягането концентрацията е основен параметър на състоянието на разтворите.

Някои вещества се разтварят едно в друго в неограничени количества, напр. вода и спирт. Твърдите вещества обаче се разтварят в течности само до определена максимална концентрация.

Разтвор, съдържащ най-голямо количество вещество, което може да се разтвори в него, се нарича наситен разтвор.

Наситеният разтвор се намира в термодинамично равновесие с чистото разтворяемо вещество, защото по-нататъшното разтваряне е невъзможно.

Концентрацията на наситения разтвор характеризира способността на дадено вещество да се разтваря в даден разтворител, поради което тя се нарича **разтворимост** на веществото.

Процесът на разтваряне е свързан с поглъщане или отделяне на топлина, което се дължи на взаимодействието между молекулите на разтвореното вещество и молекулите на разтворителя. Енергията, необходима за разкъсване на връзките между молекулите на веществото, което се разтваря, намалява вътрешната енергия на разтворителя и това води до понижаване на температурата на системата. Този ефект се наблюдава обикновено при разтваряне на различни соли във вода. Понякога обаче разтварянето води до повишаване на температурата на разтвора, напр. при добавяне на сярна киселина във вода. В този случай възникват значителни сили на привличане между молекулите на разтворителя и молекулите на разтвореното вещество, под действието на които те образуват особени комплекси. Отделената при това взаимодействие топлина е причина за повишаването на температурата на разтвора.

Количеството топлина, което се поглъща или отделя при разтваряне на 1mol вещество, се нарича топлина на разтваряне.

Разтворимостта обикновено зависи от температурата. Ако при разтварянето се поглъща топлина, при повишаване на температурата разтворимостта се увеличава. Ако се отделя топлина, повишаването на температурата води до намаляване на

разтворимостта. Това поведение на разтворимостта може да се обясни с принципа на Льо Шателие-Браун, който се доказва въз основа на втория принцип на термодинамиката:

Външното въздействие, което извежда една система от термодинамично равновесие, поражда в нея процеси, стремящи се да компенсират резултата от това въздействие.

Да разгледаме например наситен разтвор на нишадър (NH_4Cl) във вода, който се намира в равновесие с неразтворен нишадър. Ако нагреем тази система, равновесието се нарушава и в нея започва процес, който се стреми да намали външното въздействие (нагряването). Тъй като при разтварянето на нишадъра се поглъща топлина, започва допълнително разтваряне, т.е. разтворимостта се увеличава.

За някои вещества зависимостта на разтворимостта от температурата е много силна. Например при температура 20°C в 1L вода се разтварят най-много 2kg захар, а при температура 80°C разтворимостта на захарта е значително по-висока – 3,6kg/L.

Разтвори, при образуването на които няма топлинен ефект, се наричат **идеални разтвори**. Условието един бинарен разтвор да бъде идеален е трите вида взаимодействия (между молекулите на разтворителя, между молекулите на разтвореното вещество и между молекулите на разтворителя и молекулите на разтвореното вещество) да са еднакви. Някои реални разтвори, например бензол в толуол и метилов спирт (CH_3OH) в етилов спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), са много близки до идеалните. При достатъчно ниска концентрация на разтвореното вещество много реални разтвори могат да се разглеждат като идеални.

2. Закони на Раул

Много свойства на разтворите, дори при малка концентрация на разтвореното вещество, се различават от свойствата на чистия разтворител. Ще се спрем на някои от тях.

Да разгледаме идеален разтвор на нелетливо вещество (например захар) във вода. Поради наличието на разтвореното вещество броят на молекулите на разтворителя в разтвора е по-малък, отколкото би бил в чист разтворител. Това води до по-ниско налягане на наситените пари на разтворителя над разтвора в сравнение с налягането на наситените пари над чистия разтворител (при една и съща температура). Налягането на наситените пари на разтворителя над разтвора трябва да е пропорционално на концентрацията на разтворителя в разтвора. Да означим с n_A и n_B броя на молекулите на разтворителя (A) и на разтвореното вещество (B). Тогава съгласно закона на Раул налягането на наситените пари на разтворителя над разтвора ще бъде:

$$(1) \quad p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^0,$$

където p_A^0 е налягането на наситените пари над чистия разтворител при същата температура, а отношението $\frac{n_A}{n_A + n_B}$ представлява моларната концентрация на разтворителя.

От (1) определяме относителното изменение на налягането на наситените пари на разтворителя:

$$(2) \quad \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

което се оказва равно на моларната концентрация на разтвореното вещество.

Следствие на това намаляване на налягането на наситените пари е изменението на температурата на кипене на разтвора в сравнение с температурата на кипене на

чистия разтворител. Поради това разтворът трябва да се нагрее до по-висока температура, отколкото чистия разтворител, за да се изравни налягането на наситените пари с външното налягане. Следователно **температурата на кипене на разтвора е по-висока от температурата на кипене на чистия разтворител.**

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:

$$(3) \quad \Delta T_k = E c_m,$$

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.

Разликата в температурите на кипене на компонентите на един разтвор дава възможност за тяхното разделяне. Разтвори или друг вид смеси от летливи или трудно летливи вещества се разделят чрез одестилиране на летливите вещества. Смеси от две или повече течности се разделят чрез т.нар. фракционна дестилация. Използва се фактът, че обикновено парите над сместа са обогатени по отношение на по-летливото вещество. Когато разликата в температурите на кипене на две течности е по-малка от 50-60°C, те се разделят чрез многократна дестилация или ректификация. Така например чрез ректификация на нефта се получава бензин, керосин, газьол, смазочни масла и други нефтопродукти.

Наличието на разтворено вещество затруднява не само кипенето на разтворите, но и тяхната кристализация. Да проследим процеса на кристализация на разтвор на соли във вода. При понижаване на температурата на разтвора започват да се образуват първите ледени кристалчета. Това води до увеличаване на относителния брой молекули на разтвореното вещество, кристализацията на водата се затруднява и температурата на кристализация се понижава. Ако температурата на разтвора не продължи да се понижава, кристализацията спира. При по-нататъшно понижаване на температурата образуването на кристалчета лед продължава, като при някаква температура разтворът става наситен. Целият наситен разтвор замръзва при тази температура, като се образува смес от кристалчета лед и кристалчета на разтворените соли (солите не се разтварят в леда). Следователно процесът на кристализация на разтворите протича в широк температурен интервал. С увеличаване на концентрацията на разтвора **T_з** се понижава. Тази зависимост е изследвана от Раул, който установява че:

Понижаването на T_з на разтвора е право пропорционално на молалната му концентрация:

$$(4) \quad \Delta T_z = K c_m$$

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 1mol произволно избран неелектролит в 1000g разтворител **T_з** 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.

Понижаването на T_3 и повишаването T_k на при разтворите дават възможност за бързо и точно определяне на относителната молекулна маса на разтвореното вещество. Тези методи се наричат общо криоскопия и ебулиоскопия.

Въз основа на казаното по-горе може да се направи следното обобщение:

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.

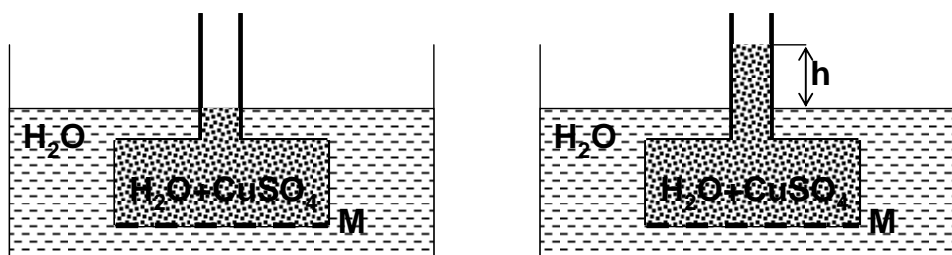
Това свойство на разтворите намира широко приложение в практиката. Етиленгликолят е основен компонент на антифриза, който се използва в автомобилните двигатели. При добавянето му към вода T_3 на получения разтвор се понижава се и той не замръзва през зимата. През лятото етиленгликолят пречатства кипенето на течността, която охлажда двигателя, тъй като повишава температурата и на кипене.

3. Осмоза и осмотично налягане. Молекулно-кинетично разглеждане и извод на закона на Вант-Хоф

Осмозата е нестационарен преносен процес от типа на дифузията, при който става спонтанен пренос на вещество през полупроницаема преграда (мембрана), която разделя разтвор и чист разтворител или два разтвора с различна концентрация.

Най-важният случай на осмоза е преминаването на молекули на чистия разтворител в разтвора през полупроницаема мембрана, която не пропуска молекулите на разтвореното вещество. В резултат на това концентрацията на разтвора намалява и системата се приближава към равновесие. Такава селективна пропускливост притежават различни ципи и мембрани от растителен и животински произход, но се създават и изкуствени, например специални порести керамични прегради.

Опитно наблюдение и механизъм на възникване. В съд с дъно от полупропусклива мембрана и стеснение като тръбичка в горния край се налива воден разтвор, например на CuSO_4 . Съдът се потапя в широк съд с вода така, че нивата на разтвора и на водата да са изравнени (фиг. 1а).



Фиг. 1. Опитно наблюдаване на осмоза

а) в началния момент

б) след установяване на динамично равновесие

След достатъчно дълго време нивото на разтвора в стеснението се оказва над нивото на водата в широкия съд височина h (фиг. 1б). резултатът от този опит може да се обясни по следния начин: веднага след потапянето концентрацията на водните молекули под мембраната е по-голяма, отколкото над нея. Поради това по-голям брой водни молекули преминават за единица време от долу на горе, отколкото от горе на долу, и количеството на течността в потопения съд нараства. След известно време се установява динамично равновесие между водните молекули, които дифундират в двете посоки, и нивото на разтвора в стеснението на малкия съд остава постоянно.

Следователно при равновесие съществува разлика в наляганята на разделените с полупроницаема преграда разтвор и чист разтворител, която се нарича **осмотично**

налягане на разтвора π . Мярка за осмотичното налягане хидростатичното налягане ρgh на стълба течност с височина h (фиг. 1б).

Молекулно-кинетичен модел. Този модел е приложим за слаби разтвори, т.е. разтвори, при които една молекула от разтвореното вещество се пада на много голям брой молекули на разтворителя. При това условие молекулите на разтвореното вещество се намират на големи разстояния една от друга и взаимодействието между тях е много слабо. Поради това те се разглеждат аналогично на идеален газ и тяхното парциално налягане при температура T , което представлява осмотичното налягане на разтвора, може да се определи от уравнението на Клапейрон-Менделеев:

$$(5) \quad \pi = \frac{M RT}{\mu V}.$$

Тук M е масата на разтвореното вещество, μ - моларната му маса, V – обема на разтвора.

Осмотичното налягане на слаб разтвор с температура T е равно на налягането на идеален газ (при тази температура), който заема обем, равен на обема на разтвора, и съдържа толкова мола, колкото са молекулите на разтвореното вещество.

От това определение следва, че осмотичното налягане на зависи от природата на разтворителя и на разтвореното вещество. Например ако в разтвор с обем $V=1L$ има $\nu=0,1mol$ разтворено вещество, осмотичното налягане при температура $T=300K$ има стойност

$$\pi = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0,1 \cdot 8,314 \cdot 300}{1 \cdot 10^{-3}} \approx 2,5 \cdot 10^5 Pa$$

За морската вода $\pi \approx 2,7 atm$.

За електролити се получава по-голяма стойност на π от определената от закона (3) поради електролитна дисоциация, при която нараства броят на частиците.

Въпреки големите стойности на осмотичното налягане, стените на съда, в който се намира разтвора, не го възприемат, защото то действа и на свободната повърхност на течността. Поради това в нейния повърхностен слой възникват напрежения, които компенсират действието на осмотичното налягане. На стените на съда действа само хидростатичното налягане.

Ако се въведе концентрацията C на разтвора

$$C = \frac{M}{V}$$

уравнението (3) се записва във вида

$$(6) \quad \pi = \frac{C}{\mu} RT,$$

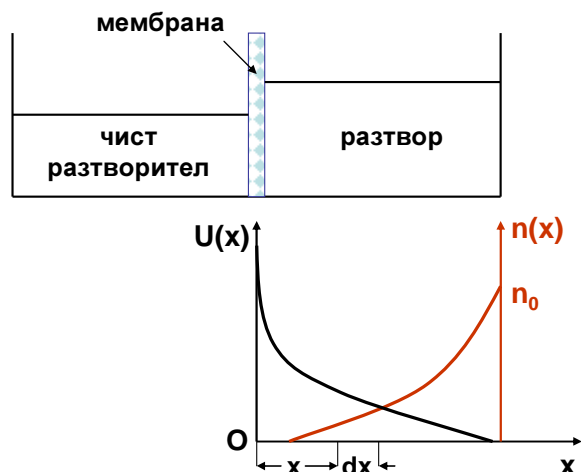
известно като **закон на Вант Хоф**. От него веднага се вижда, че

- при $T=const$ за дадено вещество ($\mu=const$) $\pi \sim C$;
- при $C=const$ и $\mu=const$ следва, че $\pi \sim T$;
- за различни разтворени вещества ($\mu_1 \neq \mu_2$), ако $C_1=C_2$ и $T_1=T_2$, следва, че

$$\frac{\pi_1}{\mu_1} = \frac{\pi_2}{\mu_2}.$$

Молекулно-кинетичен извод на закона на Вант Хоф. Полупроницаемата мембрана представлява потенциална бариера за молекулите на разтвореното вещество.

Да означим с $U(x)$ потенциалната енергия на една негова молекула, която се намира на разстояние x от мембраната (фиг. 2).



Фиг. 2. Към молекулно-кинетичния извод на закона на Вант Хоф

Тогава

$$\lim_{x \rightarrow 0} U(x) = \infty$$

В това потенциално силово поле молекулите на разтвореното вещество ще имат болцманово разпределение

$$(7) \quad n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right),$$

(n_0 е тяхната концентрация на достатъчно голямо разстояние от мембраната, където $U(x) \rightarrow 0$). Като вземем предвид, че $n_0 = \text{const}$ и $T = \text{const}$, диференцираме двете страни на (7)

$$(8) \quad \frac{dn}{dx} = n_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) \cdot \left(-\frac{1}{kT} \frac{dU}{dx}\right)$$

Тъй като $f(x) = -\frac{dU}{dx}$ е силата, която действа на една молекула, намираща се на разстояние x от мембраната, от (8) и (7) следва, че

$$(9) \quad dn = \frac{1}{kT} n(x) f(x) dx$$

Произведението $n(x)f(x)$ представлява силата, която действа на молекулите в единица обем, намиращи се на разстояние x от мембраната. Тогава

$$dF(x) = n(x)f(x)dx$$

е силата, която действа на молекулите в елементарен обем $dV = Sdx = dx$ с единично сечение ($S = 1$). Следователно (9) представлява диференциална връзка между изменението на концентрацията на молекулите на разтвореното вещество dn и изменението на налягането на разтвора dp :

$$dn = \frac{dF(x)}{kT} = \frac{dp}{kT}$$

След интегриране на последното уравнение

$$\int_0^{n_0} dn = \frac{1}{kT} \int_{p_0}^p dp$$

се получава

$$(10) \quad n_0 = \frac{p - p_0}{kT}.$$

Тук p_0 е налягането на чистия разтворител, а p - налягането на разтвора на достатъчно голямо разстояние от мембраната, където $U(x) \approx 0$ и $n = n_0$. От (10) следва, че осмотичното налягане $\pi = p - p_0$ удовлетворява уравнението

$$\pi = n_0 kT$$

Лесно се проверява, че последното уравнение е еквивалентно на закона на Вант Хоф (6).

Прояви и приложения на осмозата. Осмозата и осмотичното налягане имат различни прояви в природата и в ежедневието на човека. Чрез осмоза (и по кпилярен път) водата се издига по стъблата на растенията и прониква в клетките им. Осмозата е процес от съществено значение за водния и йонния обмен в клетките и храненето на тъканите в растителния и животинския свят.

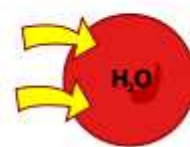
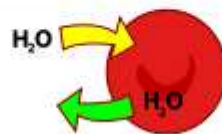
Ако клетката се намира в чиста вода, осмотичното налягане на клетъчната течност при 37°C би било $\sim 8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ и водата би прониквала в нея докато не я разкъса. Междуклетъчната течност обаче има концентрация, която се различава малко от концентрацията на течността в клетката. Разликата в осмотичното налягане вън от клетката и вътре в нея определя способността на водата да преминава през клетъчната мембрана.

Като приложение в медицината ще посочим създаването на физиологични разтвори и кръвозаместители, които трябва да бъдат изотонични по отношение на телесните течности.

Hypertonic

Isotonic

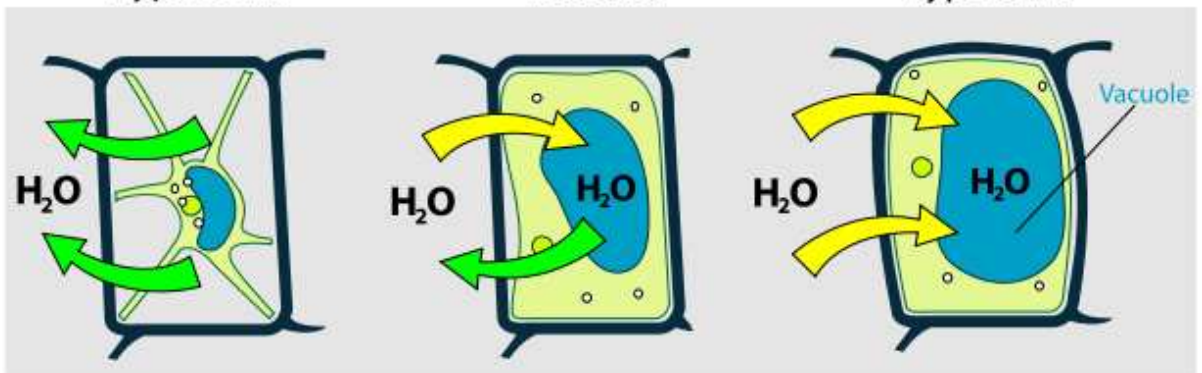
Hypotonic



Hypertonic

Isotonic

Hypotonic



Plasmolyzed

Flaccid

Turgid