

Лекция 14

Растворы

План лекции

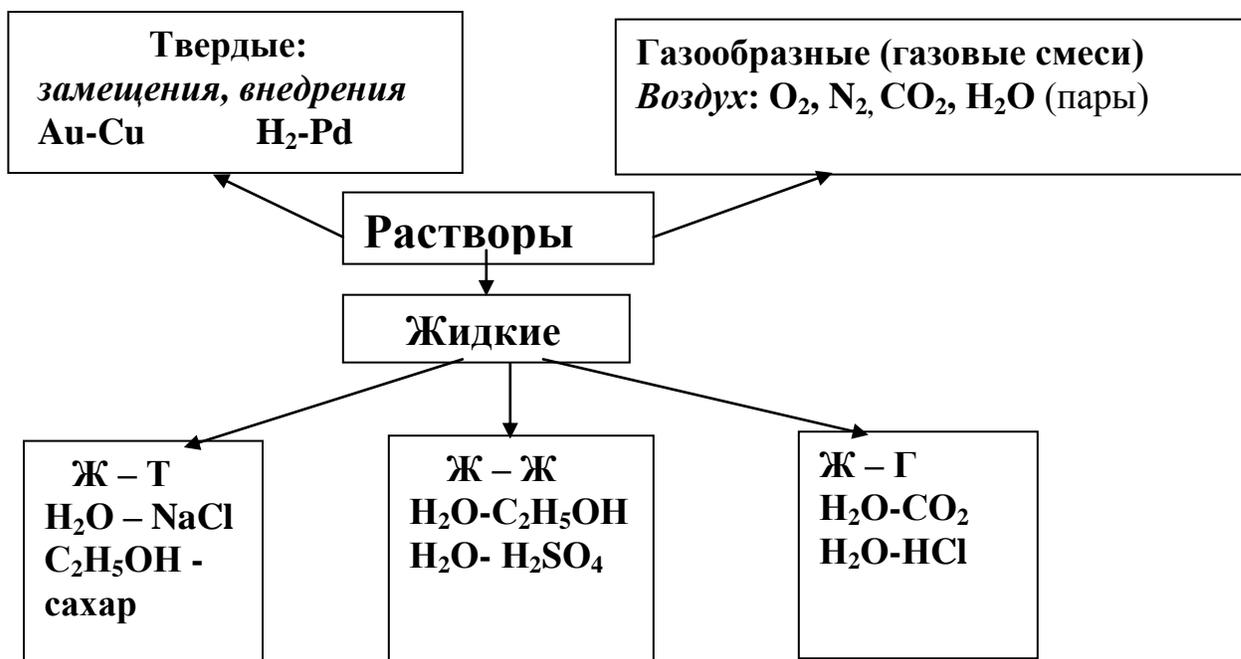
1. Определение, классификация. Твердые, жидкие и газообразные растворы.
2. Основные характеристики растворов. Концентрация и растворимость.
3. Термодинамика процесса растворения.
4. Общие (коллигативные) свойства растворов.
Закон Рауля и его следствия.
Закон Вант Гоффа. Осмос. Обратный осмос.
5. Примеры решения задач.
6. Активность. Реальные растворы.
7. Выводы.

Определение

Растворы – гомогенные (однородные) многокомпонентные системы переменного состава.

Классификация

В зависимости от *агрегатного* состояния различают:
твердые, жидкие и газообразные растворы.



Компоненты растворов

Условно подразделяют на *растворитель и растворенное вещество*.

Растворитель - обычно компонент раствора, который не меняет своего фазового состояния при образовании раствора и концентрация которого выше, чем у других компонентов.

ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

В зависимости от *природы растворителя*

Водные растворы

Растворитель H₂O

Неводные растворы

Все другие растворители:
пропиленкарбонат, ацетонитрил,
диметилсульфоксид, NH₃, CCl₄ и др.

По способности проводить электрический ток различают:

Растворы электролитов

проводят электрический ток

Растворы неэлектролитов

не проводят электрический ток

Концентрация и растворимость

Концентрация и растворимость - основные характеристики растворов.

Состав растворов можно в некоторых пределах менять без скачкообразного изменения их свойств.

Концентрация – содержание компонента раствора в единице объема или массы раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации растворов.

1. Молярная концентрация, $c_{в-ва}$:

количество растворенного вещества в единице объема этого раствора.

$$C_B = \frac{V_{в-ва}}{V_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot V_{р-ра}} \quad [\text{моль/л, моль/дм}^3, \text{ моль/м}^3]$$

2. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) $c_{ЭК}$:

количество эквивалента растворенного вещества в единице объема этого раствора.

$$C_{\text{эк}} = \frac{V_{\text{экв. в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{c_B}{f_{\text{Э}}} \quad [\text{МОЛЬ/Л, МОЛЬ/ДМ}^3, \text{МОЛЬ/М}^3]$$

Пример: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/2 \quad c_{\text{эк}} = \frac{2}{1/2} = 4 \text{ моль/л}$$

3. Титр T: масса растворенного вещества (в граммах) в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{c_B \cdot M_{\text{в-ва}}}{1000} \quad [\text{Г/МЛ, Г/СМ}^3]$$

4. Массовая доля вещества, ω :

отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

$$\omega_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{c_B \cdot M_{\text{в-ва}}}{\rho_{\text{р-ра}} \cdot 1000} = \frac{T}{\rho_{\text{р-ра}}} \quad (\text{доли или } \omega_B \times 100\%), \text{ где}$$

ρ - плотность раствора [г /мл, г/см³]

5. Моляльность, c_m :

количество растворенного вещества в 1 кг, или 1000 г растворителя

$$C_m = \frac{V_{\text{в-ва}}}{m_{\text{растворителя}}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{1000 g_{\text{растворителя}}} \quad [\text{МОЛЬ/КГ, МОЛЬ/1000Г РАСТВОРИТЕЛЯ}]$$

6. Молярная доля вещества, x_B :

отношение числа молей одного из компонентов раствора (данного вещества) к сумме молей всех компонентов раствора.

$$x_B = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots n_i}$$

Молярная доля может быть выражена в долях единицы (x_B), в процентах (%) - сотая доля, промилле (‰) - тысячная часть и в миллионных долях (млн⁻¹) или ppm.

Термодинамика процесса растворения

Растворение - самопроизвольный, обратимый процесс \Rightarrow

$$\Delta G_{\text{растворения}} < 0$$



Насыщенный раствор – раствор, в котором в данных условиях дальнейшее самопроизвольное растворение невозможно, т.к. устанавливается равновесие между растворением и образованием твердой фазы:

энергия Гиббса $\Delta G_{\text{раств}} = 0$, скорости $\vartheta_{\text{растворения}} = \vartheta_{\text{кристаллизации}}$.

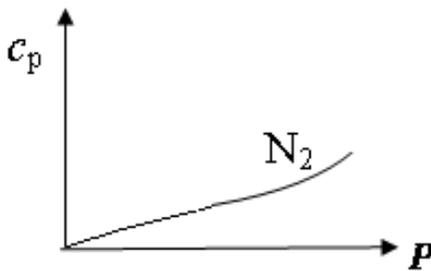
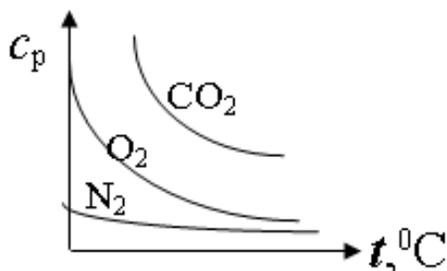
Ненасыщенный раствор - самопроизвольное растворение вещества еще возможно:

$$\Delta G_{\text{раств}} < 0, \quad \vartheta_{\text{раств}} > \vartheta_{\text{выделения}}$$

Растворимость вещества (c_p) в данных условиях равна **концентрации насыщенного раствора** в данных условиях.

Растворимость зависит от:

- природы вещества и растворителя – «подобное растворяется в подобном»: полярные вещества - в полярных, углеводороды - в углеводородах;
- давления газа над раствором (если растворяемое вещество газ) – закон Генри $c_{p,i} = kP_i$,
- температуры: с ростом температуры растворимость увеличивается
 - а) большинства (не всех) твердых и жидких веществ (если $\Delta H_{\text{раств}} > 0$)
 - б) газообразных веществ (если $\Delta H_{\text{раств}} < 0$)



Исторический аспект:

физическая теория растворов - механическое диспергирование за счет сил диффузии (Нернст, Оствальд);

химическая теория растворов - гидратная (сольватная) теория (Д.И. Менделеев).

Современная теория: растворение - **физико-химический** процесс.

Каблуков – русский ученый внес большой вклад в **физико-химическую теорию** растворов.

Основные стадии процесса растворения

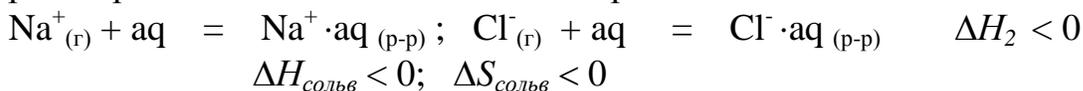
При растворении происходит **взаимодействие растворенного вещества и растворителя.**

Основные стадии:

1) разрушение химических и межмолекулярных связей:

$$\Delta H_1 > 0; \Delta S_{\text{ион}} > 0$$

2) сольватация (гидратация) – химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием - сольватов (гидратов):



3) самопроизвольное перемешивание (диффузия) сольватов по всему объему раствора:

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{дифф}} > 0, \quad \Delta S_{\text{дифф}} > 0 \quad - \quad (\text{всегда } |\Delta H_3| \ll |\Delta H_2|)$$

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3; \quad \Delta S_{\text{раств}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Если $|\Delta H_2| < |\Delta H_1|$, то $\Delta H_p < 0$ и с ростом T растворимость уменьшается, например, NaOH.

Для газов и жидкостей ΔH_1 - очень мала $\Rightarrow \Delta H_p < 0$.

С ростом температуры растворимость газов уменьшается.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Общие - свойства растворов, которые зависят от концентрации (числа частиц) и практически не зависят от природы растворенных веществ.

- **понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором**
- **понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения**
- **осмотическое давление**

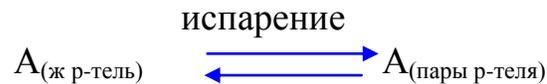
Общие свойства могут проявляться в полной мере **в идеальных растворах.**

Идеальный раствор - гипотетический раствор, в котором нет химического взаимодействия между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия одинаковы.

$\Rightarrow \Delta H_p = 0$ и каждый компонент ведет себя в растворе **независимо** от других компонентов. (Реально \approx очень разбавленные растворы)

Закон Рауля.

Молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют испарению из раствора молекул растворителя.



Понижение давления насыщенного пара растворителя A над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества x_B :

$$p_A^\circ - p_A = \Delta p_A = p_A^\circ x_B, \quad (1)$$

p_A°, p_A - давления насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором.

Следствия из закона Рауля:

1. температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.

Повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ пропорционально моляльности раствора c_m

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_9 c_m \quad (2)$$

K_9 - эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

2. температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температур замерзания (кристаллизации) чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорционально моляльности раствора c_m

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k c_m, \quad (3)$$

K_k - криоскопическая постоянная.

Значения K_9 и K_k зависят от природы растворителя.

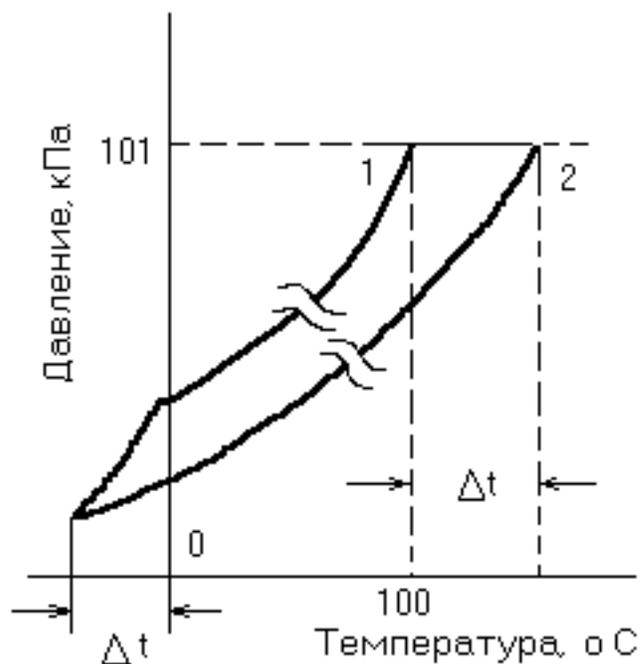


Рис.1 Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (водой)(1) и над раствором нелетучего компонента(2)

Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные некоторых растворителей

Постоянные растворителей кг*К*моль ⁻¹	Растворитель			
	Вода	этанол	бензол	тетрахлорид углерода
$K_{\text{Э}}$	0,52	1,22	2,53	5,02
$K_{\text{К}}$	1,85	1,99	5,12	29,8

По уравнениям (2) и (3), можно определить **молярную массу вещества**.

Экспериментально определяют повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ или замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ раствора.

Если известна масса растворенного вещества m_B и растворителя m_P , то молярная масса растворенного вещества M_B :

$$M_B = \frac{10^3 K}{\Delta T} \cdot \frac{m_B}{m_P}, \quad [\text{Г/МОЛЬ}] \quad (4)$$

$K \equiv K_{\text{Э}}$ либо $K_{\text{К}}$.

Осмотическое давление

Осмоз - самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией.

Мембрана пропускает только молекулы растворителя.

Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба (рисунок).

Осмотическое давление π равно силе на единицу площади поверхности, заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. При достижении равновесия оно равно давлению столба раствора в осмометре высотой h (рисунок).

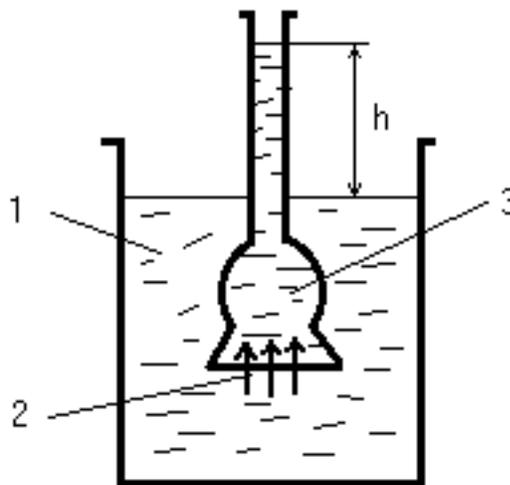


Рис. 2. Схема осмометра: 1 - вода; 2 - полупроницаемая мембрана; 3 - раствор

Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического, $P > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше, и растворитель будет переходить в разбавленный раствор (или чистый растворитель) - **обратный осмос**.

Используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды.

Уравнение Вант Гоффа

Вант-Гофф показал, что

для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа

$$\pi V = nRT \quad \text{или} \quad \pi = \frac{n}{V} RT,$$

откуда

$$\pi = cRT, \quad (6)$$

где π - осмотическое давление, кПа; c - молярная концентрация раствора.

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры.

В биологических процессах осмос обеспечивает поступление воды в клетки.

Изотонические растворы - растворы с одинаковым осмотическим давлением.

Гипертонические растворы - если наружное давление выше внутриклеточного.

Гипотонические растворы - внешнее осмотическое давление ниже внутриклеточного.

Например, среднее осмотическое давление крови при 36°C равно 780 кПа.

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов.

Примеры расчетов

1. Рассчитать молярную долю, моляльность и молярную концентрацию метилового спирта CH_3OH в 60%(масс.) водном растворе при 20°C, если плотность раствора $\rho = 0,89 \text{ г/см}^3$.

Решение.

1. По определению молярной доли N вещества:

$$\begin{aligned} N_{\text{CH}_3\text{OH}} &= n_{\text{CH}_3\text{OH}} / (n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (m_{\text{CH}_3\text{OH}} / M_{\text{CH}_3\text{OH}}) / (m_{\text{CH}_3\text{OH}} / M_{\text{CH}_3\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (60/32) / (60/32 + 40/18) = 0,458 \end{aligned}$$

2. Моляльность $c_m = n_{\text{CH}_3\text{OH}} / 1000 \text{ г H}_2\text{O} = 46,9 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$.

В 40г H_2O содержится 60/32 моль CH_3OH

1000г H_2O — x моль

$$x = (60 \cdot 1000) / (32 \cdot 40) = 46,9 \text{ моль/кг H}_2\text{O} = c_m$$

3. Молярная концентрация: $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} / 1 \text{ л раствора}$.

Масса 1 литра раствора $m = \rho V = 0,89 \cdot 1000 = 890 \text{ г}$.

В 100 г р-ра содержится 60/32 моль CH_3OH

890 г — x моль

$$\Rightarrow x = (60 \cdot 890) / (32 \cdot 100) = 16,69 \text{ моль/л} = c_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

2. Рассчитать осмотическое давление такого раствора при 20°C.

$$\pi = c_{\text{СН}_3\text{ОН}} \cdot R \cdot T = 16,69 \cdot 293,8,31 = 40637 \text{ кПа (406атм!)}$$

В реальном растворе – сетка водородных связей \Rightarrow в действительности π меньше.

3. Рассчитать снижение давления насыщенного пара ($\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$) над указанным раствором.

Согласно 3-му Рауля:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - p_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} N_{\text{СН}_3\text{ОН}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2,33 \text{ кПа при } 20^{\circ}\text{C}. N_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 0,458. \Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,33 \cdot 0,458 = 1,067 \text{ кПа. } p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,33 - 1,067 = 1,263 \text{ кПа.}$$

4. Рассчитать снижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) и повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) указанного раствора.

Согласно следствию из закона РАУЛЯ

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_f \cdot c_m = 1,86 \cdot 46,9 = 87,23 \quad T_{\text{зам}} = 273 - 87,23 = 185,77 \text{ К.}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_b \cdot c_m = 0,52 \cdot 46,9 = 24,39 \quad T_{\text{кип}} = 373 + 24,39 = 397,39 \text{ К.}$$

Активность

Законы Рауля и Вант-Гоффа строго соблюдаются в *разбавленных растворах неэлектролитов*.

Повышение концентрации \Rightarrow возрастают отклонения.

Причина - взаимодействия между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя.

Выход – в формулы для описания свойств реальных растворов вместо входящих в них концентраций компонентов подставляют **активности**.

Активность a связана с концентрацией c :

$$a = \gamma c, \quad (7)$$

γ - коэффициент активности, формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

γ - вычисляют по экспериментальным данным как частное от деления экспериментально полученной величины (температуры кипения, замерзания и др.) на теоретически рассчитанную по законам идеальных растворов для данной концентрации.

γ - безразмерная величина.

$$\gamma = \frac{\text{экспериментальная величина}}{\text{теоретическая величина}}$$

ВЫВОДЫ

- Растворы могут иметь любое агрегатное состояние.
- Общими характеристиками для растворов являются концентрация и растворимость.
- Все способы выражения концентрации взаимосвязаны.
- Растворимость зависит от многих факторов и определяется экспериментально.
- Общими свойствами для растворов являются законы Рауля и Вант Гоффа, а также их следствия.
- Для описания свойств реальных растворов вместо концентрации следует использовать активность.