

Лекция 3

Вода и растворы

План лекции

- 1. Термодинамические условия образования растворов. Сольватация.**
- 2. Концентрация и способы ее выражения**
- 3. Растворы неэлектролитов. Закон Рауля и его следствия**
- 4. Растворы сильных электролитов. Понятие о теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Активность**
- 5. Примеры решения задач**

Общая характеристика растворов

Растворы – термодинамически устойчивые системы переменного состава, состоят не менее чем из двух компонентов и продуктов их взаимодействия. Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называются компонентами раствора. Компонент, который находится в избытке, считается растворителем, а остальное – растворенными веществами. Как и любая химически равновесная в данных условиях система, растворы должны обладать минимумом свободной энергии Гиббса.





По степени дисперсности – взвесьями, коллоидными и истинными растворами. Если размер частицы растворенного вещества не превышает 10^{-9}м , растворы называют **истинными**. В истинном растворе распределенное в среде вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня. Истинные растворы устойчивы и не разделяются при сколь угодно долгом стоянии.

Термодинамические условия образования растворов

Термодинамическим условием самопроизвольного образования раствора является уменьшение энергии Гиббса системы ($\Delta G_p < 0$), определяемое по уравнению $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$. Процесс образования раствора состоит из:

1. Контакт между молекулами вещества и молекулами растворителя, сопровождающийся разрушением химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах, изменение энтальпии на этом этапе $\Delta H_1 > 0$;
2. Взаимодействие между частицами растворителя и растворяющегося вещества, приводящее к

образованию структур переменного состава. Взаимодействие одинаковых частиц растворителя или растворенного вещества - образуются ассоциаты. Взаимодействие между частицами растворителя и растворяемого вещества - сольватов. Растворения вещества в воде - гидраты. Изменение энтальпии этой стадии $\Delta H_2 < 0$;

3. Диффузия или равномерное распределение ассоциатов, сольватов по объему раствора.

Изменение энтальпии $\Delta H_3 > 0$;

Тепловой эффект процесса растворения 1 моль вещества в данном растворителе при данной температуре называется теплотой или энтальпией растворения ΔH_r , кДж/моль.

Процесс образования раствора идет самопроизвольно даже если $\Delta H_p > 0$, т.к. энтропия ΔS_p возрастает. Раствор, при котором $\Delta G_p = 0$ и дальнейшее самопроизвольное растворение вещества невозможно, называют насыщенным раствором.

Знак изменения ΔH_p определяется знаком суммы всех тепловых эффектов процессов, сопровождающих растворение, основной вклад вносят:

1. разрушение кристаллической решётки на свободные ионы

$$\Delta H_{\text{кр.реш.}} > 0$$

2. взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

Для жидких растворов процесс идёт самопроизвольно ($\Delta G < 0$) до установления динамического равновесия между твёрдой и жидкой фазами

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

Раствор, в котором при данных условиях вещество больше не может растворяться, называется насыщенным.

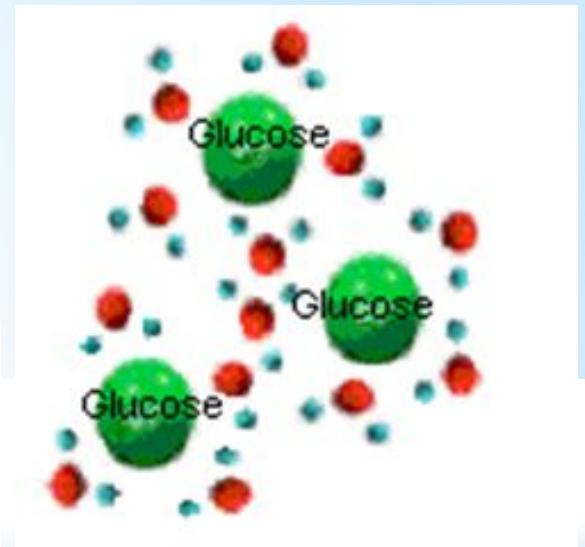
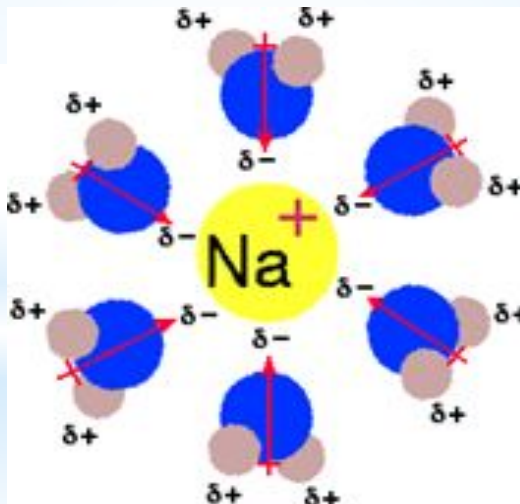
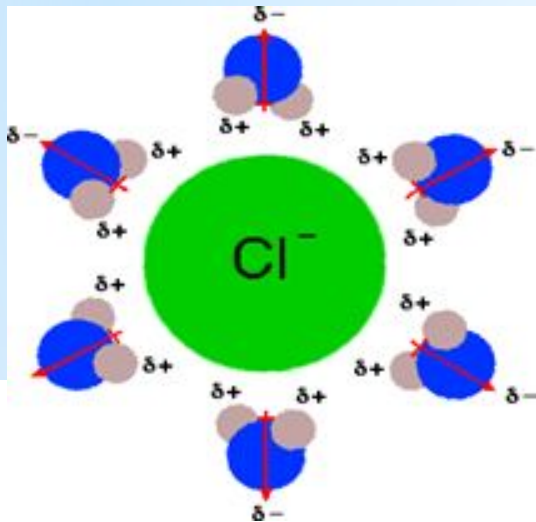
1. При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается ($\Delta S < 0$)
2. При растворении кристаллов в жидкости энтропия возрастает ($\Delta S > 0$)
3. Чем сильнее взаимодействие растворённого вещества и растворителя, тем больше роль энтальпийного фактора в образовании раствора

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крист.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

Сольватация

- * **Образование жидких растворов сопровождается процессом сольватации**
- * ***Сольватация* – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе**
- * ***Сольваты* – соединения, представляющие собой частицы растворённого вещества, окружённые определённым (или переменным) числом молекул растворителя (сольватной оболочкой)**
- * **Сольваты тем легче образуются и тем более устойчивы, чем более полярны частицы растворённого вещества и растворителя**

Сольватация в водных растворах называется гидратацией. Гидратация – причина образования аквакомплексов и кристаллогидратов



Концентрация растворённого вещества в насыщенном растворе называется растворимостью. Растворимость зависит от: природы растворённого вещества и растворителя, взаимодействия частиц растворённого веществ между собой и с молекулами растворителя и от внешних условий (температуры и давления)

Неограниченная взаимная растворимость: смеси полярных веществ (вода - серная кислота, вода — этанол) или смеси неполярных веществ (бензол — толуол).

Ограниченная взаимная растворимость: полярные и малополярные жидкости; изменение условий приводит к расслоению жидкостей (вода — анилин, тетрахлорид углерода - вода).

Полная взаимная нерастворимость: смеси полярных и неполярных жидкостей (вода — бензол, ртуть - вода)

Концентрация и способы ее выражения

Концентрация — количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя.

1. Массовая доля растворённого вещества - отношение массы вещества к массе раствора

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \times 100\%.$$

Пример: пусть $m(\text{CaCl}_2) = 10$ г, тогда $\omega(\text{CaCl}_2) = (10/100) \times 100\% = 10\%$.

2. Мольная доля растворенного вещества в растворе, N

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где n_1 – растворенное вещество (моль);

n_2 – растворитель (моль)

Пример: имеем 20% NaOH (едкий натр).

20 г NaOH + 80 г H₂O

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ моль NaOH}$$

$$n_2 = m/M = 80/18 = 4,5 \text{ моль H}_2\text{O}$$

$$N_{NaOH} = \frac{0,5}{0,5+4,5} = \frac{0,5}{5} = 0,1$$

$$N_{H_2O} = 1 - 0,1 = 0,9$$

3. Молярность раствора – число молей растворенного вещества в одном литре раствора.

4. Моляльность раствора - число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя.

5. Титр (Т, г/мл)– число растворенного вещества в одном миллилитре раствора. При титровании используется закон эквивалентов:

$$\frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{щелочи}}} = \frac{N_{\text{щелочи}}}{N_{\text{кислоты}}},$$

Растворы неэлектролитов. Закон Рауля и его следствия

Раствор называется идеальным, если в нем отсутствует взаимодействие между частицами (молекулами, атомами, ионами). Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объём не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения

$$\Delta H=0 \quad \Delta V=0 \quad \Delta S=\Delta S_{\text{ид}}$$

Идеальным называется раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля. Закон справедлив только для разбавленных растворов неэлектролитов.

Закон: Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора над раствором P_i прямо пропорционально мольной доле этого компонента X_i в растворе.

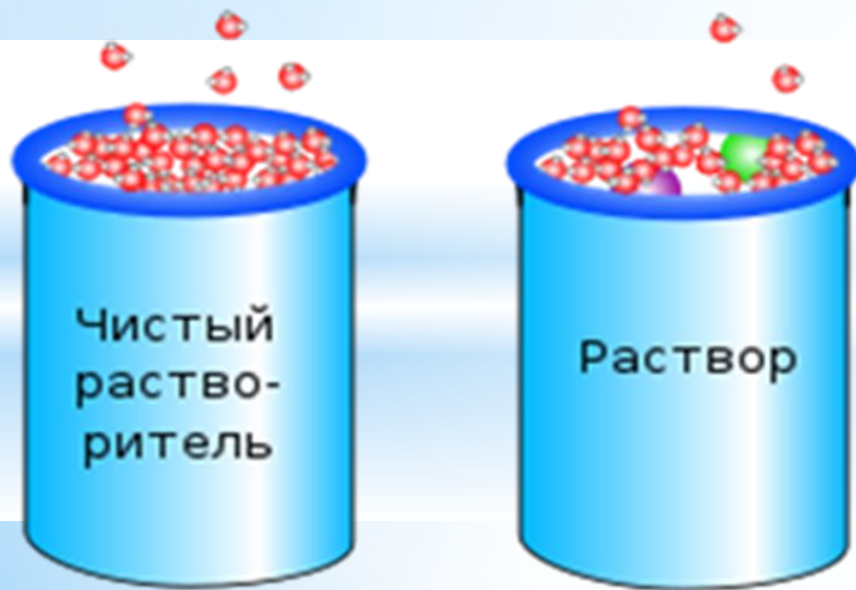
$$p_i = p_i^o x_i$$

p_i^o - давление насыщенного пара над чистым компонентом. Для бинарного раствора: давление насыщенного пара растворителя $P_{р-ля}$ над раствором равно его давлению над чистым растворителем $p_{р-ля}^o$, умноженному на мольную долю растворителя в растворе X_1 . Отсюда следует, что $p_{р-ля} < p_{р-ля}^o$, так как $X_1 < 1$

Вывод из закона Рауля - относительное понижение упругости пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного нелетучего компонента.

$$p_{\text{р-ля}} = p_{\text{р-ля}}^o \cdot x_1$$

Уменьшение давления насыщенного пара над раствором может быть объяснено уменьшением поверхности испарения при добавлении растворяемого вещества



$$x_1 + x_2 = 1$$

$$\frac{p_{\text{р-ля}}^o - p_{\text{р-ля}}}{p_{\text{р-ля}}^o} = 1 - x_1 = x_2$$

Общее давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений насыщенных паров компонентов раствора:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^o \cdot x_1 + p_2^o \cdot x_2 = p_1^o \cdot x_1 + p_2^o \cdot (1 - x_1) = \\ = p_2^o + (p_1^o - p_2^o) \cdot x_1$$

*** С ростом давления пара и с увеличением концентрации раствора наблюдается отклонение от закона Рауля. В неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворённое вещество не подчиняется**

*** Для растворённого вещества выполняется закон Генри:**
$$p_2 = K_H \cdot X_2$$

при постоянной температуре давление летучего (газообразного) компонента P_2 прямо пропорционально его мольной доле $X(N)_2$.

K_H – константа Генри (в единицах давления); берётся из справочника

Масса газа, растворенного в жидкости, прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью, при постоянной температуре; таким образом, чем больше давление газа, тем больше он поглощается жидкостью

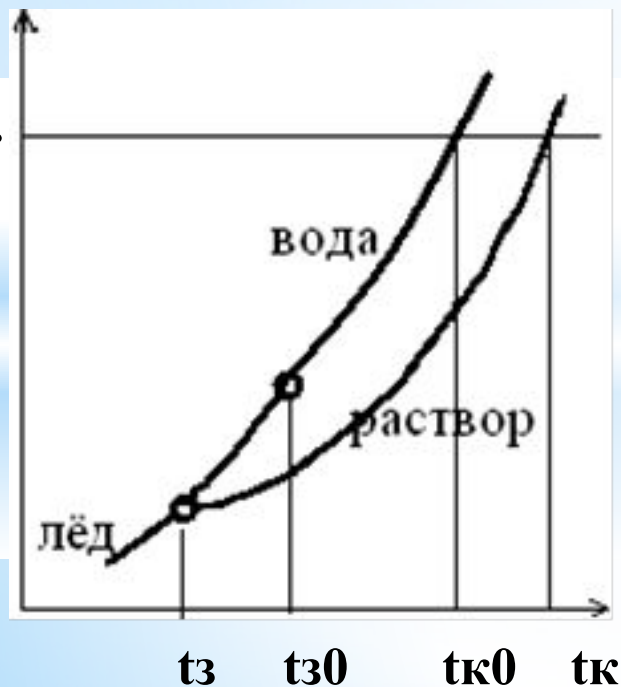
В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля

$$K_H = \rho_2^0$$

Следствия из закона Рауля:

- 1. Растворение нелетучего компонента в растворителе приводит к расширению температурной области существования жидкой фазы.**
- 2. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения прямо пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества.**
- 3. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых молях растворителя, обнаруживают одно и то же понижение температуры замерзания и одно и то же повышение температуры кипения.**

Все жидкости характеризуются строго определенными температурами замерзания и кипения. Присутствие в жидкости растворенного вещества понижает температуру замерзания раствора и повышает его температуру кипения. Этот факт вытекает из 1-го закона Рауля



t_{30} — температура замерзания чистой воды;

t_z — температура замерзания раствора;

t_{k0} — температура кипения чистой воды;

t_k — температура кипения чистого раствора;

P_{atm} . — атмосферное давление.

Понижение температуры замерзания ΔT_z и повышение температуры кипения растворов ΔT_k прямо пропорциональны количеству вещества, растворенному в данном количестве растворителя (2-ой закон Рауля):

$$\Delta T_z = K_K \cdot C_m$$

K_K — криоскопическая постоянная, $K \cdot \text{кг/моль}$

C_m — моляльная концентрация раствора, моль/кг

$$\Delta T_k = K_{\text{э}} \cdot C_m$$

$K_{\text{э}}$ — эбулиоскопическая постоянная, $K \cdot \text{кг/моль}$

Величины криоскопической и эбулиоскопической постоянных являются табличными данными.

Физический смысл криоскопической константы растворителя: K – величина, показывающая насколько градусов понижается температура кристаллизации раствора, содержащего в 1000 г растворителя 1 моль вещества.

Физический смысл эбуллиоскопической константы растворителя: E – величина, показывающая насколько градусов повышается температура кристаллизации раствора, содержащего в 1000 г растворителя 1 моль вещества. Каждый растворитель имеет свою эбуллиоскопическую постоянную, не зависящую от природы растворенного вещества: K_E для воды составляет 0,52 К/моль, для бензола 2,57 К/моль

Повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворённого вещества (второе следствие из закона Рауля) Понижение температуры замерзания разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворённого вещества (первое следствие из закона Рауля).

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m$$

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают коллигативными свойствами. Коллигативными называются свойства растворов, зависящие только от концентрации, но не от природы растворённых веществ. К ним относятся:

- повышение температуры кипения раствора**
- понижение температуры замерзания раствора**
- осмотическое давление**
- давление пара компонента (растворителя или растворённого вещества) над раствором**
- растворимость**
- распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями**

Пример решения задачи:

Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора глицерина с массовой долей вещества C_3H_8O , равной 5%

Решение: По условию 5 г глицерина содержится в 95 г воды, следовательно в 1000 г воды содержится: $5 \cdot 1000 / 95 = 52,6$ г вещества. Учитывая, что молярная масса глицерина равна 92 г/моль, находим число молей глицерина в 1 кг воды или моляльную концентрацию раствора: $52,6 / 92 = 0,57$ моль/кг. Используя закон Рауля и справочные значения K_K и $K_З$ для воды, находим:

$$\Delta T_З = 1,86 \cdot 0,57 = 1,06^\circ C$$

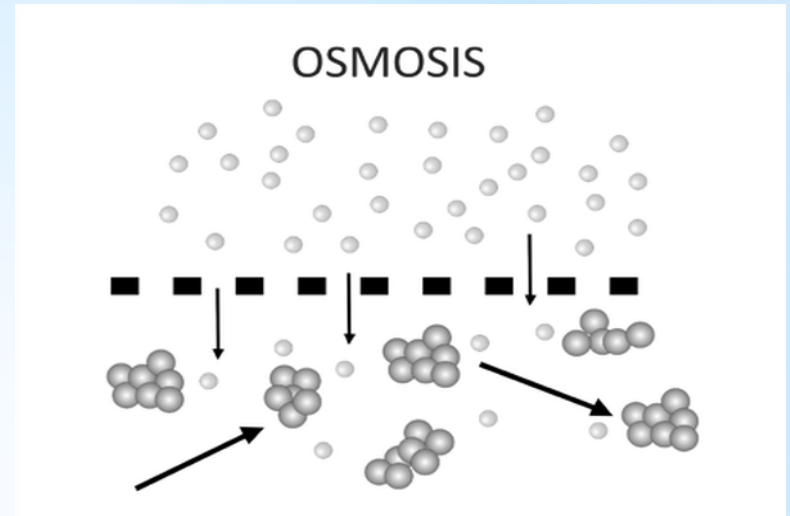
$$\Delta T_K = 0,516 \cdot 0,57 = 0,29^\circ C$$

Осмотическое давление растворов

Осмоз – диффузия вещества, обычно растворителя, через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации

Полупроницаемая мембрана – перегородка, пропускающая молекулы растворителя, но не пропускающая молекулы или ионы растворённого вещества.

Молекулы растворителя свободно проходят через мембрану и давления на неё не оказывают.



Осмотическое давление

V – объём
растворителя, л
 n – число молей

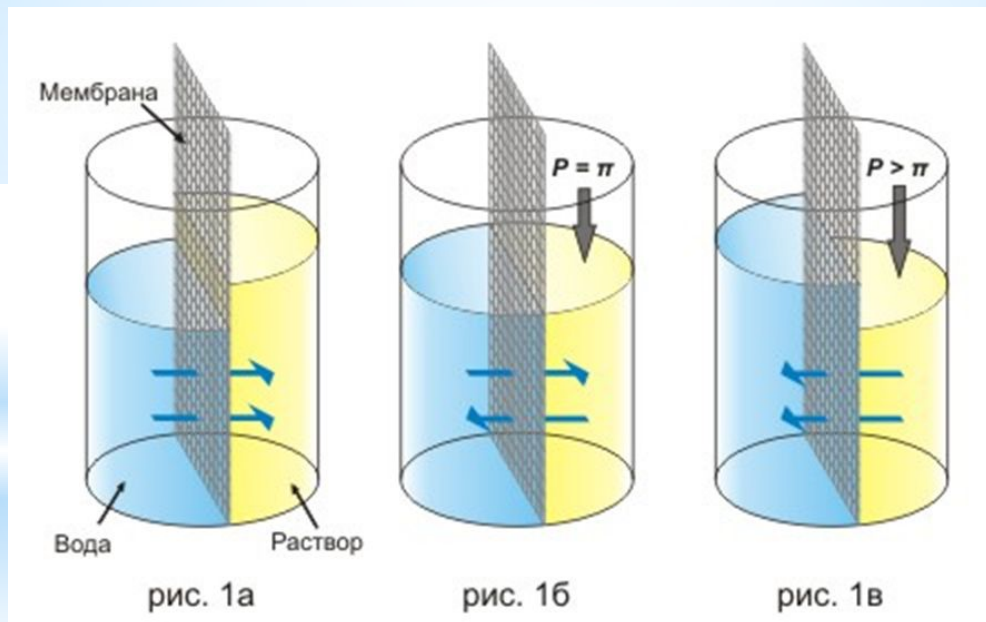
Молекулы или ионы растворённого вещества не проходят сквозь мембрану и оказывают на неё давление, равное давлению газа на стенку сосуда при той же концентрации данных молекул и температуре (осмотическое давление). Осмотическое давление равно тому газовому давлению, которым обладало бы растворённое вещество, если бы находясь в газообразном состоянии при той же температуре оно занимало тот же объём, который занимает раствор. Осмотическое давление равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить осмос, т.е. создать условия осмотического равновесия. Превышение избыточного давления над осмотическим приводит к обратной диффузии растворителя – обратный осмос.

В разбавленных растворах осмотическое давление вычисляется по закону осмотического давления Вант-Гоффа:

$$\pi = c_M RT$$

Из уравнения Вант-Гоффа следует, что:

-чем больше концентрация раствора, тем больше создаваемое им осмотическое давление



Обратный осмос

Прямой осмос

Осмотическое равновесие

-осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре т.е. осмотическое давление не зависит ни от вида растворённого вещества, ни от растворителя. Измерив осмотическое давление для раствора какого-либо вещества, можно рассчитать его молярную концентрацию, а затем и его молярную массу:

$$\pi = c_M RT$$

$$\pi = \frac{m_{\text{р.в.}} RT}{MV_{\text{р-ра}}}$$

$$M = \frac{m_{\text{р.в.}} RT}{\pi V_{\text{р-ра}}}$$

Пример решения задачи

При 18°C осмотическое давление раствора глицерина равно $3,039 \cdot 10^5$ Па. Каково будет осмотическое давление, если раствор разбавить в 3 раза, а температуру повысить до 37°C ?

Решение: По уравнению Вант-Гоффа можно вычислить концентрацию раствора C_1 до его разбавления:

$C_1 = \frac{P_{\text{осм}(1)}}{RT}$. Затем, пользуясь тем же уравнением, определить осмотическое давление раствора после разбавления и повышения температуры:

$$\begin{aligned} P_{\text{осм}} &= C_2 \cdot RT = \frac{C_1}{3} RT = \frac{P_{\text{осм}(1)} \cdot RT_2}{RT_1 \cdot 3} \\ &= \frac{303,9 \cdot 8,3 \cdot (273 + 37)}{8,3 \cdot (273 + 18) \cdot 3} = 107 \text{ кПа} \end{aligned}$$

Чему равно давление насыщенного пара бензола C_6H_6 над раствором нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле при $40^\circ C$, если в 400 г раствора содержится 128 г нафталина, а давление насыщенного пара чистого бензола при указанной температуре равно 22144,6 Па.

Решение: Для решения надо применить закон Рауля

$$p_i = p_i^0 x_i$$

p_i^0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем, x_i - молярная доля растворителя. Найдем молярную долю бензола в данном растворе, молярная масса нафталина:

$M_{C_{10}H_8} = 128 \text{ г/моль}$ следовательно, число молей нафталина в 400 г раствора будет $n_{C_{10}H_8} = \frac{128}{128} = 1 \text{ моль}$

Молярная масса бензола: $M_{C_6H_6} = 78$ г/моль, следовательно, число молей бензола в 400 г раствора равно: $n_{C_6H_6} = (400 - 128)/78 = 3,49$ моль. Найдем молярную долю бензола:

$$X_i = \frac{n_{C_6H_6}}{[n_{C_{10}H_8} + n_{C_6H_6}]} = 3,49 / (1 + 3,49) = 0,78$$

Искомое давление бензола над раствором:

$$P_i = 24144,6 \cdot 0,78 = 18832,8 \text{ Па}$$

Растворы сильных электролитов. Понятие о теории сильных электролитов

Основные положения теории Дебая-Хюккеля:

1. Сильные электролиты в водных растворах полностью ионизированы.

Ионы – материальные точки с зарядами;

2. При высокой концентрации ионов и малыми расстояниями между ними ионы взаимодействуют между собой (кулоновские взаимодействия)

3. Межионное взаимодействие приводит к тому, что каждый из ионов становится окружен противоионами, так называемой ионной атмосферой.

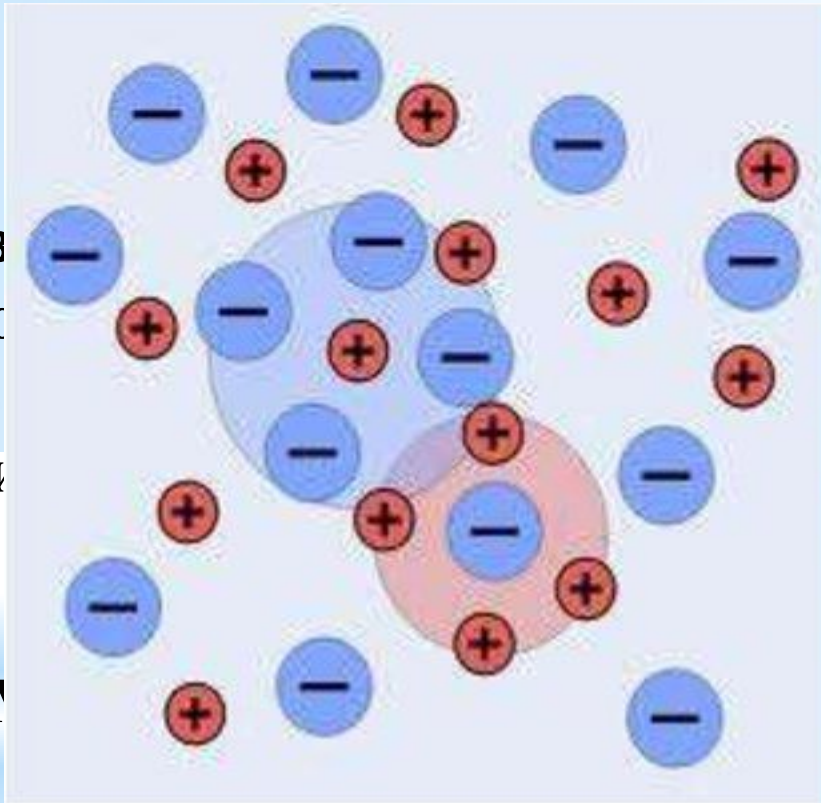
Петер Дебай,
Нобелевская
премия по химии
1936г.



Эрих
Хюккель



4. Межионное взаимодействие приводит к снижению подвижности ионов и уменьшает степень их участия в процессах, происходящих в растворах



Суммарный заряд атмос -
величине

Каждый ион
является центральным
в состав

иона.

Для реальных растворов вместо понятия «концентрация» ввели «активность». Активность связана с концентрацией через **коэффициент активности**, который выражает отклонение раствора с концентрацией $C(x)$ от поведения раствора при бесконечном разведении, т.е. в отсутствии межионных взаимодействий. Эта закономерность называется правилом ионной силы. Ионная сила — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.

$$\lg \gamma = -0,51z^2 \sqrt{I}$$
$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2$$

Примеры решения задач

Пример. Рассчитайте, как изменится рН 0,05 М раствора КОН при введении в него 0,05 моль/л КСl. Решение. При добавлении к раствору концентрация ионов OH^- не изменится, но возрастет ионная сила раствора, что приведет к снижению активности α_{OH^-} и изменению рН. Рассчитаем рН раствора щелочи: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$, концентрация 0,05 моль/л, тогда ионная сила будет: $I = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$. Из таблицы коэффициентов активности находим для однозарядного иона значение коэффициента активности $\gamma = 0,85$, тогда $\alpha_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = 0,85 \cdot 0,05 = 1,37$ рОН = $-\lg \alpha_{\text{OH}^-} = 1,34$, тогда рН = $14 - 1,34 = 12,66$ Рассчитаем ионную силу КСl с учетом всех видов ионов, $I=0,1$, коэффициента активности $\gamma = 0,8$. Тогда рОН = $-\lg \alpha_{\text{OH}^-} = 1,4$, тогда рН = $14 - 1,4 = 12,6$. Следовательно рН уменьшится с 12,66 до 12,6.