



## Лекция 7

Теория растворов. Механизм растворения газов, жидкостей и твердых тел. Способы выражения концентраций растворов.

Коллигативные свойства растворов



## Теории растворов:

### 1. Физическая теория

Суть: процесс растворения рассматривается как процесс равномерного распределения частиц растворяемого вещества по всему объему растворителя, при этом считается, что отсутствует взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя.

Подтверждением этой теории является тот факт, что целый ряд свойств: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление, давление пара – зависят только от концентрации растворенного вещества, но не зависят от его природы.

### 2. Химическая теория:

Суть: процесс растворения осуществляется за счет взаимодействия молекул или ионов растворяемого вещества с молекулами растворителя за счет водородной связи или электростатического взаимодействия полярных молекул веществ.



## Теории растворов:

### 3. Физико-химическая теория

Суть: Процесс растворения можно рассматривать как сложный физико-химический процесс, в котором ярко проявляется взаимодействие между частицами (молекулами или ионами) различной химической природы.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



**Растворы** – это гомогенные системы переменного состава, находящиеся в состоянии химического равновесия.

Растворы сходны как с механическими смесями частиц, так и с индивидуальными химическими соединениями. От первых они отличаются тем, что любой объем раствора обладает таким же химическим составом, что и его масса.

От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав может изменяться в зависимости от количеств взятых компонентов. Другое отличие – это природа связи.





## Классификации растворов по различным признакам

*По агрегатному состоянию:*

1. Растворы газов в газах (газовые смеси);
2. Жидкие растворы:
  - растворов газов в жидкости;
  - растворы жидкостей в жидкости
  - растворы твердых тел в жидкостях;
3. Твердые растворы.

*По степени дисперсности растворенного вещества:*

1. Грубодисперсные системы;
2. Коллоидные растворы;
3. Истинные растворы.



## Классификации растворов

*По количеству растворенного вещества:*

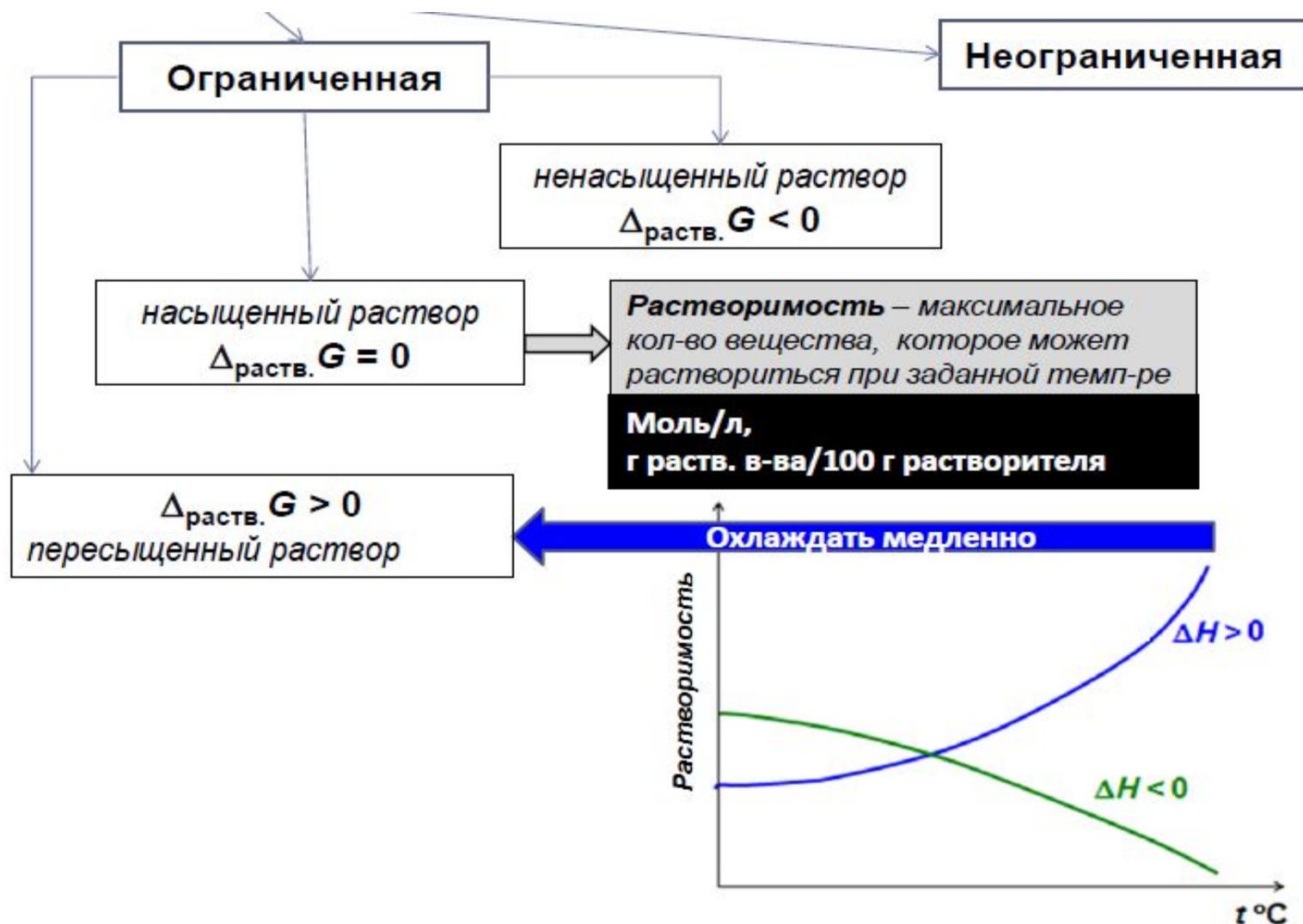
- 1. Ненасыщенный** – это раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества;
- 2. Насыщенный** – это раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т.е. раствор находится в равновесии с растворяемым веществом;
- 3. Пересыщенный** – это раствор, содержащий значительно большее количество растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре.

Пересыщенные растворы – неустойчивые системы, существующие только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Растворимость компонентов



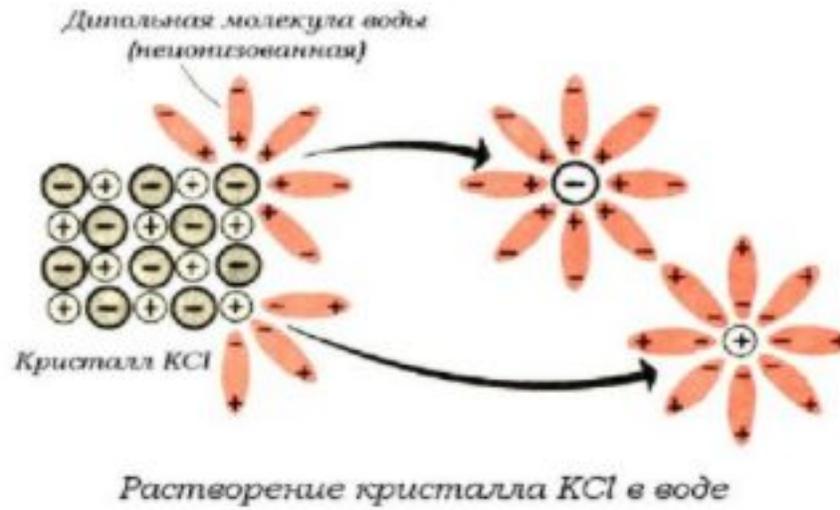
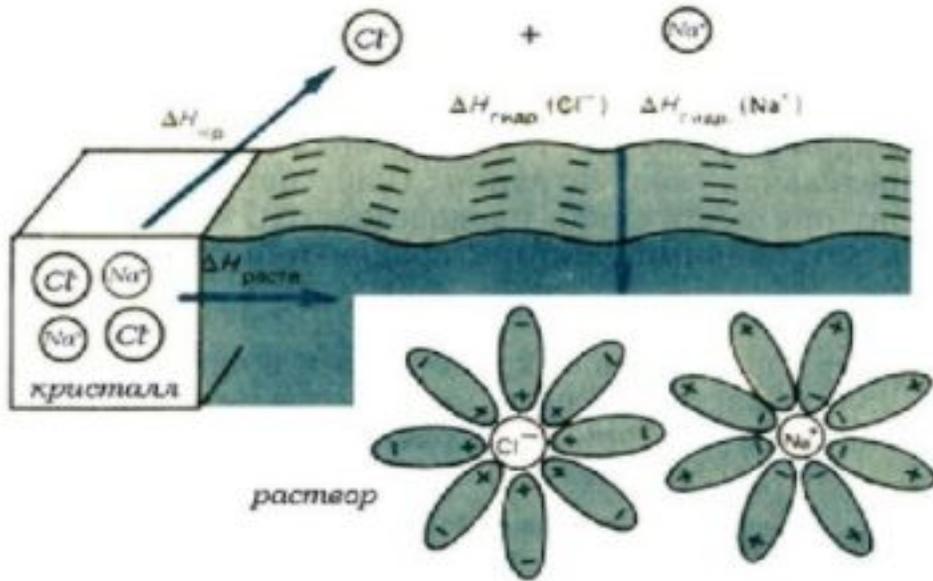


**4. Разбавленный** – это раствор с низким содержанием растворенного вещества.

Отметим, что не всегда разбавленный раствор является ненасыщенным;

**5. Концентрированный** - раствор с высоким содержанием растворённого вещества в противоположность разбавленному раствору, содержащему малое количество растворённого вещества. Деление растворов на концентрированные и разбавленные не связано с делением на насыщенные и ненасыщенные.

Так насыщенный  $0,0000134M$  раствор хлорида серебра является очень разбавленным, а  $4M$  раствор бромида калия, будучи очень концентрированным, не является насыщенным. Т.е. Граница между разбавленным и концентрированным растворами весьма условна.

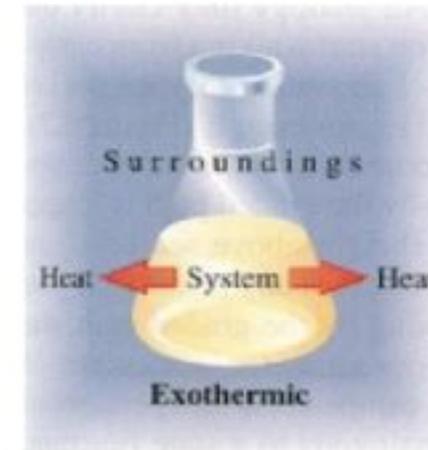
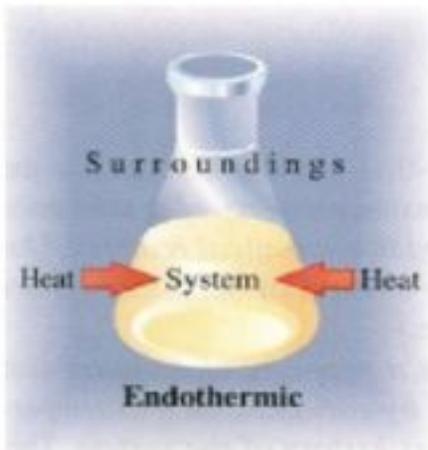


$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{крист.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

## Растворение кристалла NaCl в воде:

$\Delta H_{\text{крист.}}$  - изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки;

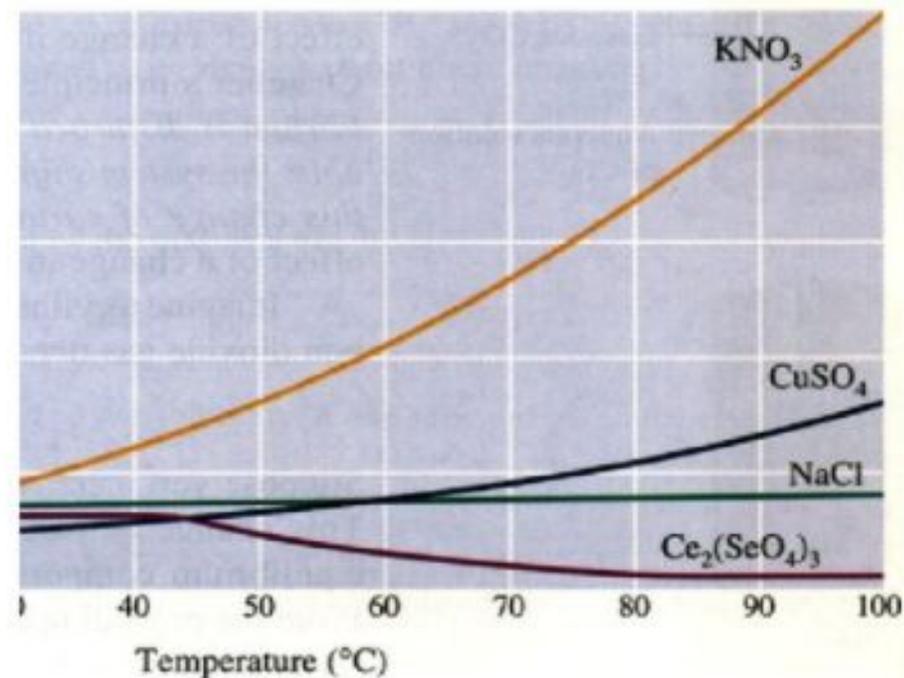
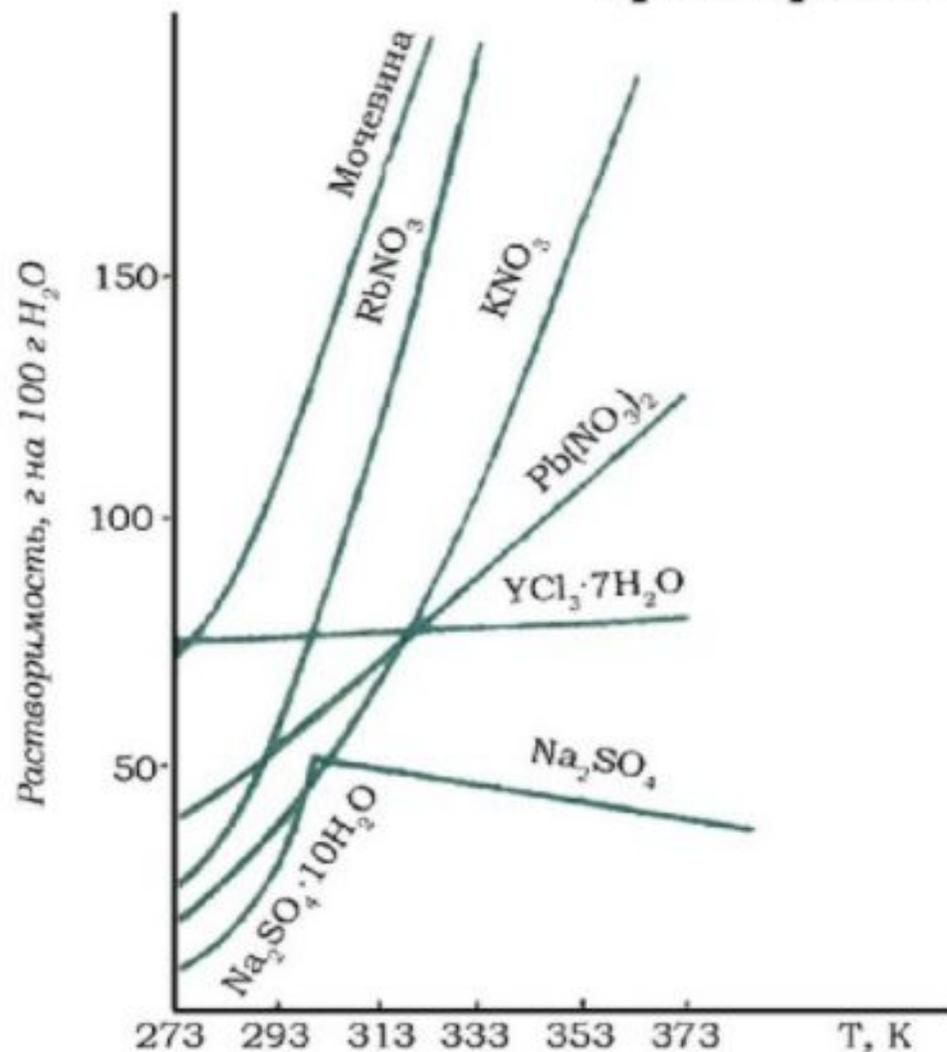
$\Delta H_{\text{сольв.}}$  - изменение энтальпии за счет гидратации ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ ;





# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Зависимость растворимости от температуры Кривые растворимости





## Взаимная растворимость жидкостей

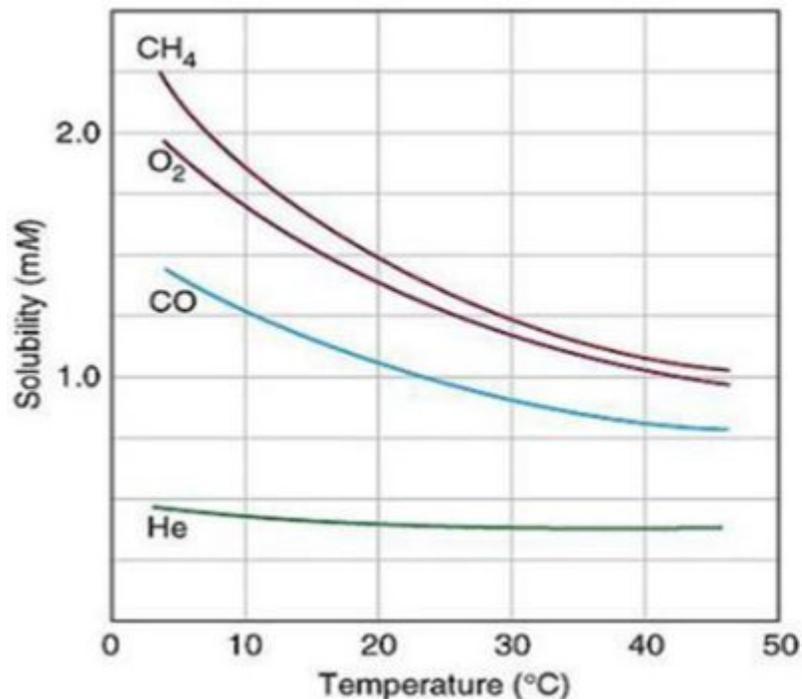
В зависимости от природы жидкости могут смешиваться друг с другом в различных соотношениях:

1. Смешиваются друг с другом в любых соотношениях с образованием однородного раствора (вода и глицерин, вода и этиловый спирт и т.п.);
2. Обладают ограниченной растворимостью друг в друге (вода и анилин, вода и эфир и т.п.) ;
3. Практически нерастворимы друг в друге (вода и бензол, вода и ртуть и т.п.)



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Растворимость газов



### Закон Генри-Дальтона

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью

$$v_r = kP_i$$

k – константа Генри

ГАЗ	0 <sup>0</sup> C	10 <sup>0</sup> C	20 <sup>0</sup> C	30 <sup>0</sup> C	40 <sup>0</sup> C
Углекислый газ (CO <sub>2</sub> )	1730,0	1310,0	1050,0	850,0	710,0
Кислород (O <sub>2</sub> )	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1
Азот (N <sub>2</sub> )	22,3	18,3	15,1	12,8	11,0



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Истинная масса атомов очень мала, например, масса изотопа атома углерода 12 ( $C_{12}$ ) составляет  $2 \cdot 10^{-23}$  г, поэтому была введена атомная единица массы (а.е.м.), равная 1/12 массы атома углерода, что равно  $1,667 \cdot 10^{-24}$  г.

$$A_r(H) = \frac{m(H)}{\text{а. е. м.}} = \frac{1,667 \cdot 10^{-24}}{1,667 \cdot 10^{-24}} = 1$$

Значение  $M_r$  будет равно сумме относительных атомных масс:

$$M_r(H_2O) = 2 \cdot A_r(H) + A_r(O)$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Моль** – это *количество вещества* ( $n$ ), содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Установлено, что 12 г углерода содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов,  
28 г азота –  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул.

Число частиц, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  называется **числом Авогадро** ( $N_A$ )  
и имеет размерность моль $^{-1}$ .

*Например:* количество вещества навески воды, содержащей  $1,505 \cdot 10^{24}$  молекул  
составляет:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N_{\text{частиц}}}{N_A} = \frac{1,505 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,5 \text{ моль.}$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Масса одного моля вещества, содержащего  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц, называется **молярной массой** ( $M$ ) размерностью **г/моль**.

Она равна отношению массы данной навески вещества  $m$  к его количеству:

$$M = \frac{m}{n}, \text{ г/моль.}$$

Так молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе ( $M_r$ ).

Для определения молярной массы вещества определяют его относительную молекулярную массу и приписывают ей размерность **г/моль**.



**Концентрация** – это масса или количество растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Массовая доля ( $\omega$ )** – отношение массы растворенного вещества (г), содержащегося в растворе, к общей массе раствора (г) или это масса растворенного вещества в 100 г раствора, что позволяет производить вычисления при недостатке условий. Массовая доля может быть выражена в массовых долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m_e}{m_p} \quad , \text{ масс. доли}; \quad \omega = \frac{m_e}{m_p} 100 \% \quad , \% \text{ масс.}$$

где  $m_e$  – масса растворенного вещества, г;

$m_p$  – масса раствора, г;

$m_s$  – масса растворителя, г.

$V_p$  – объем раствора, мл;  
 $\rho$  – плотность раствора, г/мл.

$$m_p = V_p \cdot \rho$$

Масса раствора складывается из массы растворенного вещества и растворителя:

$$m_p = m_s + m$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Мольная доля ( $\chi$ ,  $\chi_i$ )** – это количество растворенного вещества ( $n_b$ ) или растворителя ( $n_s$ ) к сумме количеств всех веществ в растворе.

В растворе, состоящем из растворителя и единственного растворенного вещества мольную долю рассчитывают по формуле:

$$\chi_b = \frac{n_b}{n_b + n_s}$$

Мольная доля растворителя в растворе:

$$\chi_s = \frac{n_s}{n_b + n_s}$$

Причем, сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя в растворе равна единице:

$$\chi_s + \chi_b = 1$$

где  $n_b, n_s$  – количества растворенного вещества и растворителя соответственно,  
МОЛЬ



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Молярная концентрация или молярность – это количество молей растворенного вещества в единице объема раствора в литрах или количество молей растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C_B = \frac{n}{V_p} = \frac{m_v}{M \cdot V_p}, \text{ моль/л; М}$$

где  $V_p$  – объем раствора, л



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Молярная концентрация эквивалента** или эквивалентная концентрация, или нормальность – это отношение количества эквивалентов растворенного вещества к единице объема раствора.

$$C_H = \frac{n_e}{f \cdot V_p} = \frac{m_e}{f \cdot M \cdot V_p} = \frac{C_e}{f}, \text{ МОЛЬ-ЭКВ/Л; Н.}$$

$f$  – фактор эквивалентности, величина, характеризующая процесс.

$$f = \frac{1}{z}$$

$z$  – это основность кислоты; кислотность основания и др.

$$\text{МОЛЬ-ЭКВ}_H = n \cdot z \cdot C_e,$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Молярная концентрация** или молярность – это количество растворенного вещества в единице массы растворителя.

$$C_m = \frac{n_v}{m_s} = \frac{m_v}{M \cdot m_s}, \text{ МОЛЬ/КГ}$$

$m_s$  – масса растворителя, кг



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



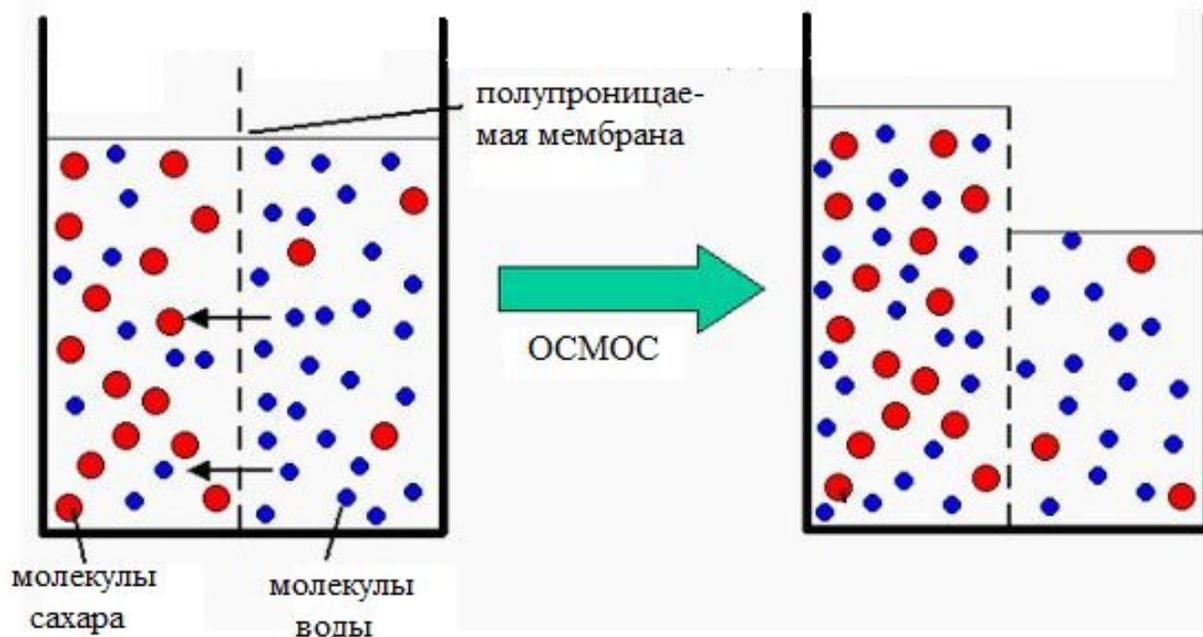
*Растворимость* (коэффициент растворимости) ( **$\nu$** ) – это масса растворенного вещества в 100 г растворителя при данной температуре, что соответствует насыщенному раствору.





# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Коллигативные свойства растворов** - это свойства не зависящие от природы растворенного вещества, а зависящие от числа частиц в растворе, т.е. от его концентрации.



**Осмоз** – это процесс диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в направлении градиента концентраций.

**Осмотическое давление** – это давление, которое надо приложить в направлении противоположном осмосу, чтобы его остановить.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Зависимость осмотического давления от объема раствора, количества растворенного вещества и температуры выражается законом Вант-Гоффа и уравнением, аналогичным уравнению Менделеева-Клапейрона.

**Закон Вант-Гоффа:** Осмотическое давление ( $P_{\text{осм}}$ ) прямо пропорционально молярной концентрации раствора ( $C_B$ ) и абсолютной температуре ( $T$ ). Математически эта зависимость выражается **уравнением Вант-Гоффа:**

$$P_{\text{осм}} = C_B RT,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T$  – абсолютная температура;

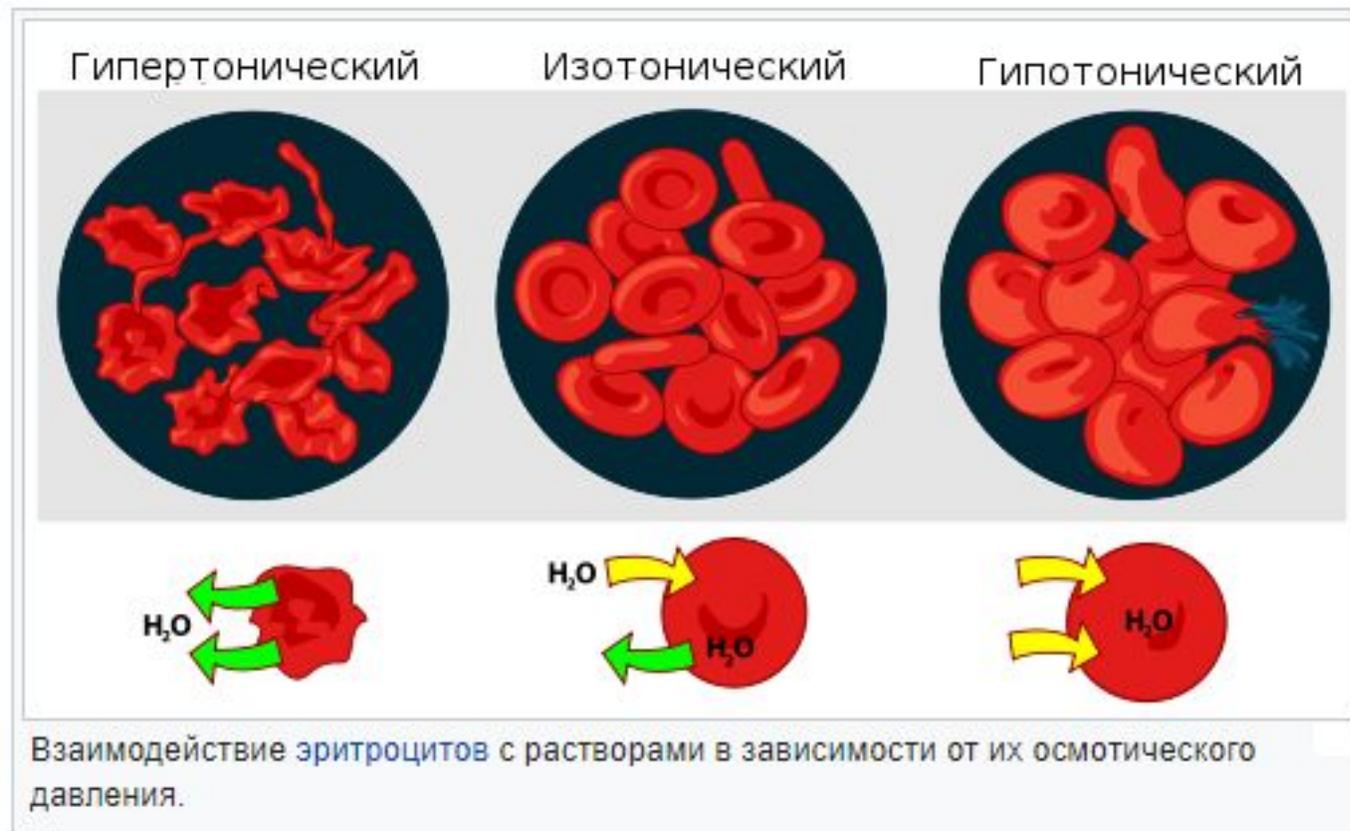
$V$  – объем, м<sup>3</sup>

Поскольку  $C_B = n/V_p$ , то формально уравнение Вант-Гоффа аналогично уравнению состояния идеального газа.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Изменение осмотического давления раствора имеет огромное значение. Так изменение осмотического давления раствора, окружающего клетку приводит к изменению клетки:



и дальнейшее усыхание, сморщивание (кренация животных клеток и плазмолиз растительных) клетки; и разрыв клетки (цитолиз животных клеток, гемолиз-разрушение эритроцитов; растительные клетки сопротивляются этому из-за толстой клеточной оболочки.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Понижение давления пара растворителя над раствором

**Закон Рауля:** относительное понижение давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества равно мольной доле растворенного

вещества, т. е.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = \chi,$$

$$\chi = \frac{n_B}{n_B + n_S},$$

где  $n_B$  и  $n_S$  – соответственно количество растворенного вещества неэлектролита и растворителя.

Закон Рауля используют для определения молярных и молекулярных масс растворенного вещества и растворителя, давления пара раствора и растворителя.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип р-ра}} - t_{\text{кип р-ля}}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам р-ра}} - t_{\text{зам р-ля}}$$

Раулем было установлено, что обе величины -  $\Delta t_{\text{кип}}$  и  $\Delta t_{\text{зам}}$  – прямо пропорциональны моляльности растворов:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где  $E$  и  $K$  – соответственно эбулиоскопическая и криоскопическая константы, зависящие от природы растворителя (прил. 2 задачника),

$C_m$  – моляльность раствора, моль/кг



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



## Численные значения некоторых криоскопических и эбулиоскопических постоянных

№ п/п	Растворитель	K, кг·град/моль	E, кг·град/моль
1	Вода $H_2O$	1,86	0,516
2	Бензол $C_6H_6$	5,12	2,57
3	Анилин $C_6H_5NH_2$	5,87	3,69
4	Уксусная кислота $CH_3COOH$	3,90	3,10
5	Нафталин $C_{10}H_8$	6,90	-
6	Нитробензол $C_6H_5NO_2$	6,90	-
7	Фенол $C_6H_5OH$	7,27	-
8	Этиловый спирт $C_2H_5OH$	-	1,16
9	Четыреххлористый углерод $CCl_4$	-	5,00





## Теория электролитической ионизации Аррениуса

1. При растворении солей, кислот и оснований в воде происходит диссоциация этих веществ с образованием заряженных частиц – катионов и анионов;
2. Электрическая проводимость водных растворов солей, кислот и оснований пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.

Электролитическая ионизация вызывается взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества, что приводит к образованию гидратированных ионов растворенного газообразного и кристаллического вещества с ионной связью. Переход ионов в раствор сопровождается гидратацией ионов. Процесс гидратации самопроизволен и экзотермичен. Гидратация протонов идет с образованием иона гидроксония ( $H_3O^+$ ):

$$H^+ + nH_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2O_{(n-1)}$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Степень ионизации** – это отношение числа ионизированных частиц к общему числу растворенных частиц, которая выражается в процентах и долях:

$$\alpha = \frac{N_{\text{ион.}}}{N_{\text{част.}}} 100\%$$

Если  $\alpha \approx 30\%$  вещество является сильным электролитом;

Если  $\alpha \approx 3\%$  то вещество является слабым электролитом.

**Степень ионизации зависит от:**

1. температуры: поскольку процесс ионизации – это эндотермический процесс, то с увеличением температуры степень ионизации увеличивается;
2. природы растворителя: чем полярнее растворитель, тем выше степень ионизации растворенного вещества;
3. концентрация раствора: при разбавлении степень ионизации возрастает.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Другая количественная характеристика электролитической ионизации является

константа ионизации:  $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$

$$K_u = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

которая зависит от природы электролита и температуры.

*Чем выше константа ионизации, тем сильнее электролит.*

Между константой ионизации и степенью электролитической ионизации существует

количественная связь: пусть  $[KA] = C$ , тогда  $[K^+] = [A^-] = \alpha C$

и

$$[KA] = (1 - \alpha)C$$

$$K_u = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Для слабых электролитов:

$$\alpha \ll 1$$

и

$$K_u = \alpha^2 C$$

Отсюда

$$\alpha = \sqrt{K_u \left( \frac{1}{C} \right)} = \sqrt{K_u V}, \text{ где}$$

$$V = \frac{1}{C} - \text{разведение}$$

Из выражения следует, что если разбавить раствор в 100 раз, то степень ионизации возрастет в 10 раз.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Представление об образовании ионных пар были введены Бьёррумом и Семенченко.

**Суть концепции:** для каждого растворителя свой параметр Бьёррума ( $q$ ), который представляет собой расстояние, на которое подходят ионы друг к другу в процессе образования ионных пар.

Этот параметр определяется из соотношения:

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\epsilon kT},$$

$z_+, z_-$  – заряды катиона и аниона;

$e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  эл.т.ед. – заряд электрона;

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – абсолютная температура.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Например: рассчитать параметр Бьёррума для однозарядного иона в воде при 25 °C (298 K)

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\epsilon kT} = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 81 \cdot (1,38 \cdot 10^{-16}) 298} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,357 \text{ нм}$$

Если расстояние между ионами меньше этой величины ( $q < 0,357$  нм), то растворенную частицу можно считать недиссоциированной; если  $q > 0,357$  нм, то ионы рассматриваются как изолированные.

Поэтому коллигативные свойства растворов, определенные экспериментально, меньше рассчитанных в предположении полной ионизации. Для описания реальных растворов Льюис (1907г.) ввел формальное представление об эффективной концентрации – активности, которая связана с истинной концентрацией формулой:  $a = \gamma \cdot C$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

$$\frac{\Delta P_{\text{эл.}}}{\Delta P_{\text{неэл.}}} = \frac{\Delta t_{\text{эл.}(кип)}}{\Delta t_{\text{неэл.}(кип)}} = \frac{\Delta t_{\text{эл.}(крист.)}}{\Delta t_{\text{неэл.}(крист.)}} = \frac{\Delta P_{\text{осм.эл.}}}{\Delta P_{\text{осм.неэл.}}} = i$$

Очевидно, что для растворов электролитов  $i \geq 1$ ;

для растворов неэлектролитов  $i = 1$ .

Изотонический коэффициент можно связать со степенью ионизации:

$$i = \alpha(Z - 1) + 1$$

$Z$  – число ионов, на которые распадается данный электролит.



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Осмотическое давление раствора электролита

$$P_{осм} = iC_B RT,$$

$i$  – изотонический коэффициент;

$C_B$  – молярная концентрация, моль/м<sup>3</sup>

## Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} = \chi$$

$$\chi_{эл} = \frac{in_e}{in_e + n_s}$$



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов электролитов

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип р-ра}} - t_{\text{кип р-ля}}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам р-ра}} - t_{\text{зам р-ля}}.$$

Раулем было установлено, что обе величины -  $\Delta t_{\text{кип}}$  и  $\Delta t_{\text{зам}}$  – прямо пропорциональны моляльности растворов:

$$\begin{aligned} \Delta t_{\text{кип}} &= i \cdot E \cdot C_m, \\ \Delta t_{\text{зам}} &= i \cdot K \cdot C_m, \end{aligned}$$

где  $E$  и  $K$  – соответственно эбулиоскопическая и криоскопическая константы, зависящие от природы растворителя (прил. 2 задачника),

$C_m$  – моляльность раствора, моль/кг



# СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Спасибо за внимание!  
Вопросы?