



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:

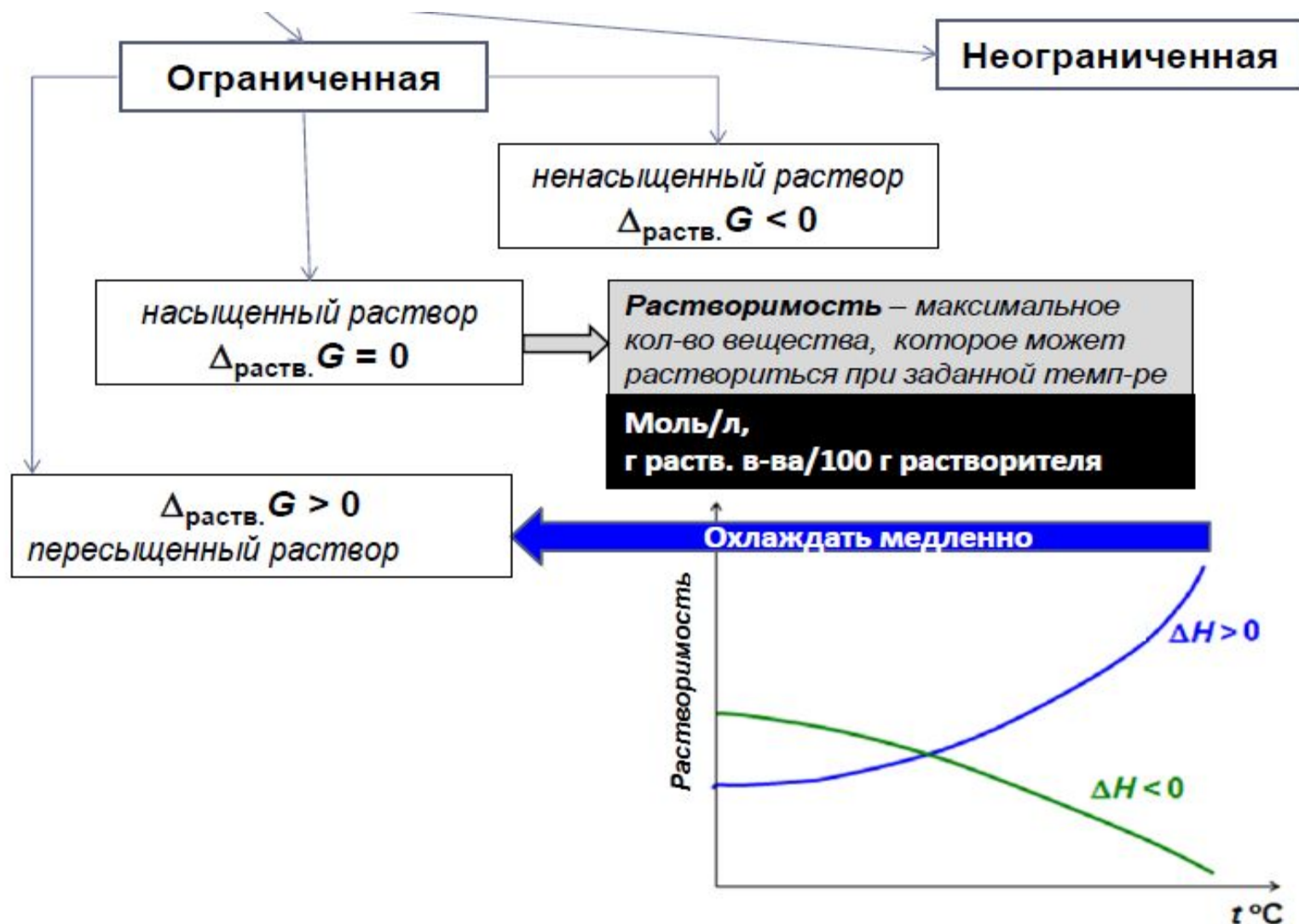
- 1. Ненасыщенный** – это раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества;
- 2. Насыщенный** – это раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т.е. раствор находится в равновесии с растворяемым веществом;
- 3. Пересыщенный** – это раствор,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



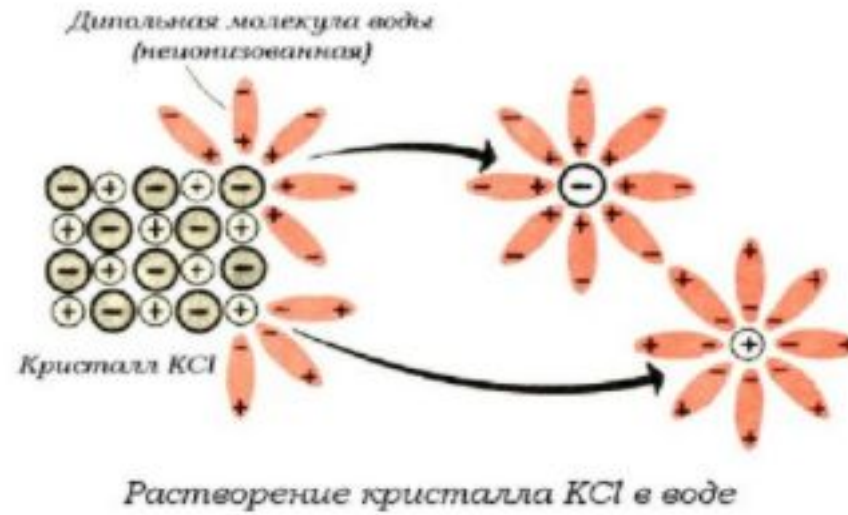
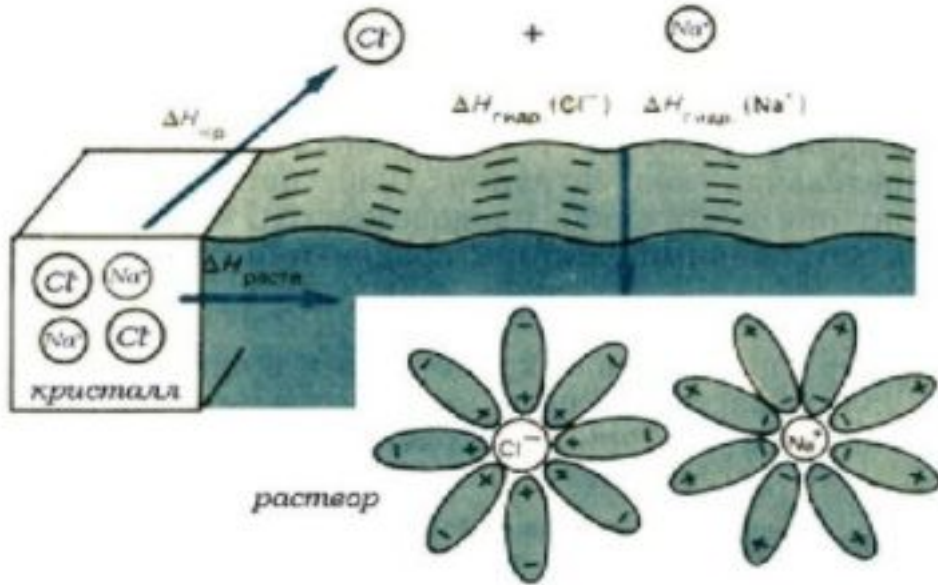


4. Разбавленный – это раствор с низким содержанием растворенного вещества.

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.

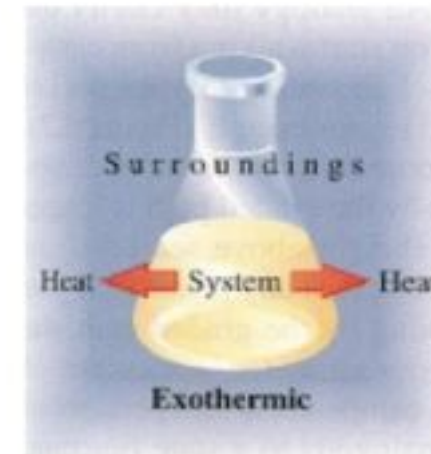
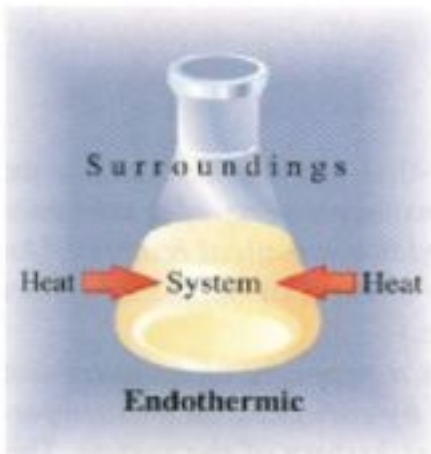


$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крист.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

Растворение кристалла NaCl в воде:

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

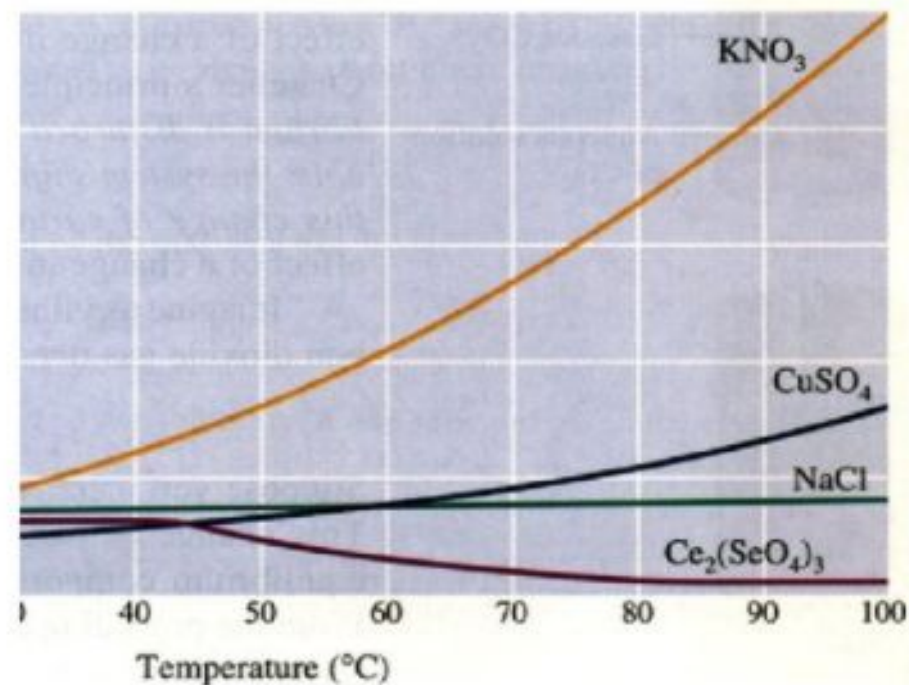
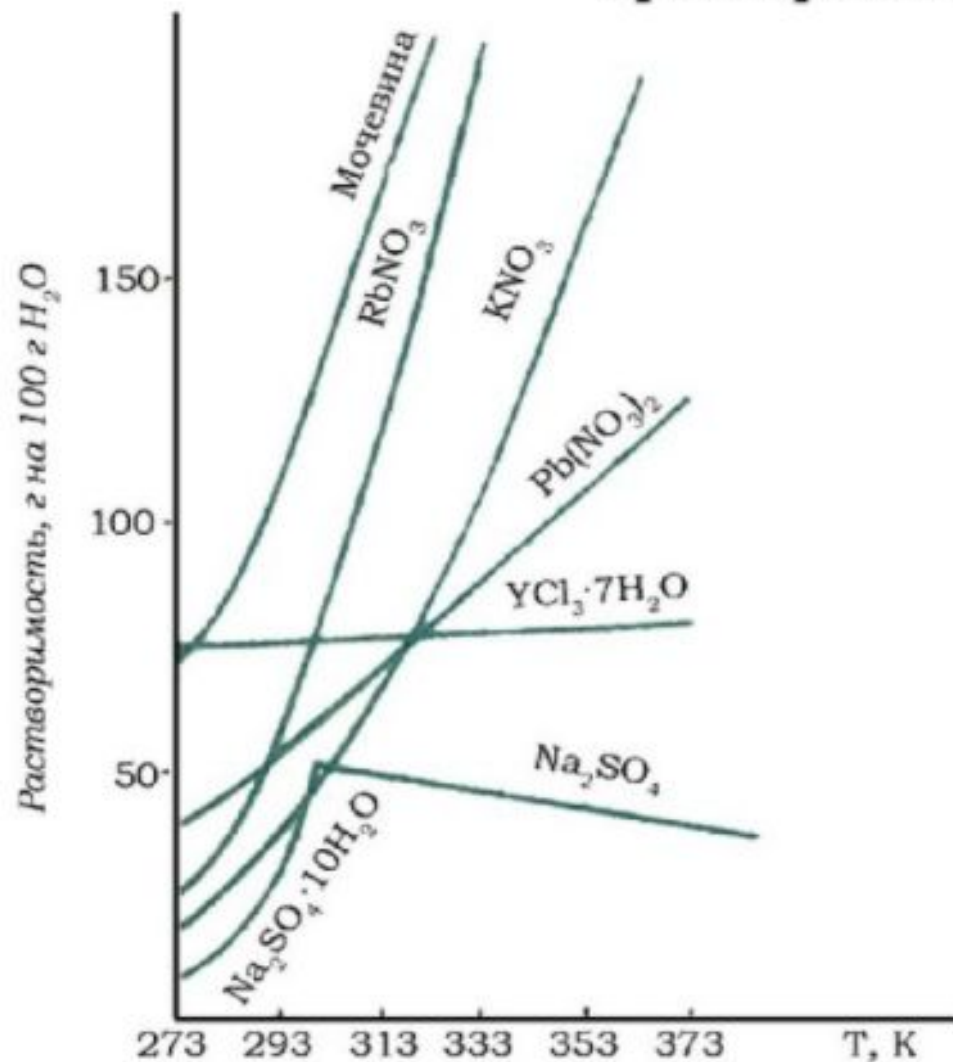
$\Delta H_{\text{сольв.}}$ - изменение энтальпии за счет гидратации ионов Cl^- и Na^+ ;





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Зависимость растворимости от температуры Кривые растворимости





Взаимная растворимость жидкостей

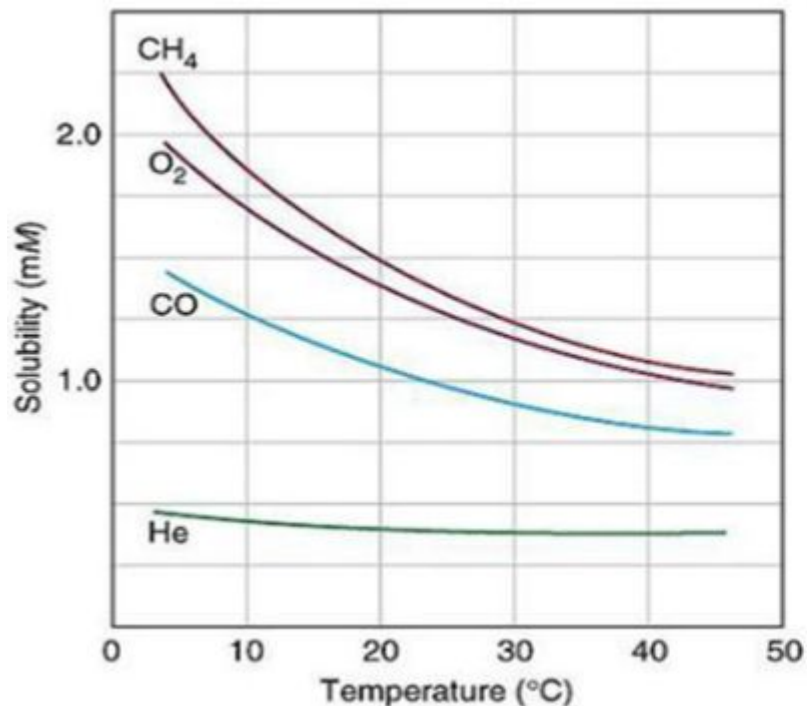
В зависимости от природы жидкости могут смешиваться друг с другом в различных соотношениях:

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 ⁰ C	10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C	40 ⁰ C
Углекислый газ (CO ₂)	1730,0	1310,0	1050,0	850,0	710,0
Кислород (O ₂)	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1
Азот (N ₂)	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}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.



Массовая доля (ω) – 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:

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

где m_e – масса растворенного вещества, г;

V_p – объем раствора, мл;

m_p – масса раствора, г;

ρ – плотность раствора, г/мл.

m_s – масса растворителя, г.

$$m_p = V_p \cdot \rho$$

Масса раствора складывается из массы растворенного вещества и растворителя:

$$m_p = m_s + m$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Мольная доля (χ , χ_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.

$$\text{МОЛЬ-ЭКВ}_H = z \cdot C_e,$$



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



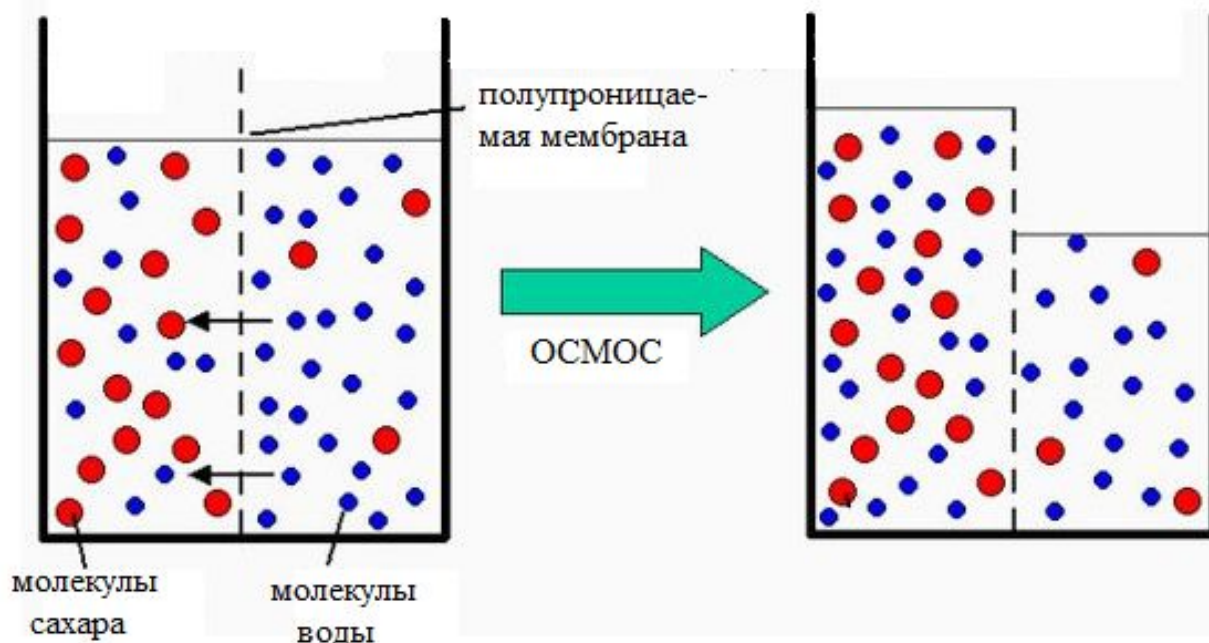
Растворимость (коэффициент растворимости) (**ν**) – это масса растворенного вещества в 100 г растворителя при данной температуре, что соответствует насыщенному раствору.





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;

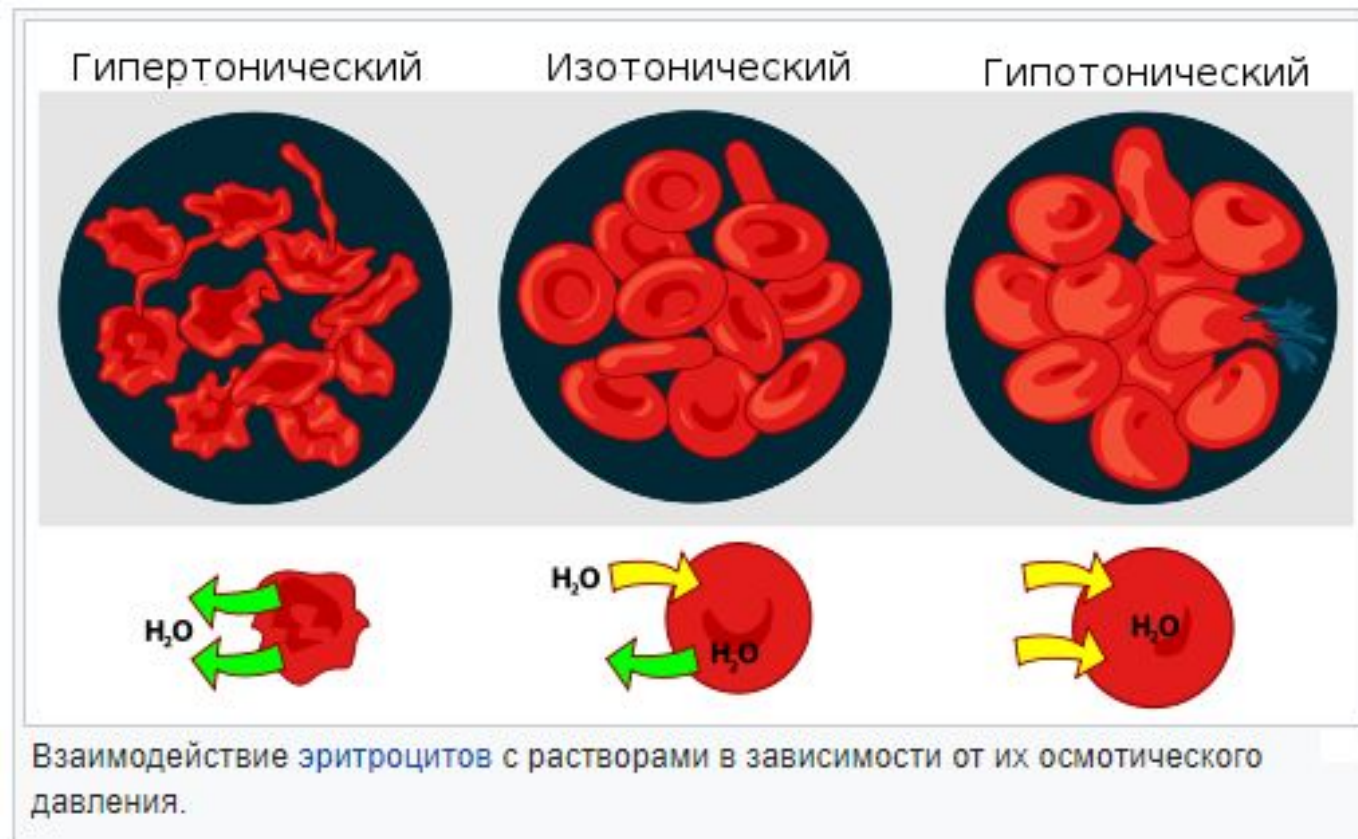
V – объем, м³

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;

ϵ – 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/м³

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?