



Лекция 6

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



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Растворы

- гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух и большего числа компонентов, состав которых изменяться в пределах, допустимых растворимостью.



Д. И. Менделеев
(8.02.1834 – 02.02.1907)

Точка зрения Менделеева:

Раствор - это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия.



NB! Гидратная теория Менделеева стала одной из основ современной теории растворов.

«В растворе при обычной температуре происходит образование и разрушение ассоциатов (соединений) – частиц растворителя – гидратов - с частицами растворенного вещества»



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Агрегатное состояние	<ul style="list-style-type: none">• Твердые• Жидкие• Газообразные
Степень дисперсности	<ul style="list-style-type: none">• Грубодисперсные системы• Коллоидные растворы• Истинные растворы
Растворимость	<ul style="list-style-type: none">• Ненасыщенные• Насыщенные• Пересыщенные
Количество растворенного вещества	<ul style="list-style-type: none">• Разбавленные• Концентрированные



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

По равновесному состоянию

- а) Ненасыщенный** - раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества.
- б) Насыщенный** - раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом.
- в) пересыщенные** – содержащие значительно больше растворенного вещества чем его требуется для насыщения при данной температуре

Пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами, способными к существованию только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Физическая теория

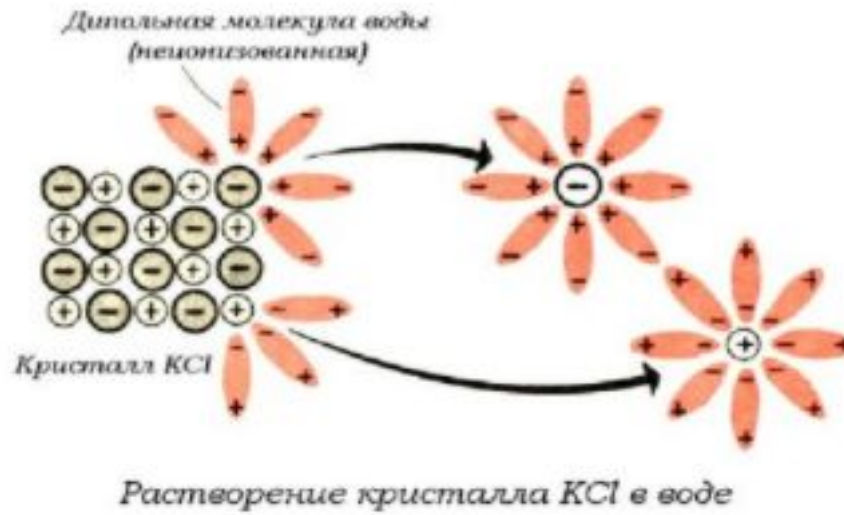
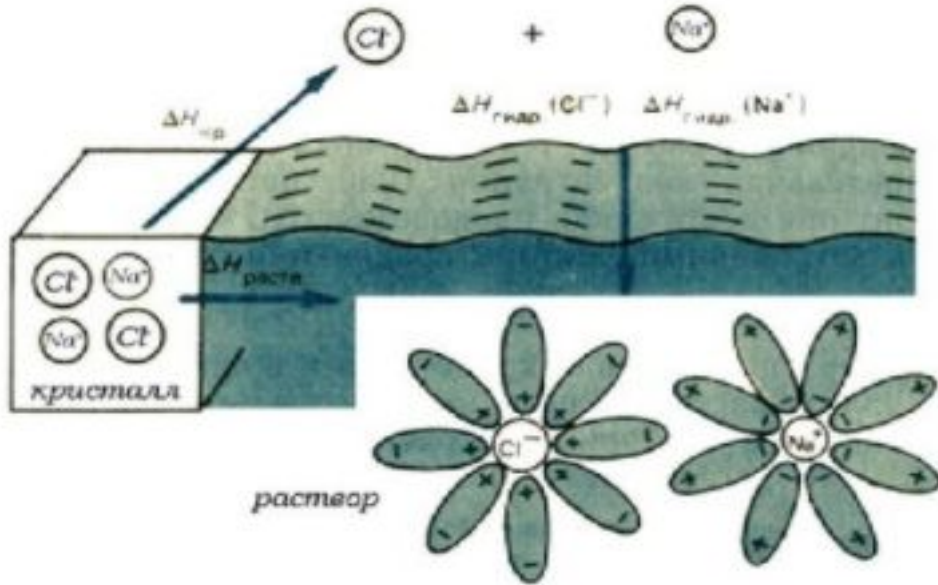
- предложена В. Оствальдом (Германия) и С. Аррениусом (Швеция).
- частицы растворителя и растворенного вещества (молекулы, ионы) равномерно распределяются по всему объему раствора вследствие процессов диффузии. При этом между растворителем и растворенным веществом отсутствует химическое взаимодействие.

Химическая теория

- предложена Д.И. Менделеевым.
- между молекулами растворимого вещества и растворителем происходит химическое взаимодействие с образованием неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с растворителем – сольватов.

Физико-химическая теория

- Русские ученые И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский объединили представления Оствальда, Аррениуса и Менделеева
- Согласно современной теории в растворе могут существовать не только частицы растворенного вещества и растворителя, но и продукты физико-химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем – сольваты. Сольваты – это неустойчивые соединения переменного состава. Если растворителем является вода, их называют гидратами. Сольваты (гидраты) образуются за счет ион-дипольного, донорно-акцепторного взаимодействий, образования водородных связей и т.д.

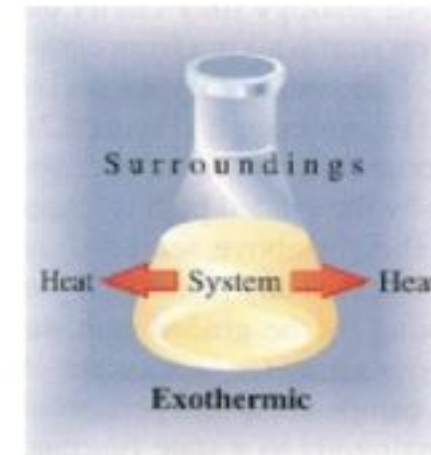
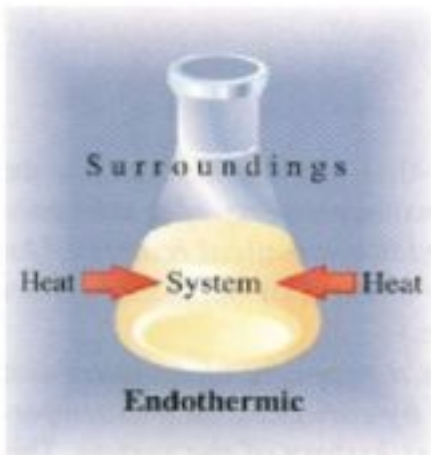


$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{крист.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

Растворение кристалла NaCl в воде:

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

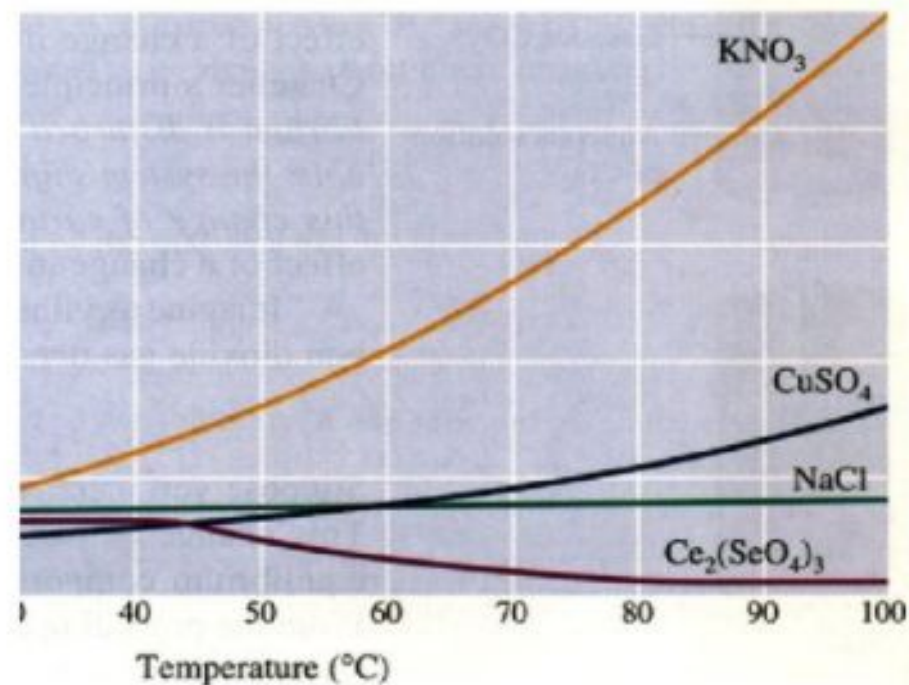
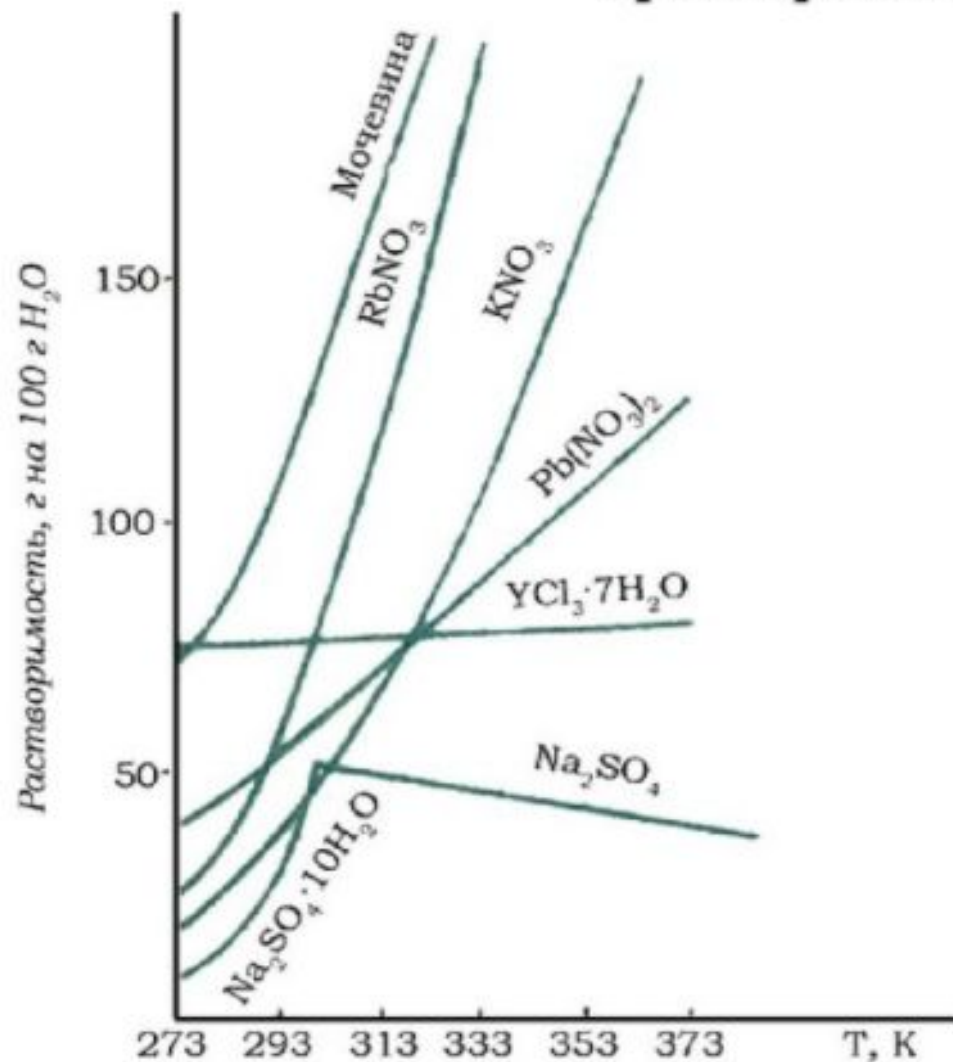
$\Delta H_{\text{сольв.}}$ - изменение энтальпии за счет гидратации ионов Cl^- и Na^+ ;





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

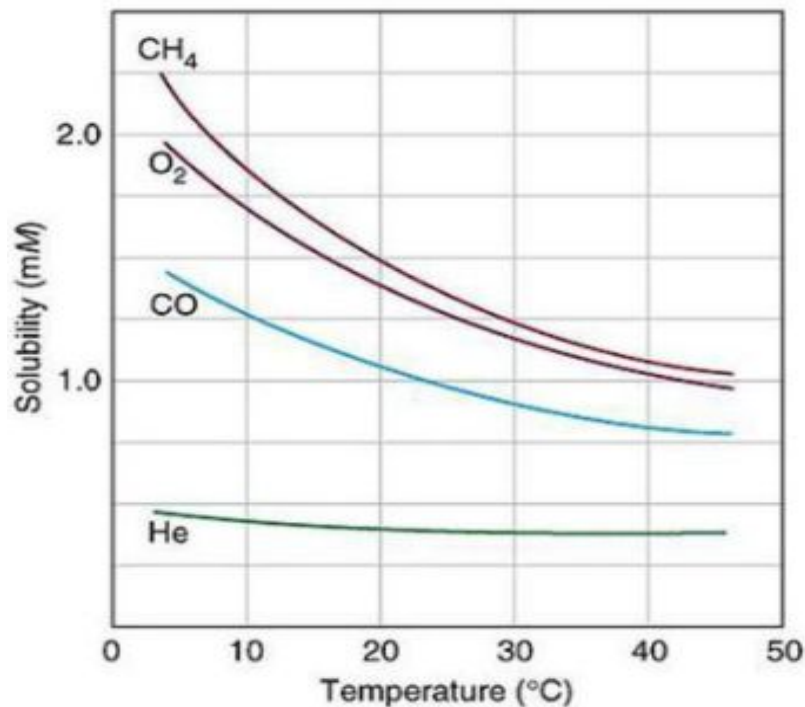
Зависимость растворимости от температуры Кривые растворимости





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Растворимость газов



Закон Генри-Дальтона

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью

$$s_r = kP_i$$

k – константа Генри

ГАЗ	0 ⁰ С	10 ⁰ С	20 ⁰ С	30 ⁰ С	40 ⁰ С
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.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

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_i хи) – это количество растворенного вещества (n_s) или растворителя (n_r) к сумме количеств всех веществ в растворе.

В растворе, состоящем из растворителя и единственного растворенного вещества, мольная доля вещества (χ_s) равна:

$$\chi_s = \frac{n_s}{n_s + n_r},$$

мольная доля растворителя: $\chi_r = \frac{n_r}{n_s + n_r}.$

Причем, сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя равна единице: $\chi_s + \chi_r = 1.$

Количества веществ рассчитывают по формулам:

$$n_s = \frac{m_s}{M},$$

$$n_r = \frac{m_r}{M},$$

где m_s и m_r – масса растворенного вещества и растворителя, г;

M – молярная масса растворенного вещества и растворителя, г/моль.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Молярная концентрация или *молярность* (C_ε) – это отношение количества молей растворенного вещества к объему раствора (V_p) или количество молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_\varepsilon = \frac{n_\varepsilon}{V_p} = \frac{m_\varepsilon}{M V_p}, \text{ моль/л; М,}$$

где V_p – объем раствора, л;



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Молярная концентрация эквивалента или *эквивалентная концентрация*, или *нормальность* (C_n) – отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$C_n = \frac{n_{\varepsilon}}{f \cdot V_p} = \frac{m_{\varepsilon}}{f \cdot M \cdot V_r}, \text{ моль-экв./л; н.}$$

где f – фактор эквивалентности;

V_p – объем раствора, л;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

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

где z – основность кислоты; кислотность основания; число отданных или принятых электронов.

Основность кислоты – это число протонов в молекуле кислоты, которое заместится на ионы металла в данной реакции.

Кислотность основания – это число гидроксид ионов, которое заместится на ионы кислотного остатка в данной реакции.

Фактор эквивалентности окислительно-восстановительных реакций – это число отданных или принятых электронов.

Тогда получаем формулу для пересчета молярной концентра-

ции в нормальную: $C_n = \frac{C_{\varepsilon}}{f} = zC_{\varepsilon}$, моль-экв./л; н.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Моляльная концентрация или **моляльность** (C_m) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя или количество растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n_s}{m_s} = \frac{m_s}{M \cdot m_s}, \text{ моль/кг}$$

где m_s – масса растворителя, кг.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



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





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

1. 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:

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

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

C_m – моляльность раствора.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Численные значения некоторых криоскопических и эбулиоскопических постоянных

№ п/п	Растворитель	K, г/моль·К	E, г/моль·К
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



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Осмотическое давление раствора

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).

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



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Спасибо за внимание!
Вопросы?