

ЛЕКЦИЯ 3.

Растворы. Коллигативные свойства растворов

Растворение – это физико-химический процесс.

Растворы – однофазная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов. Это однородные (гомогенные) системы, состоящие из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия – гидратов.

Истинные растворы – термодинамически устойчивая гомогенная система с размером частиц $10^{-10} - 10^{-9}$ м.

Коллоидные растворы – неоднородные гетерогенные системы с размером частиц $10^{-9} - 10^{-6}$ м.

Концентрация растворов.

1. **Массовая доля** (или процентная концентрация вещества) – это отношение массы растворенного вещества m к общей массе раствора.

Для бинарного раствора, состоящего из растворённого вещества и растворителя:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

где:

ω – массовая доля растворенного вещества;

$m_{в-ва}$ – масса растворённого вещества;

$m_{р-ра}$ – масса растворителя.

Массовую долю выражают в долях от единицы или в процентах.

2. **Молярная концентрация** или **молярность** – это количество молей растворённого вещества в одном литре раствора V :

$$C = \frac{n}{V}$$

где:

C – молярная концентрация растворённого вещества, моль/л (возможно также обозначение M , например, $0,2 M HCl$);

n – количество растворенного вещества, моль;

V – объём раствора, л.

Раствор называют **молярным** или **одномолярным**, если в 1 литре раствора растворено 1 моль вещества, **децимолярным** – растворено 0,1 моля вещества, **сантимолярным** – растворено 0,01 моля вещества, **миллимолярным** – растворено 0,001 моля вещества.

3. Моляльная концентрация (моляльность) раствора $C(x)$ показывает количество молей n растворенного вещества в 1 кг растворителя m :

$$C_{(x)} = \frac{n}{m_{p-ля}}$$

где:

$C(x)$ – моляльность, моль/кг;

n – количество растворенного вещества, моль;

$m_{p-ля}$ – масса растворителя, кг.

4. Титр – содержание вещества в граммах в 1 мл раствора

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{p-ра}}$$

где:

T – титр растворенного вещества, г/мл;

$m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества, г;

$V_{p-ра}$ – объём раствора, мл.

з. мольная доля растворенного вещества – безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества n к общему количеству веществ в растворе:

$$N = \frac{n}{n + n_{p-ля}}$$

где:

N – мольная доля растворённого вещества;

n – количество растворённого вещества, моль;

$n_{p-ля}$ – количество вещества растворителя, моль.

Сумма мольных долей должна равняться 1:

$$N(X) + N(S) = 1.$$

где $N(X)$ – мольная доля растворенного вещества X ;

$N(S)$ – мольная доля растворенного вещества S .

Иногда при решении задач необходимо переходить от одних единиц выражения к другим:

$$C(X) = 10 \cdot \omega(X) \cdot \rho / M(X),$$

$$\omega(X) = C(X) \cdot M(X) / (10 \cdot \rho),$$

$\omega(X)$ – массовая доля растворенного вещества, в %;

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества;

$\rho = m / (1000V)$ – плотность раствора

6. Нормальная концентрация растворов (нормальность или молярная концентрация эквивалента) – число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора.

Грамм-эквивалент вещества – количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту.

Эквивалент – это условная единица, равноценная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно – восстановительных реакциях.

Для записи концентрации таких растворов используют сокращения *N* или *M*. Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют децинормальным и записывают как *0,1 N*.

$$C_N = \frac{z}{V_{p-pa}}$$

где:

C_N – нормальная концентрация, моль-экв/л;

z – число эквивалентности;

V_{p-pa} – объём раствора, л.

Растворимость

Растворимость вещества S - максимальная масса вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя:

$$S = (m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}) \cdot 100.$$

Коэффициент растворимости – отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при конкретной температуре, к массе растворителя:

$$k_s = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}.$$

Ненасыщенный раствор – раствор, в котором возможно дальнейшее растворение вещества, без изменения условий

Перенасыщенный раствор – раствор, в котором при данных условиях содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе.

Насыщенный раствор – раствор, который содержит максимально возможное количество растворенного вещества, и находится в равновесии с твердой фазой растворенного вещества.

Термодинамика процесса растворения

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

При растворение жидкостей и твердых веществ $\Delta S > 0$

Тепловой эффект растворения ΔH растрв

Эндотермический процесс разрушения кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{разр.кр.реш}} > 0$).

Экзотермического процесса гидратации переходящих в раствор ионов или молекул ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$).

$$\Delta H_{\text{растрв.}} = \Delta H_{\text{разр.кр.реш.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$$

- Коэффициент растворимости – отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при данной температуре, к массе растворителя.

$$K_s = m_{(в-ва)} / m_{(р-ра)}$$

$$S = (m_{(в-ва)} / m_{(р-ля)}) \cdot 1000$$

Растворимость зависит от следующих факторов:

1. Природы растворяемого вещества и растворителя
 2. Температуры
 3. Давления
 4. Присутствия в растворе других веществ
- **Влияние температуры:** $\Delta H > 0$, повышение температуры приводит к увеличению растворимости – эндотермический процесс.

$$(\Delta H_{\text{разр.кр.реш}} > \Delta H_{\text{гидр}});$$

- $\Delta H < 0$, с ростом температуры растворимость понижается – экзотермический процесс.

$$(\Delta H_{\text{разр.кр.реш}} < \Delta H_{\text{гидр}}).$$

Растворимость газов

Влияние давления

Закон Генри:

«При постоянной температуре растворимость газов в жидкости прямо-пропорциональна его давлению над жидкостью»

$$C(x) = K_r(x) \cdot P(x)$$

$C(x)$ – концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л;

$K_r(x)$ – постоянная Генри для газа X, моль·л⁻¹·Па⁻¹;

$P(x)$ – давление газа над раствором, Па.

Растворимость газов

Закон Дальтона:

«растворимость каждого компонента газовой смеси при постоянной температуре пропорциональна постоянному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов»

$$P_i = P_{\text{общ.}} \cdot X(X_i)$$

P_i - парциальное давление компонента i ;

$P_{\text{общ.}}$ – общее давление над раствором;

$X(X_i)$ – молярная доля i компонента.

Закон Сеченова:

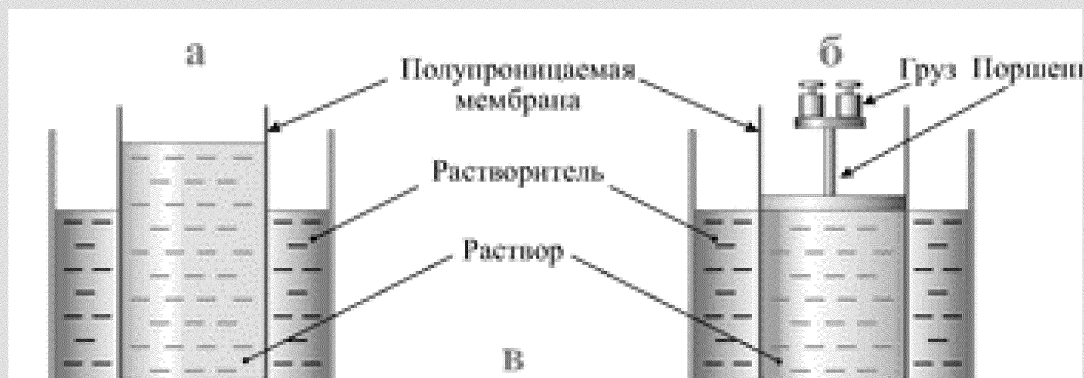
«Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается, происходит высаливание газов»

Коллигативные свойства растворов – свойства, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Осмоз – преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Осмотическое давление -

...величина, измеряемая минимальным гидравлическим давлением, которое можно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.



Уравнение Вант-Гоффа для идеальных растворов:

$$\pi = cRT$$

c – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Уравнение Вант-Гоффа для реальных растворов:

$$\pi = icRT$$

$i > 1$, для электролитов;

$i = 1$, для неэлектролитов;

$i < 1$, для веществ склонных к ассоциации;

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

m – число ионов, на которые распадается молекула электролита.

Значение осмоса

- упругость, тургор клеток
- эластичность тканей, форма органов
- усвоение пищи, образование лимфы, мочи, кала
- действие лекарств
- За счет осмоса вода в организме распределяется между кровью, тканями, клетками.

Растворы электролитов. Электропроводность

1. Теория электролитической диссоциации.
2. Теория сильных электролитов.
3. Электропроводность растворов электролитов (удельная и молярная).
4. Закон независимости движения ионов Кольрауша.

Теория электролитической диссоциации

- Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – **растворов электролитов**. Экспериментально найдено, что повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для растворов электролитов всегда больше, чем вычисленные. Вант-Гофф внес поправку – **изотонический коэффициент i** : $\pi = iCRT$

- Аналогичная поправка вносится в законы Рауля, и изотонический коэффициент равен:

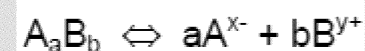
$$i = \frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{к}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{к}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{з}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{з}}^{\text{теор}}}$$

- Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, с разбавлением раствора i возрастает до некоторого целочисленного значения.
- **С. Аррениус сформулировал теорию электролитической диссоциации** для растворов электролитов:
 - 1. Электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют;
 - 2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом;
 - 3. Силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

- Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя. Наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность. **Степень диссоциации** α равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

- Величина α зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры.
- **Электролиты разделяются на три группы:**
- сильные ($\alpha \geq 0.7$) - все соли (кроме $Pb(CH_3COO)_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$), большинство неорганических кислот и щелочей;
- средней силы ($0.3 < \alpha < 0.7$) - неорганические кислоты: HF , HCN , H_3PO_4 ;
- слабые ($\alpha \leq 0.3$) – все органические кислоты, вода, NH_4OH , H_2S .
- Процесс диссоциации слабых электролитов обратимый.
- В системе существует динамическое равновесие, которое можно описать через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул и выразить константой равновесия - **константой диссоциации**.



$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]}$$

$$K = \frac{[A^{x-}][B^{y+}]}{[AB]}$$

- Концентрация каждого иона для электролита, диссоциирующего на однозарядный катион и однозарядный анион, равна произведению степени диссоциации α на общую концентрацию электролита C :

$$K = \frac{\alpha^2 C_0^2}{(1-\alpha)C_0} = \frac{\alpha^2 15}{(1-\alpha)} C_0$$

- Для разбавленных растворов можно считать, что $(1 - \alpha) = 1$. Получаем:

$$K = \alpha^2 C_0; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}}$$

- Степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации и прямо пропорциональна разбавлению раствора - **закон разбавления Оствальда**.
- Степень диссоциации слабого электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Из N молекул электролита продиссоциировало n молекул, образовав vn ионов (v – число ионов, на которое диссоциирует молекула). Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации.

$$i = N + \frac{n(v-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(v-1)$$
- Экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, можно рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

$$i = 1 + \alpha(v-1)$$
- **Экспериментально установлено:** 1) величина константы диссоциации **сильного электролита** зависит от концентрации, 2) непродиссоциировавшие молекулы не обнаружены в растворах сильных электролитов.
- **Н. Бьеррум:** «сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы. Закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без поправок.»

Сильные электролиты

- **Теория сильных электролитов П. Дебая и Г. Хюккеля (1923).** Для сильных электролитов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика. Вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие **ионную атмосферу**. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик и ионные атмосферы соседних ионов пересекаются. Каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя – сольватной оболочкой. В растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации. Определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают **кажущуюся степень диссоциации** - величину α с поправкой на межионное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.
- Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятий **активности электролита** a_{\pm} и **активностей катионов и анионов** a_{+} и a_{-} , которые равны произведению коэффициента активности на концентрацию:

$$a_{\pm} = f_{\pm} C; \quad a_{+} = f_{+} C_{+}; \quad a_{-} = f_{-} C_{-}$$

- Средний коэффициент активности связан с ионными:

$$a = (a_+ a_-)^{1/2} \quad f = (f_+ f_-)^{1/2}$$

- Дебай и Хюккель разработали метод расчета **среднего коэффициента активности** сильного электролита. $\lg f = -0.51 z^2 I^{1/2}$

- z – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности,
- I – т.н. ионная сила раствора: некоторый параметр, который одновременно учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов. Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0.5 \sum (C_i z_i^2)$$

- Теория Дебая – Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0.05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует.

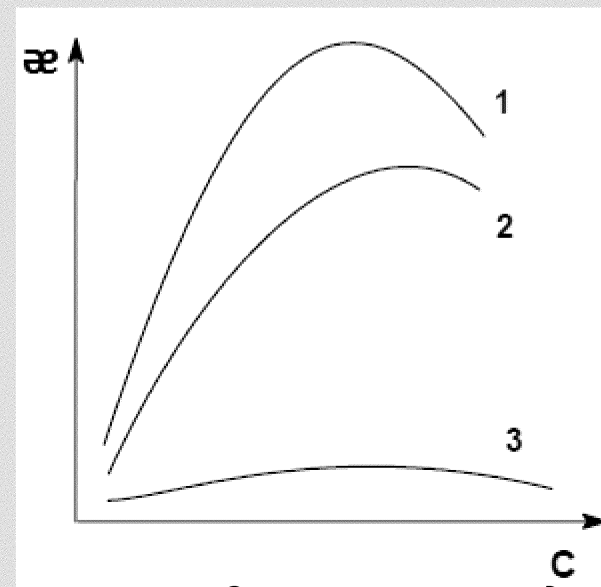
Электропроводность растворов электролитов

- Растворы электролитов - проводники второго рода, их электропроводность обусловлена перемещением ионов в электрическом поле .
- Величина преимущественного передвижения иона в направлении одного из электродов при прохождении тока через раствор отнесённая к градиенту потенциала 1 В/см - **абсолютная скорость движения иона** (катионов U_+ и анионов U_-). Она составляют 0,0005 – 0,003 см²/(В·с). U_+ и U_- различаются, поэтому ионы разных знаков переносят разные количества электричества.
- Проводник, по которому течет ток, представляет для него определенное сопротивление R , которое, **согласно закону Ома**, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S ; коэффициентом пропорциональности является удельное сопротивление материала ρ – сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см²: $R = \frac{\rho l}{S}$, Ом
- Количественная мера способности раствора электролита проводить электрический ток - **удельная электропроводность κ** (каппа) – величина, обратная удельному сопротивлению (величина, обратная сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 см², находящимися на расстоянии 1 см):

$$\kappa = 1/\rho, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

- Величина κ электролита зависит от природы электролита, температуры, концентрации раствора. Удельная электропроводность растворов электролитов с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов.

- Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора представлена на рисунке.
- С увеличением концентрации κ растворов
- сначала возрастает, достигая некоторого
- максимального значения, затем начинает
- уменьшаться. Наличие
- максимума на кривых объясняется тем, что
- в разбавленных растворах сильных
- электролитов скорость движения ионов
- мало зависит от концентрации, и κ
- сначала растет почти прямо
- пропорционально числу ионов;
- с ростом концентрации усиливается
- взаимодействие ионов, что уменьшает
- скорость их движения. Для слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация.



Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации
(1 – H_2SO_4 , 2 – KOH , 3 – CH_3COOH)

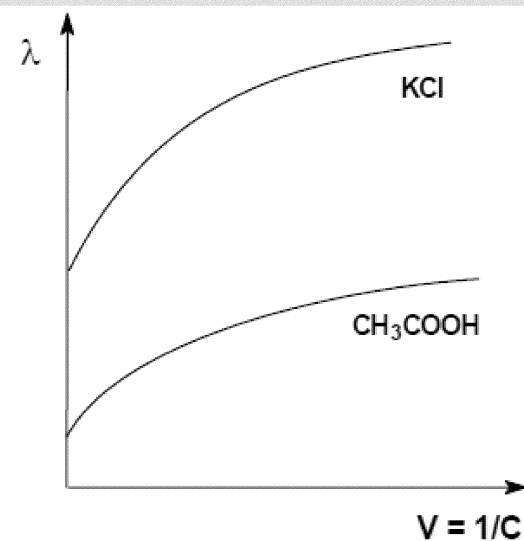
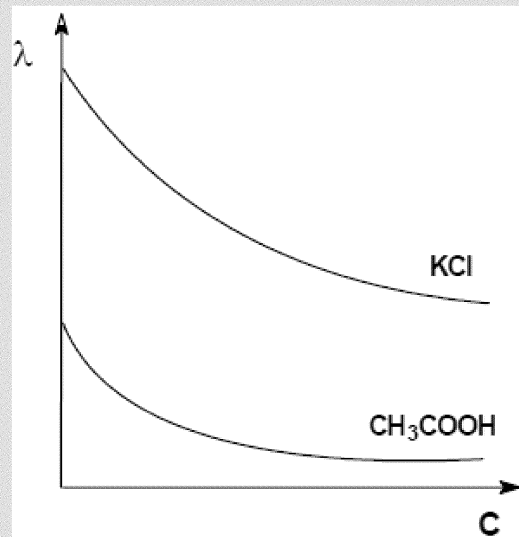
Молярная электропроводность растворов электролитов

- **Молярная электропроводность** раствора λ - величина, обратная сопротивлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. С удельной электропроводностью κ и молярной концентрацией раствора C молярная электропроводность связана следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{C}, \quad \text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$$

- Молярная электропроводность сильных и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации (т.е. увеличением разведения раствора $V = 1/C$), достигая некоторого предельного значения λ_0 , называемого молярной электропроводностью при бесконечном разведении

Зависимость молярной электропроводности от концентрации.



Зависимость молярной электропроводности от разведения ₂₁

- Для слабого электролита зависимость молярной электропроводности от концентрации обусловлена в основном увеличением степени диссоциации с разбавлением раствора. В случае сильного электролита с уменьшением концентрации ослабляется взаимодействие ионов между собой, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора. λ связывает с абсолютными скоростями движения катионов и анионов U_+ и U_- **уравнение Аррениуса** $\lambda = \alpha F(U_+ + U_-)$
- **Кольрауш** показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и λ_0 является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона λ_+ и λ_- (т.н. *подвижностей ионов*), и сформулировал **закон независимости движения ионов**:
- *Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.*

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\lambda_0 = F(U_+ + U_-) = FU_+ + FU_-$$

$$\lambda_+ = FU_+; \quad \lambda_- = FU_-$$