

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**ЛЕКЦИЯ:
РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Для студентов инженерно-технологического факультета



Гродно 2016

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Р 13

Рецензент: доктор биологических наук, доцент А.Ф. Макариков

Апанович, З.В.

Растворы неэлектролитов. Лекция по курсу «Общая химия» для студентов инженерно-технологического факультета / З.В. Апанович. – Гродно : ГГАУ, 2016. – 33 с.

Учебно-методическое пособие включает лекцию по теме «Растворы неэлектролитов.» курса «Общая химия» и предназначено для контролируемой самостоятельной работы студентов инженерно – технологического факультета. Использование пособия, в котором рассмотрены важнейшие теоретические вопросы в доступной и сжатой форме, позволит студентам быстрее и эффективнее изучить материал.

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Рекомендовано учебно-методической комиссией инженерно - технологического факультета УО «ГГАУ» (Протокол №10 от 29.06.2016 г.).

© УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2016

© Апанович З.В., 2016

Содержание:

Стр.

1. Жидкое состояние. Структура жидкости	4
2. Дисперсные системы	7
3. Способы выражения концентрации растворов	9
4. Теории образования растворов	16
5. Коллигативные свойства растворов	19
а) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором.....	20
б) понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов.....	22
в) осмотическое давление	24
6. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри	28

Вопрос 1. Жидкое состояние. Структура жидкости.

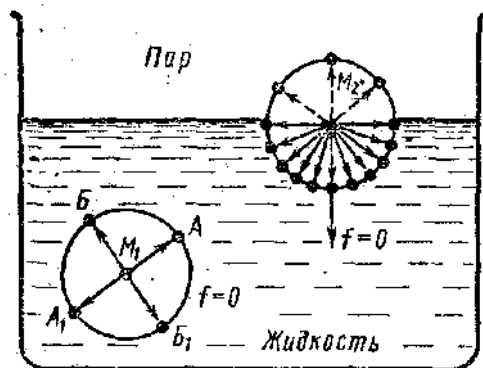
Жидкость имеет много общего с твердым состоянием. Подобно твердому телу жидкость обладает определенной структурой. Например, структура жидкой воды напоминает структуру льда: молекулы H_2O также соединены друг с другом посредством водородных связей. Однако, в отличие ото льда в жидкой воде проявляется лишь ближний порядок — за счет изгиба и растяжения водородных связей относительное расположение тетраэдрических структурных единиц оказывается неупорядоченным. Представление о жидкости как разупорядоченном твердом теле ввел в науку советский ученый Я.И. Френкель.

По структуре жидкое состояние является промежуточным между твердым состоянием со строго определенной периодической структурой во всем кристалле и газом, в котором отсутствует какая-либо структура и движение частиц беспорядочно. **Отсюда для жидкости характерно с одной стороны, наличие определенного объема, а с другой — отсутствие определенной формы.** Первое обстоятельство сближает ее с твердыми телами, второе — с газами. У жидкости вблизи температуры затвердевания упорядоченность внутренней структуры становится более четко выраженной. Напротив, по мере приближения жидкости к температуре кипения усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц.

Жидкость всегда стремится принять форму, при которой ее поверхность при данном объеме будет наименьшей. Этому условию отвечает шар. Поверхностный слой по физико-химическим свойствам отличается от ее внутренних слоев. На каждую молекулу внутри жидкости равномерно действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул, поэтому силовое поле каждой

молекулы внутри жидкости симметрично насыщено. Равнодействующая всех сил притяжения равна нулю.

Иначе с молекулами, которые находятся в поверхностном слое жидкости. На них действуют силы притяжения только со стороны молекул, находящихся в нижней полусфере. Силы, действующие вне жидкости, ничтожны, и ими можно пренебречь. В результате этого равнодействующие молекулярных сил уже не равны нулю и направлены вниз. Поверхностные молекулы жидкости находятся под действием сил, стремящихся втянуть их внутрь жидкости. При этой причине поверхность любой жидкости стремится к сокращению.



Наличие у поверхностных молекул жидкости ненасыщенных, неиспользованных сил сцепления является источником поверхностной энергии, которая также стремится к уменьшению. На поверхности жидкости образуется как бы пленка, которая обладает поверхностным натяжением. Для того, чтобы увеличить поверхность жидкости, необходимо преодолеть силы ее поверхностного натяжения, т.е. затратить некоторое количество работы.

Работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 , служит мерой поверхностной энергии и

называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто **поверхностным натяжением (σ)**.

Для чистых жидкостей поверхностное натяжение зависит от природы жидкости и температуры, а для растворов - от природы растворителя, а также от природы и концентрации растворенного вещества.

Приведем значения σ некоторых жидкостей: при 293,16K.

	10^{-3} Н/м
Hg (ртуть жидкая)	471,6
H ₂ O (вода)	72,75
C ₆ H ₆ (бензол)	28,88
CH ₃ -COOH (уксусная кислота)	27,63
CH ₃ -O-CH ₃ (ацетон)	23,70
C ₂ H ₅ OH (этиловый спирт)	22,30

Как видно, жидкий металл ртуть отличается большой величиной σ , органические жидкости имеют малые значения.

Растворенные вещества могут изменять поверхностное натяжение жидкости. Одни из них значительно понижают поверхностное натяжение и поэтому называются **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**, другие наоборот, увеличивают поверхностное натяжение и называются **поверхностно — неактивными**. По отношению к воде ПАВами являются спирты, белки, мыла. Добавление их к воде облегчает смачивание, поэтому при приготовлении растворов некоторых ядохимикатов, добавляют ПАВ (например, мыла) для того, чтобы раствор хорошо смачивал обрабатываемую поверхность. Эффективность ядохимиката при этом значительно повышается. Поверхностно неактивные по

отношению к воде — неорганические кислоты.

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется **парообразованием**, из твердого в газообразное — **сублимацией или возгонкой**, из твердого в жидкое — **плавлением**. Все эти процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты.

Вопрос 2. Дисперсные системы.

Дисперсные системы - это системы, в которых одно вещество в более или менее раздробленном состоянии равномерно распределено в массе другого вещества. Раздробленное вещество называют **дисперсной фазой**, а среду, в которой оно распределено — **дисперсионной средой**. Линейные размеры частиц дисперсной фазы колеблются в широких пределах от 1 нм (10^{-9} м) до 1 мм (10^{-3} м).

Все дисперсные системы по величине частиц дисперсной фазы можно разделить условно на 3 группы: **грубодисперсные** (>100 нм), **коллоидно-дисперсные** (1-100 нм) и **истинные растворы** (<1 нм).

Дисперсные системы могут быть:

1. **Гомогенные:** внутри которых нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга частицы системы — сюда относят газовые смеси, истинные растворы, некоторые сплавы.

2. **Гетерогенные:** которые имеют поверхность раздела между фазами и различный размер частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. К ним относят коллоидные системы и грубодисперсные системы.

Гетерогенные дисперсные системы по агрегатному состоянию фаз системы подразделяются на 8 классов.

Агрегатное состояние дисперсионной среды	Агрегатное состояние дисперсной фазы		
	Газовое	Жидкое	Твердое
Газовое	Не образует агрегатов, это гомогенная смесь, не имеющая поверхности раздела между фазами	Туманы	Дымы, пыли
Жидкое	Пены, шипучие напитки	Эмульсии (молоко, каучук, нефть)	Суспензии (золи металлов)
Твердое	Твердые пены (пемза, хлеб)	Жидкие включения в твердых телах (жемчуг)	Твердые включения в твердых телах (рубин)

1) Системы с газообразной дисперсионной средой, называемые — **аэрозолями**, представлены двумя классами с жидкой дисперсной фазой — туманы, с твердой — дымы, пыли.

2) Системы с жидкой дисперсионной средой, называемые — **лиозолями** — подразделяются на 3 класса, с газообразной дисперсной фазой — пены, с жидкой — эмульсии, эмульсоиды, с твердой — суспензии, суспензоиды.

3) Системы с твердой дисперсионной средой — **литозоли** также представлены 3-мя классами. Распространенными химическими системами, с которыми мы чаще всего имеем дело в жизни и в природе являются растворы.

Вопрос 3. Способы выражения концентрации растворов.

Растворы — это гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

В отличие от химических соединений, характеризующихся постоянством состава, состав растворов может изменяться в определенных пределах, но также как химические соединения растворы однородны.

Растворы — гомогенные дисперсные системы, в которых частицы одного вещества равномерно распределены в другом, размеры частиц не превышают 1 нм. (10^{-9} м)

В коллоидных растворах размер частиц от 1 до 100 нм (10^{-9} - 10^{-7} м)

Размер частиц >100 нм (10^{-7} м) — это грубодисперсные гетерогенные системы, к ним относятся пены, эмульсии, суспензии.

В зависимости от **состава и природы растворенных веществ** растворы классифицируются:

1) по агрегатному состоянию: жидкие, твердые и газообразные.

Жидкие	Газообразные	Твердые
Раствор NaCl в H_2O , HNO_3 в H_2O , I_2 в спирте.	Воздух: 21 % O_2 + 78% N_2 и 1 % других газов.	Сплавы: Cu + Ni, Au + Ag, Ni + Ag, Cu + Zn (латунь).

Жидкие растворы подразделяются на следующие:

- жидкость + газ (раствор O_2 в H_2O);

- жидкость + жидкое вещество (H_2SO_4 в H_2O);
- жидкость + твердое вещество (раствор сахара в H_2O).

Жидкие растворы – водные и неводные. Неводные – растворы, в которых растворителем являются другие жидкости (бензол, эфир, спирт).

Примером газовой смеси является карбоген (смесь CO_2 и O_2), применяемая в медицине для возбуждения дыхательного и сосудодвигательных центров.

Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы.

Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, считается растворителем. В случае же растворов, образующихся при смешении газа с газом, жидкости с жидкостью, твердого с твердым, растворителем считают компонент, количество которого в растворе преобладает. По характеру взаимодействия растворяемого вещества с растворителем истинные растворы могут быть подразделены на 2 типа: ионные и молекулярные.

Ионные (растворы электролитов) - растворы ионных веществ, диссоциирующих в воде на ионы.

Молекулярные растворы образуются при растворении большинства (недиссоциирующих) газов и органических соединений, растворенное вещество в них просто распределено в растворителе, в виде отдельных молекул. Например: кислород растворяется в воде и поддерживает в ней органическую жизнь, существует в растворе в виде O_2 , раствор I_2 в спирте, бензин — молекулярный раствор углеводородов, чай, кофе, вино — молекулярные растворы.

2) по содержанию растворенного вещества:

разбавленные и концентрированные.

Концентрированными растворами называют такие растворы, в которых количество растворенного вещества значительно превышает количество растворителя.

Принято считать, что в концентрированном растворе массовая доля растворенного вещества достаточно высока (больше 20 – 30%).

3) по степени насыщенности: насыщенные, ненасыщенные и концентрированные растворы.

Насыщенным называется раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом (это гетерогенная система). В насыщенном растворе концентрация вещества определяется его растворимостью при данных условиях. Растворы с меньшей концентрацией называются **ненасыщенными**. Раствор, содержащий вещества больше, чем определяется его растворимостью при данных условиях, называется **пересыщенным**.

Растворимость — качественная и количественная способность образовывать раствор при смешивании с другим веществом (растворителем).

Растворимость зависит от природы вещества и его агрегатного состояния до растворения, а также от природы растворителя и температуры приготовления раствора. Большинство растворяющихся в воде веществ являются твердыми, а по типу - солями и гидроксидами.

Способность твердого вещества переходить в раствор не беспредельна.

Первые порции вещества полностью растворяются, и образуется ненасыщенный раствор. В таком растворе можно растворить следующие порции до тех пор, пока

вещество не перестанет переходить в раствор, и часть его останется в виде осадка на дне. Такой раствор называется **ненасыщенный раствор**. В таком растворе можно растворить следующие порции до тех пор, пока вещество не перестанет переходить в раствор, и часть его останется в виде осадка на дне. Такой раствор называют **насыщенным**. Между веществом в насыщенном растворе и веществом в осадке устанавливается состояние гетерогенного равновесия. Частицы растворенного вещества переходят через поверхность раздела из жидкой фазы (раствора) в твердую фазу (осадок) и обратно, поэтому состав насыщенного раствора остается постоянным при некоторой T .

Растворимость веществ:

Одни вещества растворяются хорошо, другие — плохо. Коэффициент растворимости показывает, какая максимальная масса вещества может раствориться в 100мл растворителя при данной температуре.

По растворимости делятся на 3 группы:

Хорошо растворимые (р)	Малорастворимые (м)	Практически нераств.
$>10\text{г}$ в 1л H_2O	от 0,01 до 10г в 1л H_2O	$> 0,01\text{г}$ в 1л H_2O
напр. сахар в 1л H_2O	гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AgCl в 1л
2000г	в 1л 2г	$1,5 \cdot 10^{-3}\text{г}$

Растворимость солей:

В воде растворимы:

- все ацетаты, нитраты, нитриты и хлораты;
- все хлориды, бромиды, иодиды, за исключением солей серебра, свинца и Hg_2^{+2} и HgI_2 ;
- все сульфаты, за исключением Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2} ;

- все соли аммония, Na, K, Rb, Cs.

В воде нерастворимы:

- все оксиды и гидроксиды, за исключением тех, в которые входят ионы щелочных металлов, аммония;
- все карбонаты, фосфаты, арсенаты, бораты и силикаты, за исключением тех, в которые входят ионы щелочных металлов и аммония;
- все сульфиды, за исключением тех, в которые входят ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония.

Наряду с температурой и давлением основным параметром состояния раствора является концентрация.

Концентрация – количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя. Существуют различные способы выражения концентрации растворов.

Массовая доля растворенного вещества – это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора.

$$C = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 - масса растворителя,

m_2 - масса растворенного вещества,

$m_1 + m_2$ - масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества выражают в долях единицы или в процентах, тогда

$$C = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot 100\%$$

Молярная доля N_i - отношение числа молей данного компонента i к сумме молей всех компонентов раствора. Для бинарного раствора.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

n_1 и n_2 - число молей растворителя и растворенного вещества соответственно.

Кроме выражения концентраций по массе, существуют способы выражения концентраций по объему.

Молярная концентрация - показывает число молей растворенного вещества, содержащееся в 1л раствора.

$$C_m = \frac{n}{V};$$

$$C_m = \frac{m_2}{M \cdot V} \text{ (моль/л)}$$

0,1 М – **децимолярный** р-р H_2SO_4

М ($H_2SO_4 = 98\text{г/моль}$) значит в 1л раствора содержится 9,8г H_2SO_4 ;

0,01М – **сантимолярный** в 1л раствора содержится 0,98г H_2SO_4 ;

0,001М – **миллимолярный** в 1л раствора содержится 0,098г H_2SO_4 .

Молярная (нормальная) концентрация эквивалента показывает число молей – эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_H = \frac{n_3}{V}, \quad C_H = \frac{m_2}{M_3 \cdot V} \quad [\text{моль/л}]$$

1н раствор H_2SO_4 в 1л раствора содержит 1моль-эквивалента растворенного вещества т.е. 49г

0,1н – 4,9г децинормальный,
 0,01н – 0,49г сентинормальный,
 0,001н – 0,049 г миллинормальный.

Для растворов **закон эквивалентов** имеет вид:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

где $N = C_n$.

выражение закона для твердых веществ

$$\frac{m_1}{M_{\text{Э}_1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}_2}}$$

Титр раствора — показывает число граммов растворенного вещества в 1мл (см^3) раствора

$$T = \frac{m_2}{V} \quad [\text{г/мл}, \text{г/см}^3]$$

Титр связан с нормальностью следующим выражением:

$$T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000} \quad \Leftrightarrow \quad N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}}$$

Моляльная концентрация — показывает число моль растворенного вещества в 1000г растворителя (в 1кг).

$$C_m = \frac{m_2}{M \cdot m_1} \quad [\text{моль/кг}]$$

Тепловая энергия, выделяемая или поглощенная при растворении 1 моль вещества с образованием 1л раствора, называется **молярной теплотой растворения**.

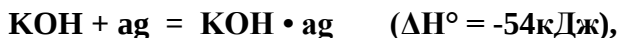
Вопрос 4. Теории образования растворов.

Растворение — сложный физико-химический процесс.

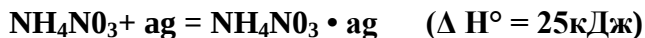
Растворение сопровождается:

- тепловым эффектом в зависимости от природы веществ,
- изменением объема,
- иногда изменением окраски.

1) Например, при растворении гидроксида калия в воде наблюдается сильное разогревание раствора.



а при растворении нитрата аммония - охлаждение:



При внесении в почву азотных удобрений почва охлаждается. Если процесс растворения протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с уравнением $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, $\Delta S > 0$, энтропия должна возрастать, чтобы ΔG было < 0 .

Если растворение процесс экзотермический ($\Delta H < 0$), то возможны 2 варианта $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Доказательством физико-химического характера процесса растворения являются тепловые эффекты при растворении. Тепловой эффект растворения равен сумме тепловых эффектов физического и химического процесса. Разрушение

структуры растворяемого вещества, (эндотермический процесс) и распределение между молекулами растворителя — это **физический процесс**. Одновременно происходит взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества (экзотермический процесс), т.е. **химический процесс**. Физический процесс протекает с поглощением, химический — с выделением теплоты. Если в результате гидратации (сольватации) выделяется больше теплоты, чем ее поглощается при разрушении структуры вещества, то растворение – экзотермический процесс.

Экзотермический: растворение NaOH, AgNO₃, H₂SO₄, ZnSO₄.

Эндотермический: NaNO_3 , KCl , K_2SO_4 , KNO_2 , NH_4Cl .

2) При смешении 100мл воды с равным объемом этилового спирта вместо ожидаемых 200мл раствора получается лишь 180мл, т.е. в результате растворения происходит уменьшение объема на 3,5 %.

Явление сокращения объема при смешении жидкостей известно под названием контракция.

3) Растворение безводного сульфата меди, не имеющего окраски, сопровождается появлением интенсивной голубой окраски. Например:



Все эти явления свидетельствуют об изменении химической природы вещества при растворении.

Растворение — не только физический, но и химический процесс.

В 1887г. Д.И. Менделеев создал *химическую (гидратную) теорию растворов* согласно которой: «Растворы суть химические соединения, определяемые

силами, действующими между растворителем и растворенным веществом».

В результате химического взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя образуются **сольваты** — продукты переменного состава. Если растворитель вода они называются **гидраты**. Сольваты (гидраты) образуются за счет донорно-акцепторного, диполь — дипольного взаимодействия, за счет водородных связей, а также дисперсионного взаимодействия. Эти соединения непрочны и легко разлагаются. Однако в ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора путем кристаллизации. Это кристаллические вещества, содержащие молекулы воды и называются **кристаллогидратами**, а вода, входящая в их состав называется **кристаллизационной**.

Примеры кристаллогидратов многочисленны:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Кристаллогидраты сохраняют окраску, характерную для соответствующих растворов. Это служит доказательством существования в растворе аналогичных гидратных комплексов.

Растворение многих неионных веществ, например сахара, мочевины, спирта или глицерина в воде также объясняется **сольватацией**. Растворенные вещества ионного типа состоят из полярных молекул и поэтому вступают в диполь — дипольное взаимодействие с растворителем.

Физическая теория растворов развивалась трудами Вант-Гоффа, Рауля, Аррениуса. Согласно физической теории, движение частиц растворенного вещества в растворе, аналогично хаотическому движению молекул газа. При этом считается, что взаимодействия между растворенным веществом и растворителем нет, и растворитель рассматривается как индифферентная среда.

Современная теория растворов — это синтез физической и химической теории, но до конца еще не разработана.

При смешении некоторых жидкостей, молекулы которых неполярны, сходны между собой по структуре и химической связи, тепловые и объемные изменения очень малы. Например, для процесса смешения толуола с бензолом $\Delta H \approx 0$, $\Delta V \approx 0$.

Смеси, в процессе образования которых отсутствуют тепловые и объемные эффекты, т.е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$ называются **идеальными растворами**.

Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь их концентрацией. К ним применимы законы идеальных газов, т.е. физическая теория растворов.

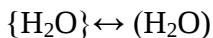
К идеальным растворам крайне близки разбавленные растворы. В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и из-за этого взаимодействием между частицами растворенного вещества можно пренебречь, а растворитель практически не меняет своих свойств.

Вопрос № 5. Коллигативные свойства растворов.

Некоторые физические свойства разбавленных растворов зависят от числа растворенных частиц в растворе, а не от их химического состава. Поскольку такие свойства обусловлены коллективным влиянием растворенных частиц, их принято называть **коллигативными** — от латинского *colligatus*, что означает собирать. К числу коллигативных свойств относятся: понижения давления пара над раствором, повышение температуры кипения растворов, понижение температуры замерзания растворов и осмотическое давление.

а) *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором.*

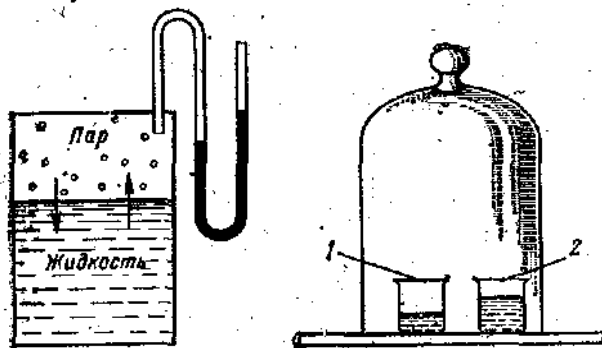
В результате испарения над жидкостью образуется пар. **Эндотермический** — процесс испарения протекает обратимо, одновременно с экзотермическим процессом конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$).



вода пар

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью называется **насыщенным**. Каждой жидкости присуще определенное давление насыщенного пара. **Жидкость закипает, когда давление ее пара становится равным атмосферному.** При растворении в жидкости какого-либо нелетучего вещества давление пара растворителя над полученным раствором всегда меньше давления пара чистого растворителя. Упрощенно это можно объяснить уменьшением концентрации молекул растворителя на поверхности жидкости и, следовательно, уменьшением того их количества, которое из жидкости переходит в пар.

Подтвердим опытом: под стеклянный колпак ставят стакан с растворителем и другой стакан с таким же количеством раствора. Спустя некоторое время уровень жидкости в стакане с растворителем понижается, а уровень



раствора повышается. Происходит перенос растворителя в стакан с раствором, что обусловлено более низким давлением пара над раствором.

Применительно к разбавленным растворам французский химик Рауль сформулировал закон, называемый **первым законом Рауля**.

1-й закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{P_1 - P}{P_1} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где: P_1 — давление насыщенного пара над растворителем,

P — давление насыщенного пара над раствором,

n_1 — число моль растворителя,

n_2 — число моль растворенного вещества,

$\Delta P = P_1 - P$ — абсолютное понижение давления пара,

$\frac{P_1 - P}{P_1}$ - относительное понижение давления.

В более простом виде:

$$P_1 - P = P_1 \cdot N_2$$

где $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — мольная доля растворенного вещества

Закон Рауля имеет несколько различных формулировок и выражений.

Формулировка 2: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально его концентрации.

Формулировка 3: парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя в растворе.

Преобразуем:

$$\begin{aligned} P_1 - P_1 \cdot N_2 &= P \\ P &= P_1 (1 - N_2); \\ (N_1 + N_2 &= 1, \quad 1 - N_2 = N_1) \\ P &= P_1 \cdot N_1, \end{aligned}$$

Из закона Рауля следует, что понижения давления пара разбавленного раствора не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от концентрации раствора.

б) понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения.

В прямой зависимости от давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

Температура кипения жидкости — температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (так, при 101 кПа температура кипения воды = 100°C, бензола = 80°C).

Понижение давления пара растворителя в результате растворения в нем вещества означает необходимость повышения температуры раствора для восстановления нарушенного равновесия жидкость — пар, чтобы довести давление насыщенного пара до первоначального.

Температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя, что также связано с понижением давления пара над раствором.

Температура замерзания (отвердевания, кристаллизации) — это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой.

2-й закон Рауля: понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения растворов прямо пропорционально их моляльной концентрации.

Математические выражения:

$$\Delta T_{зам} = K \cdot C_m$$

$$\Delta T_{кип} = E \cdot C_m$$

Коэффициенты пропорциональности K и E называются:

K - криоскопическая константа

E - эбуллиоскопическая константа

Коэффициенты K и E являются характеристиками данного растворителя и показывают понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения вызываемое растворением 1 моль вещества в 1 кг этого растворителя. Величины табличные для каждого растворителя.

Из уравнения при $C_m = 1$ моль/кг:

$$\Delta T_{зам.} = K$$

$$\Delta T_{кип.} = E$$

Так, если растворить 1 моль $NaCl$ в 1 кг воды, то получим:

$$\Delta T_{кип} = T_{кип.раствора} - T_{кип.растворителя} = 100,516 - 100 = 0,516$$

$$E \text{ для воды} = 0,516 \text{ K}$$

$$\Delta T_{зам.} = T_{зам.растворителя} - T_{зам.раствора} = 0 - (-1,86) = 1,86$$

$$K \text{ для воды} = 1,86 \text{ K}$$

Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называется **криоскопией**.

Метод, основанный на измерении повышения

температуры кипения растворов — **эбуллиоскопией**.

Методами криоскопии и эбуллиоскопии определяются молекулярные массы растворенного неэлектролита.

Так, если m_2 граммов вещества растворили в m_1 растворителя, то моляльная концентрация равна:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M}$$

$$M = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}$$

чаще определяют по данным криоскопии (т.к. $\Delta T_{\text{зам}}$ определить проще)

$$M = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{ев}}}$$

Для охлаждения автомобильных и других двигателей применяются **антифризы** – жидкости с достаточно низкой температурой замерзания (например, раствор этиленгликоля в воде при концентрации 25об.% замерзает при $-12,2^{\circ}\text{C}$, при 52,5об.% $-40,0^{\circ}\text{C}$).

Смешивание поваренной соли и других солей со снегом приводит к образованию системы с более низкой температурой плавления, чем у воды, и таким образом к таянию снега при отрицательных температурах.

Смесь состава 100г воды+100г NaCl имеет $T_{\text{пл}} = -21,2^{\circ}\text{C}$, а смесь 100г воды + 42,2г CaCl_2 -55°C .

Так, при плавлении таких смесей, если их готовить из твердых льда и соли поглощается теплота, поэтому они используются как охлаждающие смеси.

в) осмотическое давление

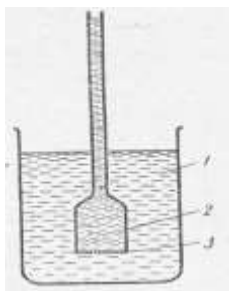


Схема осмометра:

1 – растворитель,

2 – раствор,

3 – полупроницаемая перегородка

В сосуд 1 с чистым растворителем опущен сосуд 2 с раствором, нижняя половина которого представляет собой полупроницаемую мембрану (целлофан, пергаментная бумага и т.д.), пропускающую только молекулы растворителя, но не растворенного вещества. Спустя некоторое время наблюдается значительное повышение уровня жидкости в трубке.

В данном случае получилась неравновесная система, т.к. если в растворителе $N_1 = 1$, то в растворе $N_1 < 1$. Поэтому в системе начался самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Это явление называется **осмосом**.

Осмоз — самопроизвольная диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор.

Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, называется - осмотическим давлением.

Осмотическое давление в растворах, как установил Вант - Гофф **зависит от молярной концентрации раствора**, т.е. от числа молекул растворенного вещества в единице объема и от температуры.

$$\pi = C_m \cdot R \cdot T \quad - \text{уравнение Вант – Гоффа}$$

где:

C_m - молярная концентрация растворенного вещества,

R - универсальная газовая постоянная,

T - абсолютная температура.

Так как молярная концентрация равна отношению числа молей растворенного вещества к объему раствора, то можно записать:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{n_2}{V} \cdot R \cdot T$$

Осмотическое давление биологических жидкостей в различных организмах неодинаково, так осмотическое

давление у лягушек несколько ниже, чем у человека, а у некоторых морских животных, обитающих в воде со значительным содержанием солей оно выше. Известно, что в тканях растений, всасывающих воду из почвы, осмотическое давление достигает 5-20 атм, а у некоторых растений пустынь и солончаков - даже 170 атм.

Человеческий организм характеризуется большим постоянством ряда физико-химических показателей внутренней среды в том числе осмотическим давлением крови. Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека представляют собой водные растворы молекул и ионов многих веществ. Их суммарное осмотическое давление при 37°C составляет 7,7 атм. Такое же давление создает 0,9% (0,15M) раствор NaCl, являющийся изотоничным крови (т.е. обладающий тем же осмотическим давлением, что и кровь), его применяют в качестве кровезаменителя в хирургии и называют физиологическим (раствор поваренной соли с добавками солей и белков).

Изменение осмотического давления оказывается губительным для организма. Понижение осмотического давления путем введения больших избытков воды или в результате интенсивной потери солей, например с потом, вызывает судороги, затемнение сознания и т.д. вплоть до гибели организма. Повышение же осмотического давления введением больших количеств солей приводит к перераспределению воды. Вода скапливается в тех тканях, в которых откладываются избыточные количества солей, что вызывает отеки этих тканей, в то же время обезвоживание слизистых оболочек обуславливает чувство жажды, ведет к нарушению нормальной деятельности нервной системы и других жизненно важных органов.

$$P_{\text{осм}} \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T,$$

т.е. это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа Менделеева - Клапейрона, что позволило Вант - Гоффу сформулировать свой закон.

Принцип Вант – Гоффа: осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало тот же объем, что и раствор.

Осмоз имеет большое значение в процессах жизнедеятельности животных и растений. Он обуславливает поднятие воды по стеблю растения, растительной клетки. Осмотическое давление в клетках обуславливает их своеобразную упругость и эластичность, а также способствует сохранению определенной формы стеблями и листьями растений. Если срезать растение, то вследствие испарения воды объем внутриклеточной жидкости уменьшается, оболочки клеток опадают, становятся дряблыми - растение вянет. Но стоит начавшее вянуть растение поставить в воду, как начинается осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид. Каждая живая клетка имеет либо оболочку, либо поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойством полупроницаемости.

Стенки растительных и животных клеток представляют собой полупроницаемые перегородки. Постоянно поддерживаемое в них осмотическое давление обуславливает упругость клеток и тканей, так называемый *тургор*.

Гемолиз – разрушение клеток путем разрыва их оболочек (или поверхностных слоев протоплазмы) в случае эритроцитов. Оболочка эритроцитов непроницаема для ряда катионов (K^+ и Na^+), хотя она свободно пропускает анионы и воду. Поместив животные или растительные клетки в дистиллированную воду, можно наблюдать

перемещение воды внутрь клеток, что ведет к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Если в таком опыте использовать эритроциты, то вода окрасится гемоглобином в красный цвет.

В крепких солевых растворах отмечается, наоборот, сморщивание клеток (плазмолиз), обусловленное потерей воды, уходящей из них в более концентрированный внешний раствор.

Растворы с $\Pi_{\text{осм}}$ равным осмотическому давлению раствора взятому за стандарт, называются **изотоническими**. Растворы с более высоким $\Pi_{\text{осм}}$, чем в стандарте – **гипертоническими**, с меньшим $\Pi_{\text{осм}}$ – **гипотоническими**.

Однако биологические процессы чрезвычайно сильно зависят от действия, имеющихся в них мембран, которые делают возможным осмос и способны избирательно отсортировать вещества, необходимые организму для протекания в нем биологических процессов от ненужных веществ.

Вопрос 6. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.

Растворимость газов в жидкостях зависит от их природы, характера жидкости, от температуры и давления.

Неполярные молекулы лучше растворяются в неполярных растворителях, а полярные - в полярных растворителях (подобное растворяется в подобном).

Растворимость выражается максимальным числом граммов вещества, которое можно растворить в 100г растворителя при данной температуре.

Зависимость растворимости аммиака от природы растворителя (г NH₃ в 100 г растворителя).

Вода	87,6
Этиловый спирт	25,0
Диэтиловый эфир	2,0
Толуол	0,048

Как видно растворимость аммиака выше всего в воде — сильно полярной жидкости, в толуоле же — в неполярном растворителе — растворимость его ничтожна.

Зависимость растворимости газов от давления выражается законом **Генри: растворимость газа в жидкости при постоянной температуре пропорциональна его парциальному давлению:**

$$C = k \cdot P$$

C - концентрация газа в жидкости,

P - парциальное давление газа,

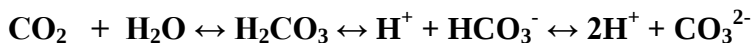
K - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.

Понижение парциального давления приводит к уменьшению растворимости газа. В качестве примера можно взять обычную газированную воду, которая представляет собой приготовленный под давлением при 0,1 МПа насыщенный CO₂ водный раствор. При соприкосновении воды с воздухом, в котором парциальное давление CO₂ составляет всего 0,26 кПа, растворенный оксид углерода бурно выделяется.

Существует несколько типов отклонений от закона Генри:

1. Закон выполняется только для разбавленных растворов,

и не применим к растворам более высокой концентрации
 2. Если газ реагирует с водой, то может наблюдаться аномально высокая растворимость. Например, высокая растворимость CO_2 определяется реакцией.



Другим примером могут служить H_2S , HCl , SO_2 и NH_3 .

Растворение газов всегда экзотермический процесс за счет сольватации газа молекулами растворителя. Поэтому согласно принципу Ле Шателье, применимого для равновесных систем, растворимость газов уменьшается с нагреванием и увеличивается при охлаждении.

Растворимость газов в жидкости уменьшается по мере повышения t .

Несомненно, каждому приходилось видеть, как на стенках стакана с холодной водой при его нагревании до комнатной t происходит выделение пузырьков воздуха. Растворимость газов в воде уменьшается также при растворении в ней каких-либо полярных или ионных веществ. Это явление объясняется **сольватацией**.

Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов, русский врач-физиолог **И.М.Сеченов** (1829-1905) установил следующую закономерность (**Закон Сеченова**):

растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается, так как происходит высаливание газов.

Математическое выражение закона Сеченова имеет вид:

$$C(x) = C_0(x) \cdot e^{-kC_9} \cdot C_9$$

где, $C(x)$ – растворимость газа x в присутствии

электролита,

$C_0(x)$ - растворимость газа x в чистом растворителе,

C_z – концентрация электролита,

K_c – константа Сеченова, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Одной из причин, приводящей к уменьшению растворимости газов в присутствии электролитов, является гидратация (сольватация) ионов электролитов молекулами растворителя. В результате этого процесса уменьшается число свободных молекул растворителя, а следовательно, понижается его растворяющая способность.

Зависимость растворимости газов от температуры и природы электролитов.

Растворитель гораздо проще связывается с ионными веществами, чем с молекулами газа. Частичное выделение из раствора одного растворенного вещества при добавлении в раствор другого, сильно сольватируемого растворителем вещества называется **высаливанием**.

Пример высаливания: если в раствор насыщенный CO_2 (если в растворе $NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$ образуется CO_2 и избыточное количество CO_2 выделяется из раствора в виде пузырьков), добавили щепотку $NaCl$. Растворение соли в H_2O приводит к ее сильной сольватации. CO_2 вытесняется в виде пузырьков маленьких, что приводит к сильной опалесценции раствора.

С изменением растворимости газов от резкой перемены давления связана так называемая «кессонная болезнь». При слишком быстром подъеме с больших глубин водолаза или кессонщика, при разгерметизировании кабин или скафандров летчиков при высотных полетах газы, растворенные в его крови, в результате снижения внешнего давления начинают выделяться (кровь как бы закипает). Пузырьки газа закупоривают мелкие кровеносные сосуды в

мозгу и других жизненно важных органах, что может явиться причиной тяжелого заболевания и даже гибели человека.

Для лечения «кессонной болезни» больного немедленно помещают в барокамеру, где создают большое давление, пузырьки газов вновь растворяются в крови; при последующем медленном (в течение нескольких суток) снижении давления в барокамере избыток газов удаляется из крови через легкие.

Все вышеназванные законы относятся к бесконечно разбавленным идеальным растворам, при условии, что вещества в растворе не диссоциируют на ионы, т.е. являются **неэлектролитами**.

Учебное издание

Апанович Зинаида Васильевна

Растворы неэлектролитов

Методические указания

Ст. корректор Ж.И. Бородина
Компьютерная верстка: З.В. Апанович

Подписано в печать
Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура. Таймс.
Печать. Riso. Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 9,14
Тираж 200 экз. Заказ №

Учреждение образования
«Гродненский государственный аграрный университет»
Л.И. № 02330/0133326 от 29. 06. 2004.
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела
Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный
университет»
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28