

РАЗДЕЛ IV РАСТВОРЫ

Тема 8 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

- 1 Общие представления о дисперсных системах.
- 2 Истинные растворы. Основные понятия.
- 3 Образование растворов.
- 4 Концентрация.
- 5 Растворимость.
- 6 Коллигативные свойства растворов.

8.1 ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Дисперсной называется система, в которой очень измельченные частички одного вещества равномерно распределены в объеме другого.

Различают два понятия: дисперсная фаза и дисперсионная среда.

Дисперсная фаза – это диспергированное вещество, т.е. та часть дисперсной системы, которая равномерно распределена в объеме другого вещества. Дисперсионной называется среда, в которой равномерно распределены частицы дисперсной фазы.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы все дисперсные системы условно делятся на три группы.

1 Грубодисперсные, или микрогетерогенные дисперсные системы, в которых размер частиц превышает 1мкм (10^{-6} м).

Для этой группы дисперсных систем характерны такие признаки: частицы дисперсной фазы оседают (или всплывают) в поле гравитационных сил, не проходят сквозь бумажные фильтры; их можно рассмотреть в обычном микроскопе. К ним относятся суспензии, эмульсии, пыль, пена и т.п.

Суспензия – это дисперсная система, в которой дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионной средой – жидкость.

Примером суспензии может быть система, образующаяся при взбалтывании глины или мела в воде.

Эмульсия – это дисперсная система, в которой жидкая дисперсная фаза равномерно распределена в объеме жидкой дисперсионной среды, т.е. эмульсия состоит из двух взаимно нерастворимых жидкостей.

К эмульсиям относится, например, молоко, в котором дисперсной фазой выступают капли жидкого жира, а дисперсионной средой – вода. При отстаивании суспензии и эмульсии разделяются (расслаиваются) на составные части: дисперсную фазу и дисперсионную среду. Так, если энергично взболтать бензол с водой, то образуется эмульсия, которая спустя некоторое время разделяется на два слоя: верхний бензольный и

нижний водный. Для предотвращения расслаивания эмульсий к ним прибавляют *эмульгаторы* – вещества, придающие эмульсиям агрегатную стабильность.

2 Промежуточные, или среднедисперсные системы, в которых размер частиц колеблется в пределах 10^{-6} – 10^{-7} м. К ним относятся тонкие взвеси, дымы, пористые твердые тела.

3 Тонкодисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы, в которых частицы размером 1–100нм (10^{-9} - 10^{-7} м) состоят из 10^3 - 10^9 атомов и отделены от растворителя поверхностью раздела. Для большинства тонкодисперсных систем, которые чаще называют **коллоидными растворами**, характерны определенные особенности:

- 1) невысокая скорость диффузии;
- 2) частицы дисперсной фазы (т.е. коллоидные частицы) можно рассмотреть лишь с помощью ультрамикроскопа или электронного микроскопа;
- 3) рассеивание света коллоидными частицами, вследствие чего в ультрамикроскопе они приобретают вид световых пятен;
- 4) на поверхности раздела фаз в присутствии стабилизаторов (ионов электролитов) образуется ионный слой или сольватная оболочка, способствующие существованию частиц в суспендированном виде;
- 5) дисперсная фаза является либо совсем нерастворимой, либо незначительно растворимой в дисперсионной среде.

В качестве примеров коллоидных частиц можно привести крахмал, белки, полимеры, каучук, мыла, гидроксиды алюминия и железа.

Кроме классификации дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы, большое распространение получила и другая классификация – по агрегатному состоянию (табл. 8.1).

Таблица 8.1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Пример
Газообразная	Газообразная	–
	Жидкая	Аэрозоли, туманы, облака
	Твердая	Дым, пыль
Жидкая	Газообразная	Пены, кремы, взбитые сливки
	Жидкая	Эмульсии: молоко, майонез, сырая нефть
	Твердая	Краски, суспензии глин
Твердая	Газообразная	Твердые пены (лава, пемза)
	Жидкая	Гели, желатин
	Твердая	Граниты, грунты, витражное и рубиновое стекла

8.2 ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Если дисперсная фаза размельчена до размеров молекул или ионов (т.е. размер частиц не превышает 10^{-9} м), между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды исчезает поверхность раздела. Система становится гомогенной, – образуется **истинный раствор**, или просто раствор. Отсутствие поверхности раздела обуславливает прозрачность и высокую устойчивость растворов, поэтому они не разделяются на составные части в течение продолжительного времени.

Раствор – это гомогенная термодинамически устойчивая система переменного состава, состоящая из несколько компонентов: растворителя, растворенного вещества (одного или нескольких) и продуктов их взаимодействия.

Растворы представляют собой равновесные однородные системы, в которых минимум энергии Гиббса достигается вследствие всех возможных видов взаимодействия между частицами.

У растворов есть как общие черты с механическими смесями и химическими соединениями, так и отличия от них. Подобно механическим смесям растворы могут иметь переменный состав. Но в отличие от них растворы нельзя разделить на компоненты простыми физическими методами (фильтрованием, отстаиванием и т.п.). Последнее целиком справедливо и для тех химических соединений, которые имеют постоянный состав.

В зависимости от агрегатного состояния растворы делятся на три группы, каждая из которых отличается своими особенностями.

1 Газообразные растворы – это смесь невзаимодействующих газов, например, воздух, природный газ.

2 Твердые растворы, которые могут быть образованы солями, металлами или оксидами. Твердые растворы делятся на два типа: замещения и внедрения.

Твердые растворы замещения получают при кристаллизации жидких растворов или паров веществ, компоненты которых имеют однотипную кристаллическую решетку, а их частицы близки по размерам. Например, твердые растворы замещения могут образовываться при совместной кристаллизации из расплавов KCl и KBr, Au и Ag или из паров Au и Pt, Si и Ge, K₂SO₄ и K₂Se₄.

Твердые растворы внедрения получают при закреплении молекул, атомов или ионов одного вещества в пустотах кристаллической решетки другого вещества. Например, твердый раствор углерода в железе (сталь).

3 Жидкие растворы – это гомогенные однофазные системы, образованные при растворении газообразных, жидких или твердых веществ в жидком растворителе, роль которого могут выполнять неорганические вещества (вода, жидкий аммиак, безводная серная кислота и другие жидкости) или органические соединения (метанол, ацетон, бензол, тетрахлорметан и т.п.).

В жидких растворах протекает большинство реакций, поскольку в них создаются оптимальные условия для перемещения и сближения молекул. Важнейшее значение среди жидких растворов имеют системы, в которых растворителем является вода, т.к. в них происходят биологические, геологические, химические и технологические процессы (получение кислот, солей, щелочей). Все природные воды являются растворами. Распространенность растворов обусловлена тем, что растворение – это самопроизвольный процесс, поэтому найти химически чистые вещества в естественных условиях или приготовить их в лаборатории очень сложно.

8.3 ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

Физическая теория растворов, основоположниками которой были Вант-Гофф и Аррениус, рассматривает процесс растворения как простое распределение (диспергирование) одного вещества по всему объему другого. В соответствии с этой теорией свойства растворов должны зависеть лишь от концентрации растворенного вещества.

Согласно физической теории растворитель – это индифферентная среда, в которой хаотично распределены частицы растворенного вещества.

Химическая теория растворов, разработанная Д.И. Менделеевым, рассматривает раствор как динамическую систему, между равноценными компонентами которой – растворителем и растворенным веществом – происходит химическое взаимодействие.

Современная теория растворов, основы которой были заложены работами Каблукова и Кистяковского, объединяет физическую и химическую теории.

Растворение – это сложная совокупность физико-химических явлений, среди которых выделяют три основных процесса.

1 Разрушение структуры вещества (химических и межмолекулярных связей), что требует затраты определенной энергии, поэтому этот этап сопровождается поглощением теплоты и возрастанием энтальпии: $\Delta H_1 > 0$.

2 Химическое взаимодействие растворителя с частицами вещества – *сольватация* (или *гидратация*, если растворителем является вода). При этом образуются сольваты (или *гидраты*) – нестойкие химические соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя (или воды). Благодаря возникновению новых связей, высвобождается энергия, выделяется теплота, следовательно, энтальпия системы уменьшается: $\Delta H_2 < 0$.

3 Самопроизвольное равномерное распределение сольватов (или гидратов) в растворителе обусловленное диффузией. Этот процесс требует затраты энергии, поэтому энтальпия системы возрастает: $\Delta H_3 > 0$.

Суммарный тепловой эффект растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть как положительным (эндотермическое растворение), так и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия ΔH_1 , необходимая для разрыва связей, невелика, и растворение сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, на разрушение решетки затрачивается значительная энергия. Поэтому растворение твердых веществ в воде чаще протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и относится к эндотермическим процессам.

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) до достижения раствором состояния насыщения, но тепловой эффект (ΔH) и изменение энтропии (ΔS) могут быть либо отрицательными, либо положительными. Растворение газов сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). В соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самопроизвольному растворению газов благоприятствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем больше вероятность, что величина $T\Delta S$ достигнет значения ΔH , а равенство энтальпийного и энтропийного факторов $T\Delta S = \Delta H$ отвечает состоянию равновесия при растворении ($\Delta G = 0$), то есть насыщению раствора.

Растворение кристаллических веществ чаще протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$). В соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самопроизвольному растворению кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. А при низких температурах энтропийный фактор $T\Delta S$ может не сравняться с энтальпийным ΔH , и энергия Гиббса окажется положительной ($\Delta G > 0$), т.е. растворение самопроизвольно происходить не будет.

8.4 КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Для количественной оценки растворов используется концентрация.

Концентрация растворов характеризует количество растворенного вещества, которое находится в определенном количестве раствора или приходится на определенное количество растворителя.

А для качественной оценки концентрации раствора иногда используют термины: разбавленный и концентрированный, однако границы между ними довольно условны. Для точного выражения концентрации раствора применяют несколько способов.

1 Массовая доля ω – это величина, равная отношению массы растворенного вещества $m_{\text{вещ}}$ к массе всего раствора $m_{\text{р-ра}}$ и выраженная в долях единицы:

$$\omega = \frac{m_{\text{вещ}}}{m_{\text{р-ра}}} . \quad (8.1)$$

Иногда массовую долю выражают в процентах – в этом случае допускается применение термина «процентная концентрация» и обозначение буквой C . Процентная концентрация показывает, сколько граммов вещества $m_{\text{вещ}}$ содержится в 100 г раствора:

$$C = \frac{m_{\text{вещ}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% . \quad (8.2)$$

Очевидно, что процентная концентрация и массовая доля – это фактически один и тот же способ выражения концентрации, но один из них определяется в долях единицы (ω), а другой – в процентах ($C, \%$).

2 Молярная концентрация, или молярность, C_M (моль/л) – это величина, равная отношению количества растворенного вещества $V_{\text{вещ}}$ к объему всего раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C_M = \frac{V_{\text{вещ}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{вещ}}}{M_{\text{вещ}} \cdot V_{\text{р-ра}}} . \quad (8.3)$$

При расчетах с использованием молярной концентрации нужно не упускать из вида, что объем раствора обязательно должен быть измерен в литрах.

Молярность раствора обозначается буквой M , например, запись $2M \text{ H}_2\text{SO}_4$ указывает на раствор серной кислоты, в одном литре которого содержится 2 моль H_2SO_4 . Растворы, в 1 л которых содержится 0,1 моль и 0,01 моль вещества, называются соответственно *децимолярными* и *сантимолярными*.

3 Нормальная (эквивалентная) концентрация, или нормальность, C_N – это величина, определяемая отношением количества эквивалентов $n_{\text{экв}}$ растворенного вещества к объему всего раствора, выраженному в литрах:

$$C_N = \frac{n_{\text{экв}}}{V} . \quad (8.4)$$

Измеряется нормальная концентрация в моль/л, причем, в данном случае величина «моль» выражает не количество вещества ν , а количество эквивалентов $n_{\text{экв}}$. Напомним, что **молем эквивалентов** называется такая реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основных или ионнообменных реакциях может замещать, присоединять или высвобождать 1 моль ионов водорода. Поэтому, чтоб избежать путаницы, размерность нормальной концентрации можно уточнять таким образом: моль-экв/л. По аналогии с молярной концентрацией нормальность обозначают буквой N , например, запись $0,25N$ тождественна записи $0,25 \text{ моль-экв/л}$. Растворы называют *деци-* и *сантинормальными*, если они содержат соответственно 0,1 моль и 0,01 моль эквивалентов растворенного вещества.

Значения нормальности и молярности совпадают для одноосновных кислот (HNO_3 , HCl , CH_3COOH), одноосновных оснований (KOH , NaOH , NH_4OH) и солей, образованных этими основаниями и кислотами. Если кислота, например, трехосновная, то ее нормальность в три раза больше молярности.

Используя нормальную концентрацию, можно выразить частный случай **закона эквивалентов** применительно к ионообменным реакциям, протекающим в растворах:

взаимодействие между растворенными веществами происходит в объемных соотношениях, обратно пропорциональных их нормальностям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}, \quad \text{или} \quad N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (8.5)$$

Из этого вытекают соотношения, удобные для вычисления нормальной концентрации или объема одного из взаимодействующих реагентов:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{и} \quad V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2}. \quad (8.6)$$

4 Моляльная концентрация, или моляльность, C_m – это величина, определяемая количеством растворенного вещества ν в 1 кг (1000г) растворителя:

$$C_m = \frac{\nu \cdot 1000}{m_{p-ля}}. \quad (8.7)$$

Моляльность показывает число молей растворенного вещества, которое приходится на 1 кг растворителя, поэтому она выражается в моль/кг. Как правило, в большинстве стехиометрических расчетов количество вещества (ν) обычно измеряют в г/моль, а массу растворителя ($m_{p-ля}$) – в граммах, поэтому для приведения моляльной концентрации к соответствующей размерности в числителе уравнения (8.7) необходимо ставить число 1000. Если же масса будет измерена в кг, тогда умножать числитель на 1000 не нужно.

5 Молярная доля N – это отношение числа молей растворенного вещества ν_1 к общему числу молей раствора (растворенного вещества ν_1 и растворителя ν_2). Раньше молярная доля обозначалась буквой N , но в последнее время все шире используется другое обозначение – греческой буквой каппа – χ , поэтому необходимо знать оба варианта:

$$\chi_1 = N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (8.8)$$

5 Титр T (г/мл) – это величина, которая определяется количеством граммов растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{\text{вещ}} \cdot 1000}{V_{p-ра} \text{ (л)}}. \quad (8.9)$$

При расчетах титра с помощью формулы (8.9) следует обратить внимание на то, что объем раствора выражен в литрах. В том случае, если объем раствора указывается в миллилитрах, не нужно умножать массу вещества на число 1000, поставленное в числителе.

Пример 8.1 Рассчитать массы соли NaCl и воды, необходимые для приготовления 70г раствора с массовой долей 0,10.

Решение. Для расчета массы растворенного вещества преобразуем формулу (8.2):

$$m_{\text{вещ}} = \omega \cdot m_{p-ра}, \\ m(\text{NaCl}) = 0,1 \cdot 70 = 7\text{г}.$$

Тогда масса воды

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{вещ}} = 70 - 7 = 63 \text{ г.}$$

Пример 8.2 Навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 4,41 г растворили в 200 г воды и получили раствор с плотностью 1,015 г/мл. Определить массовую долю, молярную, нормальную и моляльную концентрации, а также мольную долю и титр вещества.

Решение. Масса раствора складывается из суммы масс растворенного вещества и растворителя:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + m(\text{H}_2\text{O}) = 4,41 + 200 = 204,41 \text{ г.}$$

Массовую долю вычислим по формуле (8.2)

$$\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{4,41}{204,41} = 0,022 \quad (\text{или } 2,2\%).$$

Объем раствора рассчитывается по отношению его массы к плотности

$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{204,41 \text{ г}}{1,015 \text{ г/мл}} = 201,41 \text{ мл} = 0,2014 \text{ л.}$$

Молярная и эквивалентная массы вещества составляют

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ г/моль},$$

$$m_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{v \cdot n} = \frac{294}{2} = 147 \text{ г/моль-экв.}$$

Количество вещества и количество эквивалентов вещества равны:

$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{M} = \frac{4,41 \text{ г}}{294 \text{ г/моль}} = 0,015 \text{ моль},$$

$$n_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{m_{\text{экв}}} = \frac{4,41 \text{ г}}{147 \text{ г/моль-экв}} = 0,03 \text{ моль-экв.}$$

Молярная концентрация

$$C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v}{V} = \frac{0,015 \text{ моль}}{0,2014} = 0,074 \text{ моль/л.}$$

Нормальность раствора

$$C_N = \frac{n}{V} = \frac{0,03 \text{ моль-экв}}{0,2014 \text{ л}} = 0,148 \text{ моль-экв/л.}$$

Моляльность

$$C_m = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015 \cdot 1000}{200} = 0,075 \text{ моль/кг H}_2\text{O}.$$

Для определения мольной доли сначала необходимо рассчитать количество вещества растворителя

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{200}{18} = 11,111 \text{ моль},$$

тогда

$$\chi(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + v(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015}{0,015 + 11,111} = 0,0014.$$

Титр определим по формуле (8.9):

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{4,41 \text{ г}}{201,4 \text{ мл}} = 0,0219 \text{ г/мл.}$$

Пример 8.3 Чему равна молярная концентрация 98% раствора серной кислоты, плотность которого составляет 1,84г/мл?

Решение. Масса 1л (или 1000мл) раствора

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V = 1,84 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1840 \text{ г.}$$

Массу вещества найдем после преобразования формулы (8.1):

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C \cdot m_{\text{р-ра}}}{100 \%} = \frac{98\% \cdot 1840 \text{ г}}{100\%} = 1803,2 \text{ г.}$$

Тогда молярная концентрация

$$C_M = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} = \frac{1803,2 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 18,4 \text{ моль/л.}$$

Пример 8.4 В трех стаканах содержится по 100мл 0,1М раствора Na_2SO_4 с плотностью 1,012г/мл. К одному из них прибавили 60мл воды, ко второму – 10г сухого Na_2SO_4 , а из третьего выпарили 20г воды. Как изменилась массовая доля в каждом случае?

Решение. Для определения массовой доли исходного раствора $\omega_{\text{исх}}$ необходимо вычислить массу раствора

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V = 1,012 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 101,2 \text{ г}$$

и массу вещества, считая объем 100мл = 0,1л:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C_M \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 1,42 \text{ г.}$$

Тогда массовая доля исходного раствора

$$\omega_{\text{исх}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{1,42 \text{ г}}{101,2 \text{ г}} = 0,014 \quad (\text{или } 1,4 \%).$$

Принимая во внимание, что масса полученного в первом стакане раствора увеличилась на массу прибавленной воды ($m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1 \text{ г/мл} \cdot 6 \text{ мл} = 60 \text{ г}$)

$$m_{\text{р-ра}1} = m_{\text{р-ра}} + m(\text{H}_2\text{O}) = 101,2 + 60 = 161,2 \text{ г,}$$

вычислим массовую долю ω_1

$$\omega_1 = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}1}} = \frac{1,42 \text{ г}}{161,2 \text{ г}} = 0,0088 \quad (\text{или } 0,88\%).$$

Значит, в первом стакане массовая доля уменьшилась в

$$\frac{\omega_{\text{исх}}}{\omega_1} = \frac{0,014}{0,0088} = 1,6 \text{ раз}$$

Во втором стакане после добавления 10г Na_2SO_4 масса раствора составляет

$$m_{\text{р-ра}2} = 101,2 + 10 = 111,2 \text{ г,}$$

а масса вещества

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2 = 1,42 + 10 = 11,42 \text{ г.}$$

Массовая доля во втором растворе

$$\omega_2 = \frac{11,42 \text{ г}}{111,2 \text{ г}} = 0,1027 \quad (\text{или } 10,27 \%).$$

Массовая доля во втором растворе возросла в

$$\frac{\omega_2}{\omega_{\text{исх}}} = \frac{0,1027}{0,014} = 7,3 \text{ раз.}$$

Масса раствора в третьем стакане после выпаривания воды

$$m_{\text{р-ра3}} = 101,2 - 20 = 81,2 \text{ г.}$$

Массовая доля в третьем растворе

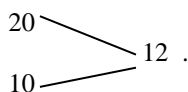
$$\omega_3 = \frac{1,42 \text{ г}}{81,2 \text{ г}} = 0,0175 \quad (\text{или } 1,75\%).$$

В третьем растворе массовая доля тоже увеличилась в

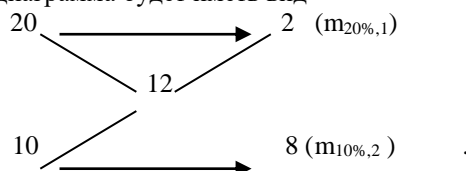
$$\frac{\omega_3}{\omega_{\text{исх}}} = \frac{0,0175}{0,014} = 1,2 \text{ раз.}$$

Пример 8.5 Какие массы каждого раствора с массовой концентрацией NaCl 10% и 20% нужно взять для приготовления 300г 12%-ного раствора?

Решение. Задачи такого типа проще решать по так называемому “правилу креста”. Для этого составляют диаграмму, в верхней части которой записывают концентрацию более концентрированного раствора, в нижней – концентрацию более разбавленного, а в середине – заданную концентрацию раствора, который нужно приготовить:



Далее от большей концентрации (в нашем примере 20%) отнимают значение концентрации того раствора, что надо приготовить (12%), и полученную величину ($20 - 12 = 8$) размещают в нижней части диаграммы по диагонали. В верхней части (по диагонали) записывают разность между значениями концентраций раствора, который необходимо приготовить, и более разбавленного раствора ($2 - 10 = 2$). Окончательно диаграмма будет иметь вид



Откуда вытекает, что для приготовления заданного раствора следует взять 2 части (по массе) 20% и 8 частей 10% раствора. Расчет выполняют по формуле

$$m_{20\% \text{ р-ра}} = \frac{m_{20\%,1} \cdot m_{\text{р-ра}}}{m_{20\%,1} + m_{10\%,2}} = \frac{2 \cdot 300}{2 + 8} = 60 \text{ г,}$$

$$m_{10\% \text{ р-ра}} = \frac{m_{10\%,2} \cdot m_{\text{р-ра}}}{m_{20\%,1} + m_{10\%,2}} = \frac{8 \cdot 300}{2 + 8} = 240 \text{ г.}$$

8.5 РАСТВОРИМОСТЬ

Способность вещества равномерно распределяться по всему объему растворителя называется растворимостью.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы.

- 1 *Хорошо растворимые вещества*, например, сахар, хлорид натрия, гидроксид натрия (твердые); этиловый спирт, ацетон (жидкие); хлороводород, аммиак (газы).
- 2 *Малорастворимые*: сульфат кальция, свинец (твердые вещества); диэтиловый эфир, бензол (жидкости); кислород, азот, метан (газы).
- 3 *Нерастворимые*: стекло, серебро, золото (твердые вещества); керосин, растительные масла (жидкости); гелий, неон, аргон (газы).

Количественной характеристикой способности веществ к растворению могут служить две величины: *коэффициент растворимости* γ , который чаще встречается в инженерных расчетах, и *растворимость* s , к которой обычно обращаются при вычислении задач аналитической химии.

Коэффициент растворимости γ - это величина, показывающая, сколько граммов вещества может максимально раствориться в 100г растворителя при данной температуре. Например, величина $\gamma^{18}_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 51,7$ означает, что при 18°C в 100г воды может максимально раствориться 51,7г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Если в такой раствор внести еще несколько кристалликов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, то они при данной температуре уже не растворятся, а будут представлять собой осадок. Однако между осадком и растворенным веществом, находящимся в растворе, устанавливается динамическое равновесие: одновременно осуществляется частичное растворение осадка и кристаллизация вещества из раствора, причем оба процесса протекают с одинаковыми скоростями.

*Раствор, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется и устанавливается динамическое равновесие между растворенным веществом и его осадком, называется **насыщенным**, а молярная концентрация насыщенного раствора – **растворимостью** s :*

$$s = C_{\text{M(насыщ)}} .$$

Растворимость s , как и молярная концентрация, имеет размерность моль/л. Ее используют для расчетов наряду с коэффициентом растворимости γ .

*Если раствор содержит меньше растворенного вещества, чем необходимо для насыщения, то такой раствор называется **ненасыщенным**.*

Понятия “насыщенные” и “ненасыщенные” растворы не следует отождествлять с понятиями “концентрированные” и “разбавленные”. Существует много малорастворимых веществ (CaCO_3 , CaSO_4), насыщенные растворы которых имеют низкую концентрацию.

Некоторые вещества могут образовывать так называемые **пересыщенные** растворы, в которых при определенной температуре содержится больше растворенного вещества, чем обусловлено границей растворимости. Тем не менее, в отличие от термодинамически устойчивых ненасыщенных и насыщенных растворов, пересыщенный раствор считается метастабильной (нестойкой) системой, поэтому избыточное количество вещества (относительно значения растворимости) мгновенно выпадает в осадок даже при незначительном внешнем вмешательстве, а раствор при этом превращается в насыщенный. Пересыщенные растворы получают с помощью специальных методов, например, при очень медленном и осторожном охлаждении насыщенных растворов.

На растворимость веществ влияют как внешние условия, так и соотношение между химической природой вещества и растворителя. Здесь действует закономерность, которую

подметил еще Д.И. Менделеев: подобное растворяется в подобном. Это означает, что вещества с неполярной ковалентной связью лучше растворяются в неполярных растворителях и, наоборот, вещества с полярной или ионной связью лучше растворяются в полярных растворителях. Так, кислород, в молекулах которого осуществляется неполярная ковалентная связь, хорошо растворяется в неполярном бензоле и плохо – в полярном растворителе – воде.

Растворимость газов зависит от давления, температуры и от природы самого газа, что выражается в возможности химического взаимодействия газа с растворителем. К примеру, при прочих равных условиях растворимость NH_3 многократно превышает растворимость N_2 , поскольку аммиак образует с водой гидраты ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$), а азот с водой не взаимодействует.

Зависимость растворимости газов от давления подчиняется **закону Генри**:

при постоянной температуре растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению

$$m = k \cdot p,$$

где m – масса газа, растворенного в 1л растворителя; p – давление газа (или его парциальное давление, если имеется смесь газов); k – коэффициент пропорциональности, характеризующий природу растворителя.

При постоянном давлении растворимость газов понижается с возрастанием температуры. Благодаря этому можно полностью избавиться от растворенных газов при кипячении растворов. Однако, известны случаи, когда не удается достичь удаления газов из растворов. Такие растворы, которые не разделяются на компоненты при температуре кипения, называются **азеотропами**.

Растворимость газов обычно выражается объемом (в л), который при данной температуре растворяется в 1л растворителя. Реже указывают массу газа, растворенного в 1л растворителя.

Растворимость жидкостей. При смешивании двух жидкостей может наблюдаться несколько случаев.

- 1 Жидкости растворяются друг в друге в любых массовых или объемных соотношениях. Примером таких бинарных систем являются системы: вода – этанол, вода – глицерин, бензол – гексан, ацетон – этанол и др.
- 2 Жидкости способны к ограниченному взаимному растворению при определенной температуре. Но при нагревании взаимная растворимость жидкостей увеличивается и по достижении *критической температуры растворения*. Ограниченная растворимость жидкостей переходит в неограниченную. Например, система анилин – вода при критической температуре 168°C становится гомогенной.
- 3 Жидкости практически не растворяются друг в друге, например, вода – бензол, вода – ртуть, вода – циклогексан и др. Для этого случая известно интересное явление: одновременная растворимость третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях, находящихся в контакте. Это явление лежит в основе концентрирования и очистки жидкостей методом экстракции, используемого для разделения продуктов радиационного распада элементов, при добывании металлов из руд, выделении органических соединений из растительного сырья и т.д.

Растворимость твердых веществ в одном и том же растворителе может изменяться в широких пределах. В большинстве случаев при повышении температуры растворимость твердых тел увеличивается, однако для некоторых соединений она, наоборот, может

уменьшаться в том случае, если растворение протекает экзотермически. Это характерно, например, для гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Иногда изменение растворимости твердого вещества обусловлено изменением состава твердой фазы. Так, растворимость кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ увеличивается при нагревании до температуры $32,4^\circ\text{C}$, при которой происходит обезвоживание кристаллогидрата, а растворимость образовавшейся безводной соли Na_2SO_4 уменьшается при повышении температуры.

Данные по растворимости индивидуальных твердых веществ при разных температурах приводятся в специальной справочной литературе.

Пример 8.6 Коэффициент растворимости CuSO_4 при 25°C равен 25г. Сколько граммов соли содержится в 200г насыщенного раствора?

Решение. Масса насыщенного раствора складывается из массы соли и массы воды. Коэффициент растворимости CuSO_4 показывает, что 25г соли растворяется в 100г воды, т.е. всего насыщенного раствора имеется 125г. А дальше составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 125\text{г раствора содержит } 25\text{г } \text{CuSO}_4, \\ 200\text{г} \text{-----} X. \end{array}$$

Откуда масса CuSO_4 в 200г насыщенного раствора

$$X = \frac{200 \cdot 25}{125} = 40\text{г}.$$

Пример 8.7 При температуре 80° в 500г воды можно максимально растворить 325г NH_4Cl . Определить коэффициент растворимости $\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{80^\circ}$.

Решение. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в } 500\text{г } \text{H}_2\text{O} \text{ растворяется } 325\text{г } \text{NH}_4\text{Cl}, \\ \text{в } 100\text{г} \text{-----} X. \end{array}$$

$$X = \gamma_{\text{NHCl}}^{80^\circ} = \frac{100 \cdot 325}{500} = 65\text{г}.$$

Пример 8.8 Коэффициенты растворимости нитрата калия при 80°C и 0°C равны соответственно 110г и 12г. Сколько граммов KNO_3 выпадет в осадок, если 610г насыщенного раствора охладить от 80°C до 0°C ?

Решение. Рассчитаем, сколько воды содержится в 610г насыщенного при 80°C раствора, исходя из пропорции:

$$\begin{array}{l} (110 + 100)\text{г раствора содержит } 100\text{г } \text{H}_2\text{O} \\ 610\text{г} \text{-----} X. \end{array}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{80^\circ} = X = \frac{610 \cdot 100}{210} = 290,5\text{г}.$$

Тогда масса соли в этом растворе

$$m_{\text{KNO}_3}^{80^\circ} = 610 - 290,5 = 319,5\text{г}.$$

После охлаждения насыщенного раствора масса воды не изменяется, но поскольку коэффициент растворимости уменьшается, то одна и та же масса воды может растворить уже меньшее количество соли при 0°C :

$$\begin{array}{l} 100\text{г } \text{H}_2\text{O} \text{ растворяет } 13\text{г } \text{KNO}_3 \\ 290,5\text{г} \text{-----} X. \end{array}$$

$$m_{\text{KNO}_3}^{0^\circ} = X = \frac{290,5 \cdot 13}{100} = 37,8\text{г}.$$

Итак, масса осадка равна разности масс соли, содержащейся в насыщенном растворе при 80°C и 0°C :

$$m_{\text{ос}} = m_{\text{KNO}_3}^{80^\circ} - m_{\text{KNO}_3}^{0^\circ} = 319,5 - 37,8 = 281,7 \text{ г.}$$

Пример 8.9 Сколько граммов NaCl выпадает в осадок из 500г насыщенного при 80°C раствора после его охлаждения до 0°C, если коэффициенты растворимости составляют $\gamma_{\text{NaCl}}^{80^\circ} = 38$, $\gamma_{\text{NaCl}}^{0^\circ} = 35,8$?

Решение. Эта задача аналогична предыдущей, но для ее решения воспользуемся другим подходом. Разность между коэффициентами растворимости при указанных температурах равна

$$\Delta\gamma = 38 - 35,8 = 2,2 \text{ г.}$$

Такой была бы масса осадка при массе растворителя (воды), равной 100г. В этом случае масса насыщенного при 80°C раствора составляла бы $38 + 100 = 138$ г. Следовательно, при охлаждении от 80°C до 0°C из 138г раствора выпадает 2,2г осадка, а из 500г насыщенного раствора – X г осадка.

$$X = \frac{500 \cdot 2,2}{138} = 7,97 \text{ г.}$$

8.6 КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Общими, или коллигативными называются такие свойства растворов, которые зависят лишь от их концентрации и природы растворителя, но не зависят от природы растворенных веществ.

Коллигативные свойства могут в полной мере проявляться только в идеальных растворах.

Идеальным называется раствор, в котором не происходит химической реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между всеми молекулами одинаковы.

Образование идеальных растворов не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H = 0$) и каждый компонент ведет себя независимо от других компонентов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы неэлектролитов.

К коллигативным свойствам относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов, а также осмотическое давление.

8.6.1 ЗАКОНЫ РАУЛЯ

Нелетучее растворенное вещество препятствует испарению молекул растворителя. Поэтому при постоянной температуре давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества меньше, чем над чистым растворителем. Кривая давления насыщенного пара растворителя над раствором расположена ниже, чем кривая давления пара над чистым растворителем (рис.8.1). Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором тем заметнее, чем выше концентрация раствора.

Зависимость понижения давления насыщенного пара растворителя от концентрации растворов выражается **первым (тонометричным) законом Рауля**:

понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле нелетучего растворенного вещества

$$P_A^0 - P_A = \Delta P_A = P_A^0 \chi_B, \quad (8.10)$$

где P_A^0 и P_A – давление насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором; ΔP_A – понижение (или депрессия) давления насыщенного пара растворителя; χ_B – мольная доля растворенного вещества, $\chi_B = \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$. Учитывая это, уравнение (8.10) можно переписать в виде

$$P_A^0 - P_A = P_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B}, \quad \text{или} \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B}, \quad (8.11)$$

откуда видно, что относительное понижение давления пара растворителя $(P_A^0 - P_A)/P_A^0$ равно мольной доле растворенного вещества.

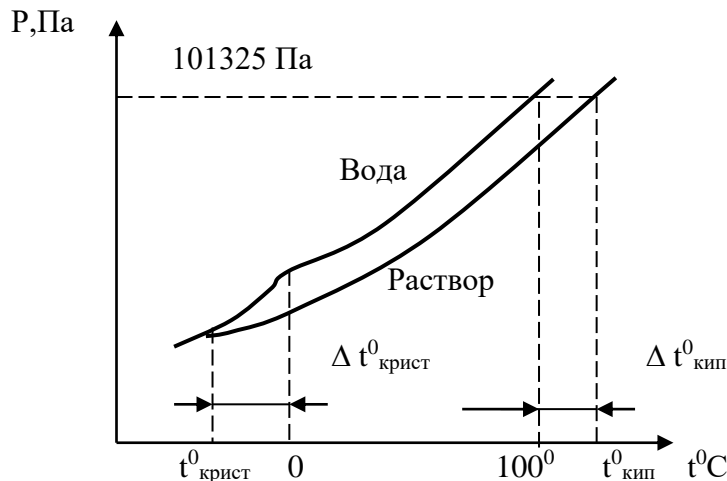


Рисунок 8.1 – Кривые давления пара чистой воды и раствора

Для очень разбавленных растворов, когда $\nu_B \ll \nu_A$, уравнение (8.11) упрощается

$$\text{если } C_B \rightarrow 0, \quad \Delta P_A = P_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A}. \quad (8.12)$$

Из этих уравнений вытекает, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества, а обуславливается лишь его концентрацией.

Учитывая то, что $\nu_B = m/M_B$, уравнение (8.12) можно преобразовать

$$\Delta P_A = P_A^0 \frac{m/M_B}{\nu_A}$$

и найти молярную массу растворенного вещества

$$M_B = \frac{P_A^0 \cdot m}{\Delta P_A \cdot \nu_A}. \quad (8.13)$$

Давление насыщенного пара растворителя над раствором влияет на температуру кипения и температуру замерзания (кристаллизации) раствора. Повышение температуры кипения обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (это обязательное условие кипения жидкостей)

при температуре, более высокой, чем температура кипения чистого растворителя. А понижение температуры замерзания (кристаллизации) объясняется более низким давлением насыщенного пара растворителя над раствором, чем над чистым растворителем.

Итак, уменьшение давления вызывает повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора сравнительно с соответствующими температурами для чистого растворителя (рис.8.1). Эта зависимость устанавливается **вторым законом Рауля**:

повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m, \quad (8.14)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m, \quad (8.15)$$

где C_m – молярная концентрация, показывающая количество растворенного вещества в 1000г растворителя; K_E и K_K – соответственно эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, которые определяются природой растворителя и не зависят от состава и концентрации растворенного вещества. Физическое содержание этих постоянных вытекает из уравнений (8.14) и (8.15) при условии, когда $C_m = 1$ моль/1000г. Тогда K_E и K_K численно равны соответственно повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания одномолярных растворов сравнительно с температурой кипения и температурой замерзания чистого растворителя. K_E и K_K измеряют в градусах, их значения для разных растворителей приводятся в справочниках.

В уравнения (8.14) и (8.15) можно подставить выражение молярной концентрации:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}; \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}. \quad (8.16)$$

Пользуясь уравнениями (8.16), определяют молярную массу растворенного вещества по данным относительно повышения температуры кипения или понижения температуры замерзания:

$$M = \frac{K_E \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}}; \quad M = \frac{K_K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}}. \quad (8.17)$$

Определение молярных масс веществ по повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания растворов называется соответственно **эбуллиоскопией и криоскопией**. Эти методы используются для установления состава соединений, определения степени диссоциации электролитов, изучения процессов полимеризации в растворах. Способность растворов замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель, применяется для приготовления различных охлаждающих смесей и растворов с низкой температурой замерзания (антифризов – для цилиндров двигателей при их эксплуатации в зимний период). Например, 66,7% водный раствор этиленгликоля замерзает лишь при температуре -75°C .

Пример 8.10 В 0,9л воды растворено 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Рассчитать изменение давления насыщенного пара растворителя над раствором, а также температуры кипения и замерзания этого раствора.

Решение. Масса 0,9л (или 900мл) воды равна 900 г, учитывая, что плотность воды 1г/мл. Молярная масса глюкозы $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{г/моль}$.

Для вычисления понижения давления насыщенного пара растворителя (т.е. воды – в нашем примере) над раствором воспользуемся уравнением (8.11)

$$\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \frac{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}.$$

Давление насыщенного пара воды при температуре кипения $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 101325 \text{ Па}$, тогда

$$\begin{aligned} \Delta P &= 101325 \text{ Па} \frac{54 \text{ г} / 180 \text{ г/моль}}{90 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} + 54 \text{ г} / 180 \text{ г/моль}} = \\ &= 101325 \text{ Па} \frac{0,3 \text{ моль}}{50 \text{ моль} + 0,3 \text{ моль}} = 604 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы для воды равны:

$$K_E = 0,52^\circ, \quad K_K = 1,86^\circ.$$

В соответствии со вторым законом Рауля повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot 1000}{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,52 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,17^\circ,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,62^\circ.$$

При атмосферном давлении температуры кипения и замерзания воды соответственно равны $373,15 \text{ К}$ (100°C) и $273,15 \text{ К}$ (0°C), поэтому:

$$\begin{aligned} T_{\text{кип}} &= T_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta T_{\text{кип}} = 373,15 + 0,17 = 373,32 \text{ К}, \\ T_{\text{зам}} &= T_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta T_{\text{зам}} = 273,15 - 0,62 = 272,53 \text{ К}. \end{aligned}$$

По шкале Цельсия это составляет:

$$\begin{aligned} t_{\text{кип}} &= 100 + 0,17 = 100,17^\circ \text{C}, \\ t_{\text{зам}} &= 0 - 0,62 = -0,62^\circ \text{C}. \end{aligned}$$

Пример 8.11 Определить давление насыщенного пара растворителя над раствором, который получен при растворении 12 г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в 180 г воды, при 100°C .

Решение. Молярные массы: $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60 \text{ г/моль}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

Количество вещества карбамида и воды:

$$v(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = \frac{m}{M} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180}{18} = 10 \text{ моль}.$$

В соответствии с тонометрическим законом Рауля

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 N_2,$$

откуда

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 N_2 = P_1^0 \left(1 - \frac{v_1}{v_1 + v_2} \right).$$

Подставим соответствующие данные

$$P_1 = 101,325 \left(1 - \frac{0,2}{10 + 0,2} \right) = 99,338 \text{ кПа}.$$

Пример 8.12 Вычислить молярную массу неэлектролита, если давление насыщенного пара растворителя над его 8% раствором в этиловом спирте при 20°C составляет 7,02кПа, а давление пара над чистым растворителем при той же температуре – 7,22кПа.

Решение. В каждом 100г 8% раствора содержится 8г неэлектролита и 92г этилового спирта. Молярная масса этилового спирта $M(C_2H_5OH) = 46\text{г/моль}$, а молярную массу неэлектролита обозначим $M_{\text{неэл}}$. Тогда мольная доля неэлектролита

$$N_{\text{неэл}} = \frac{v_{\text{неэл}}}{v(C_2H_5OH) + v_{\text{неэл}}} = \frac{8/M_{\text{неэл}}}{92/46 + 8/M_{\text{неэл}}}.$$

Воспользуемся уравнением (9.11)

$$\frac{P^0_{C_2H_5OH} - P_{C_2H_5OH}}{P^0_{C_2H_5OH}} = N_{\text{неэл}}.$$

Подставив соответствующие значения и решив полученное уравнение относительно $M_{\text{неэл}}$, вычислим молярную массу неэлектролита:

$$\frac{7,22-7,02}{7,22} = \frac{8/M_{\text{неэл}}}{2 + 8/M_{\text{неэл}}},$$

$$M_{\text{неэл}} = 140\text{г/моль}.$$

Пример 8.13 Какую массу глицерина $C_3H_8O_3$ необходимо растворить в 100г воды, чтобы полученный раствор закипел при 101°C?

Решение. $M(C_3H_8O_3) = 92\text{г/моль}$;

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. раствора}} - T_{\text{кип. H}_2\text{O}} = 101 - 100 = 1^\circ.$$

Из второго закона Рауля

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

имеем

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}} \cdot M \cdot m_{\text{р-ля}}}{K_E \cdot 1000} = \frac{1 \cdot 92 \cdot 100}{0,52 \cdot 1000} = 17,7\text{г}$$

8.6.2 ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА

Самопроизвольный переход молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора разной концентрации, называется осмосом.

Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (перегородку), которая пропускает только молекулы растворителя и задерживает молекулы растворенного вещества. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор (или из менее концентрированного раствора в более концентрированный), поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба в трубке (рис. 8.2).

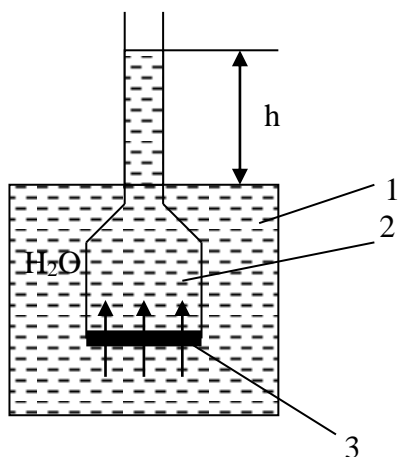


Рисунок 2 – Схема осмометра - прибора для определения осмотического давления:
1 – вода; 2 – раствор;
3 – полупроницаемая мембрана

Количественно осмос характеризуется **осмотическим давлением**, равным силе, которая приходится на единицу площади поверхности и вынуждает молекулы растворителя проходить через полупроницаемую мембрану. Иначе говоря, осмотическое давление равно давлению столба раствора в осмометре высотой h (рис. 8.2).

Осмос – процесс динамический, поскольку проникновение молекул растворителя через мембрану происходит в обоих направлениях. Динамическое равновесие устанавливается лишь тогда, когда осмотическое давление π уравнивается внешним давлением p .

Закон осмотического давления сформулирован Вант-Гоффом:

осмотическое давление раствора численно равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы при той же температуре пребывало в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора.

Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа:

$$\pi V = \nu RT, \text{ или } \pi = \frac{\nu}{V} RT,$$

откуда

$$\pi = C_M RT, \quad (8.18)$$

где π – осмотическое давление ($\text{Па} = \text{Дж}/\text{м}^3$), C_M – молярная концентрация раствора, $C_M = \nu/V = m/M \cdot V$. По величине осмотического давления легко вычислить молярную массу вещества:

$$M = \frac{m RT}{\pi V}. \quad (8.19)$$

Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического, т.е. $p > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше, и растворитель начнет переходить в разбавленный раствор (или в чистый растворитель). Этот процесс называется **обратным осмосом**. Он используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды.

Осмоз играет важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **изотоническими**. Если осмотическое давление выше, чем внутриклеточное, оно называется **гипертоническим**, а если ниже – **гипотоническим**. Например, среднее осмотическое давление крови при 36⁰С равно 780 кПа.

Пример 8.14 Определить осмотическое давление при 7⁰С для раствора, в 200мл которого содержится 11,4г сахара C₁₂H₂₂O₁₁.

Решение. Молярная масса сахара M(C₁₂H₂₂O₁₁) = 342г/моль, объем раствора 200мл = 0,2л. Молярная концентрация

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{11,4}{342 \cdot 0,2} = 0,17 \text{ моль/л.}$$

Выразив температуру по шкале Кельвина (T = 7 + 273 = 280), найдем осмотическое давление

$$\pi = C_M RT = 0,17 \cdot 8,314 \cdot 280 = 388 \text{ кПа.}$$

Пример 8.15 Определить молекулярную массу анилина, если его раствор с концентрацией 1% и плотностью 1г/мл при 0⁰С имеет осмотическое давление 244кПа.

Решение. Поскольку плотность раствора 1г/мл, то его объем, который занимает раствор массой 100г, равен V = m/ρ = 100мл = 0,1л. По формуле (8.19) рассчитаем молярную массу анилина

$$M = \frac{m R T}{\pi \cdot V} = \frac{1 (8,314 (273)}{244 \cdot 0,1} = 93 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса численно равна молярной массе, поэтому M_r (анилина) = 93.

8.7 ВЫВОДЫ

Дисперсные системы, в которых измельченные частицы одного вещества (дисперсной фазы) равномерно распределены по другому веществу (дисперсионная среда) могут классифицироваться по агрегатному состоянию или по размерам частиц. Если частицы раздроблены до молекулярного уровня, то образуются истинные растворы, которые могут быть твердыми, жидкими и газообразными, а по относительному содержанию растворенного вещества – ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. В жидких растворах растворителем может служить вода, органические или неорганические жидкости. В природе, технике и повседневной практической деятельности чаще всего встречаются водные растворы.

Образование растворов – это многостадийный самопроизвольный процесс, который описывается с помощью термодинамических функций.

Количественной характеристикой растворов является концентрация, которую принято выражать несколькими способами: массовая и мольная доли, молярность, моляльность, нормальность, титр.

Растворы обладают определенными общими (коллигативными) свойствами, которые зависят от количества растворенного вещества, природы растворителя и температуры. Из них наиболее важны: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов (законы Рауля), а также осмотическое давление (закон Вант-Гоффа).

ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 8 «ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	<p>К газообразным дисперсным системам относится туман, который представляет собой распределение мельчайших частиц:</p> <p>а) твердой дисперсной фазы в газообразной дисперсионной среде;</p> <p>б) жидкой дисперсной фазы в газообразной дисперсионной среде;</p> <p>в) газообразной дисперсной фазы в твердой дисперсионной среде;</p> <p>г) жидкой дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
2	<p>Суспензиями называются такие дисперсные системы, у которых:</p> <p>а) частицы газообразной дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде;</p> <p>б) частицы газообразной дисперсной фазы распределены в газообразной дисперсионной среде;</p> <p>в) частицы жидкой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде, не растворяющей дисперсную фазу;</p> <p>г) частицы твердой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
3	<p>Эмульсиями называются такие дисперсные системы, у которых:</p> <p>а) частицы газообразной дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде;</p> <p>б) частицы газообразной дисперсной фазы распределены в газообразной дисперсионной среде;</p> <p>в) частицы жидкой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде, не растворяющей дисперсную фазу;</p> <p>г) частицы твердой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
4	<p>На какие группы разделяются растворы по агрегатному состоянию:</p> <p>а) грубодисперсные, среднедисперсные, тонкодисперсные;</p> <p>б) насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные;</p> <p>в) разбавленные и концентрированные;</p> <p>г) газообразные, жидкие, твердые?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+

5	<p>Что называется истинным раствором, или просто раствором:</p> <p>а) гомогенная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия;</p> <p>б) система, в которой жидкая дисперсная фаза равномерно распределена в жидкой дисперсной среде;</p> <p>в) система, в которой частицы газа размером более 10^{-6} м равномерно распределены в жидкости;</p> <p>г) система, в которой твердые частицы размером 10^{-6} м равномерно распределены в газе?</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
6	<p>В истинных растворах размер растворенных частиц колеблется в пределах (м):</p> <p>а) $10^{-9} - 10^{-10}$; б) $10^{-1} - 10^{-2}$;</p> <p>в) $10^{-6} - 10^{-7}$; г) $10^{-7} - 10^{-9}$</p>	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
7	<p>Каким методом в лабораторных условиях можно отделить растворитель от растворенного вещества в истинном растворе:</p> <p>а) фильтрованием; б) перегонкой;</p> <p>в) отстаиванием; г) перемешиванием?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
8	<p>Растворение веществ в воде включает процесс гидратации – химического взаимодействия частиц вещества с полярными молекулами воды, в результате которого образуются нестойкие химические соединения – гидраты. Как при этом изменяется энтальпия:</p> <p>а) возрастает; б) понижается;</p> <p>в) сначала увеличивается, потом уменьшается;</p> <p>г) не изменяется?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
9	<p>Как изменяются термодинамические функции при растворении газов в воде:</p> <p>а) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; $\Delta G > 0$; б) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G = 0$;</p> <p>в) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G > 0$; г) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G < 0$?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
10	<p>Как изменяются термодинамические функции в процессе растворения кристаллических веществ в воде?</p> <p>а) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G = 0$; б) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$; $\Delta G = 0$;</p> <p>в) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; $\Delta G < 0$; г) $\Delta H = 0$; $\Delta S = 0$; $\Delta G = 0$.</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
11	<p>Процентная концентрация вещества в некотором растворе равна 0,12%. Какова массовая доля вещества в этом растворе?</p>	1) 0,12	
		2) 0,012	
		3) 0,0012	+
		4) 0,00012	
12	<p>Какой раствор называется сантиформальным:</p> <p>а) в 1л которого содержится 0,01моль вещества;</p> <p>б) в 1л которого содержится 0,01моль эквивалентов вещества;</p> <p>в) объем которого равен 1см^3 ;</p> <p>а) в 1см^3 которого содержится 0,01моль вещества?</p>	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
13	<p>Для нейтрализации 20мл 0,1Н раствора NaOH потребовалось 10мл раствора H_2SO_4. Чему равна нормальная (эквивалентная) концентрация кислоты</p>	1) 0,1Н	
		2) 0,2Н	+
		3) 0,01Н	
		4) 0,5Н	

14	Какова массовая доля вещества в растворе, полученном при растворении 5г NaCl в 45г воды?	1) 5 %	
		2) 0,05	
		3) 0,10	+
		4) 0,01	
15	Чему равна молярная концентрация (молярность) раствора, полученного при растворении 20г NaOH (M = 40г/моль) в 500г H ₂ O: а) 1моль/1000г H ₂ O; б) 0,5моль/1000г H ₂ O; в) 0,1моль/1000г H ₂ O; г) 0,2моль/1000г H ₂ O?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
16	В 500мл раствора содержится 49г H ₂ SO ₄ (M=98г/моль). Каковы молярная и нормальная концентрации этого раствора: а) 0,1М и 0,1н; б) 2М и 1н; в) 0,1М и 0,2н; г) 1М и 2н?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
17	В 162г H ₂ O (M = 18г/моль) растворили 56г KOH (M = 56г/моль). Чему равна мольная доля вещества в этом растворе?	1) 56/(56+162)	
		2) 1	
		3) 1/9	
		4) 1/10	+
18	После растворения 25г кристаллогидрата CuSO ₄ ·5H ₂ O (M=250г/моль) масса полученного раствора составила 1000г. Какова массовая доля вещества CuSO ₄ (M=160г/моль) в этом растворе?	1) 0,016	+
		2) 0,16	
		3) 0,025	
		4) 0,25	
19	В каком растворе устанавливается динамическое равновесие между растворенным веществом и осадком этого вещества: а) в концентрированном; б) в насыщенном; в) в пересыщенном; г) в ненасыщенном?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
20	Сколько воды нужно прилить к 200г 30% раствора, чтобы концентрация понизилась до 6%?	1) 1000 г	
		2) 300 г	
		3) 500 г	
		4) 800 г	+
21	На растворимость CO ₂ в воде не влияет: а) давление; б) температура; в) скорость пропускания газа через воду; г) химическое взаимодействие CO ₂ с водой	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
22	Раствор KCl оставили в химическом стакане. Через несколько недель в стакане образовался осадок. Раствор над осадком является: а) разбавленным; б) насыщенным; в) пересыщенным; г) ненасыщенным	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	

23	<p>По кривой растворимости некоторого вещества X определите, при какой температуре станет насыщенным раствор, приготовленный при 100°C растворением 50г вещества X в 100г воды, если этот раствор подвергнуть постепенному охлаждению</p> <p>Растворимость вещества X, г/1 л H_2O</p>	<p>1) 30°C</p> <p>2) 50°C</p> <p>3) 60°C</p> <p>4) 70°C</p>	<p></p> <p></p> <p></p> <p>+</p>
24	<p>Как называются свойства растворов, зависящие только от количества растворенного вещества и природы растворителя:</p> <p>а) идеальные; б) нормальные;</p> <p>в) коллигативные; г) физические?</p>	<p>1) а</p> <p>2) б</p> <p>3) в</p> <p>4) г</p>	<p></p> <p></p> <p>+</p> <p></p>
25	<p>Какое высказывание является неверным:</p> <p>а) морская вода кипит при более высокой температуре, чем чистая вода;</p> <p>б) морская вода замерзает при более низкой температуре, чем чистая вода;</p> <p>в) температура кипения морской воды повышается по мере ее испарения;</p> <p>г) плотность морской воды равна плотности чистой воды?</p>	<p>1) а</p> <p>2) б</p> <p>3) в</p> <p>4) г</p>	<p></p> <p></p> <p></p> <p>+</p>
26	<p>Что обозначает разность $(P^0_A - P)$ в математическом выражении I (тонометрического) закона Рауля:</p> <p>а) абсолютное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;</p> <p>б) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;</p> <p>в) давление насыщенного пара растворителя над раствором;</p> <p>г) давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором?</p>	<p>1) а</p> <p>2) б</p> <p>3) в</p> <p>4) г</p>	<p>+</p> <p></p> <p></p> <p></p>
27	<p>В соответствии с I законом Рауля понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только его концентрацией. Какой способ выражения концентрации используется в I законе Рауля: а) молярность; б) мольная доля;</p> <p>в) массовая доля; г) моляльность?</p>	<p>1) а</p> <p>2) б</p> <p>3) в</p> <p>4) г</p>	<p></p> <p>+</p> <p></p> <p></p>

28	По II закону Рауля понижение температуры кристаллизации или повышение температуры кипения раствора не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только его концентрацией. Какой способ выражения концентрации используется во II законе Рауля: а) молярность; б) мольная доля; в) массовая доля; г) моляльность?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
29	Какое явление называется осмосом: а) перемешивание растворов разной концентрации; б) диффузия молекул растворенного вещества; в) самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор; г) самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану из более концентрированного раствора в менее концентрированный?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
30	В соответствии с законом Вант-Гоффа осмотическое давление равно такому давлению, которое производило бы данное вещество, если бы находилось в газообразном состоянии и при той же температуре занимало тот же объем. Поэтому математическое выражение закона Вант-Гоффа показывает зависимость осмотического давления от температуры и концентрации. Какой способ выражения концентрации используется в законе Вант-Гоффа: а) молярность; б) мольная доля; в) массовая доля; г) моляльность?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	