


# **Термодинамика растворов неэлектролитов**



Повсеместность растворов объясняется тем, что процесс растворения самопроизволен, т.е. сопровождается убылью энергии Гиббса.

Поэтому найти чистые вещества в естественных условиях или приготовить их в лаборатории чрезвычайно трудно.

**Раствор** - фаза переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

**Растворы бывают:**

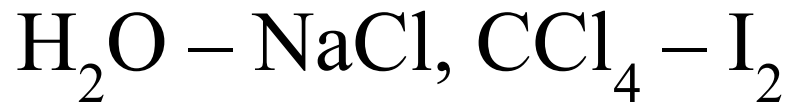
газообразные (газовые смеси) - воздух,

твердые – сплавы,

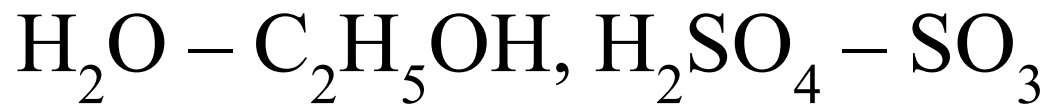
жидкие

Морская вода - наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде.

жидкость – твердое вещество




жидкость – жидкость



жидкость – газ





Основными характеристиками раствора являются его состав и химические потенциалы компонентов раствора.

Состав растворов обычно выражают в *мольных долях, весовых процентах*, в молях растворенного вещества на литр раствора (*молярность*) или на килограмм растворителя (*моляльность*).

# Формулы для расчета различных концентраций

<p>Массовая доля <i>i</i>-го компонента <math>\omega_i</math></p>	<p>отношение массы <i>i</i>-го компонента <math>g_i</math> к общей массе системы</p>	<p><math>\omega_i = g_i / \Sigma g_i</math> ; <math>\omega_{\%} = \omega \cdot 100</math></p>
<p>Мольная доля <i>i</i>-го компонента <math>X_i</math></p>	<p>отношение числа молей <i>i</i>-го компонента <math>n_i</math> к общему числу молей всех компонентов системы</p>	<p><math>X_i = n_i / \Sigma n_i</math> ; <math>X_{\%} = X \cdot 100</math></p>
<p>Молярность <math>c</math></p>	<p>число молей растворенного вещества в 1 л <i>раствора</i></p>	<p><math>c_i = n_i / V_{(p-ра)}</math> , МОЛЬ/Л</p>
<p>Моляльность <math>m</math></p>	<p>число молей растворенного вещества в 1 кг <i>растворителя</i></p>	<p><math>m_i = n_i / g_{(p-ля)}</math> , МОЛЬ/КГ</p>

# Формулы пересчета составов для двухкомпонентных систем

$c = \frac{1000 \cdot \rho m}{1000 + mM}$	$c = \frac{10 \cdot \omega_{\%} \rho}{M}$
$m = \frac{1000 \cdot c}{1000 \cdot \rho - cM}$	$m = \frac{1000 \cdot \omega_{\%}}{M(100 - \omega_{\%})}$
$X = \frac{1}{1 + \frac{(100 - \omega_{\%})}{\omega_{\%}} \frac{M}{M_{\text{р-ля}}}}$	$X = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_{\text{р-ля}}}}$

Здесь  $M_{\text{р-ля}}$  и  $M$  – молярные массы растворителя и растворенного вещества (г/моль);  $\rho$  – плотность раствора (г/см<sup>3</sup>). Для водных растворов (концентрация воды в воде)  $1000 / M_{\text{р-ля}} = 1000 / 18 = 55,51$  моль/л.

# Задачи

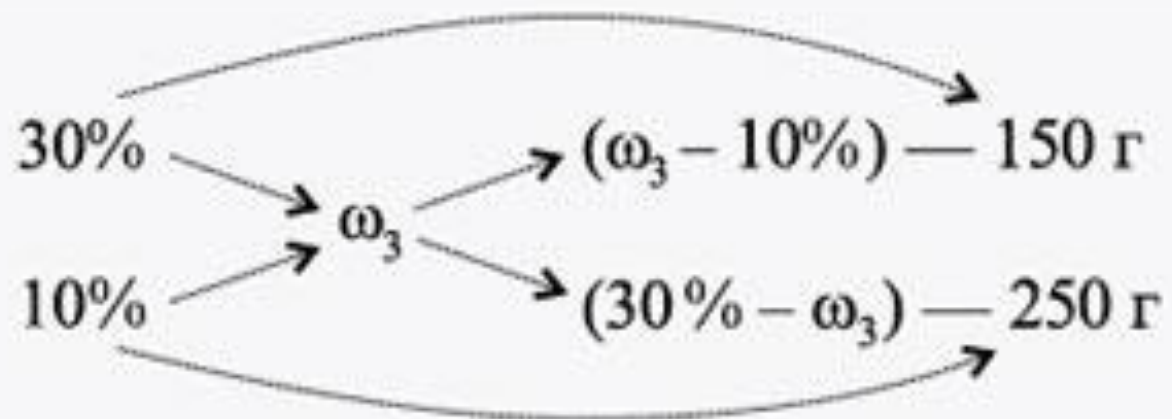
**Задача 1.** Плотность водного раствора, содержащего 10 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равна  $1102 \text{ кг/м}^3$ . Определить молярную и моляльную концентрацию соли и ее содержание в мольных процентах.

**Задача 2.** Сколько граммов железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и воды необходимо для приготовления 500 г раствора, в котором содержание безводной соли должно быть 7 масс. %?

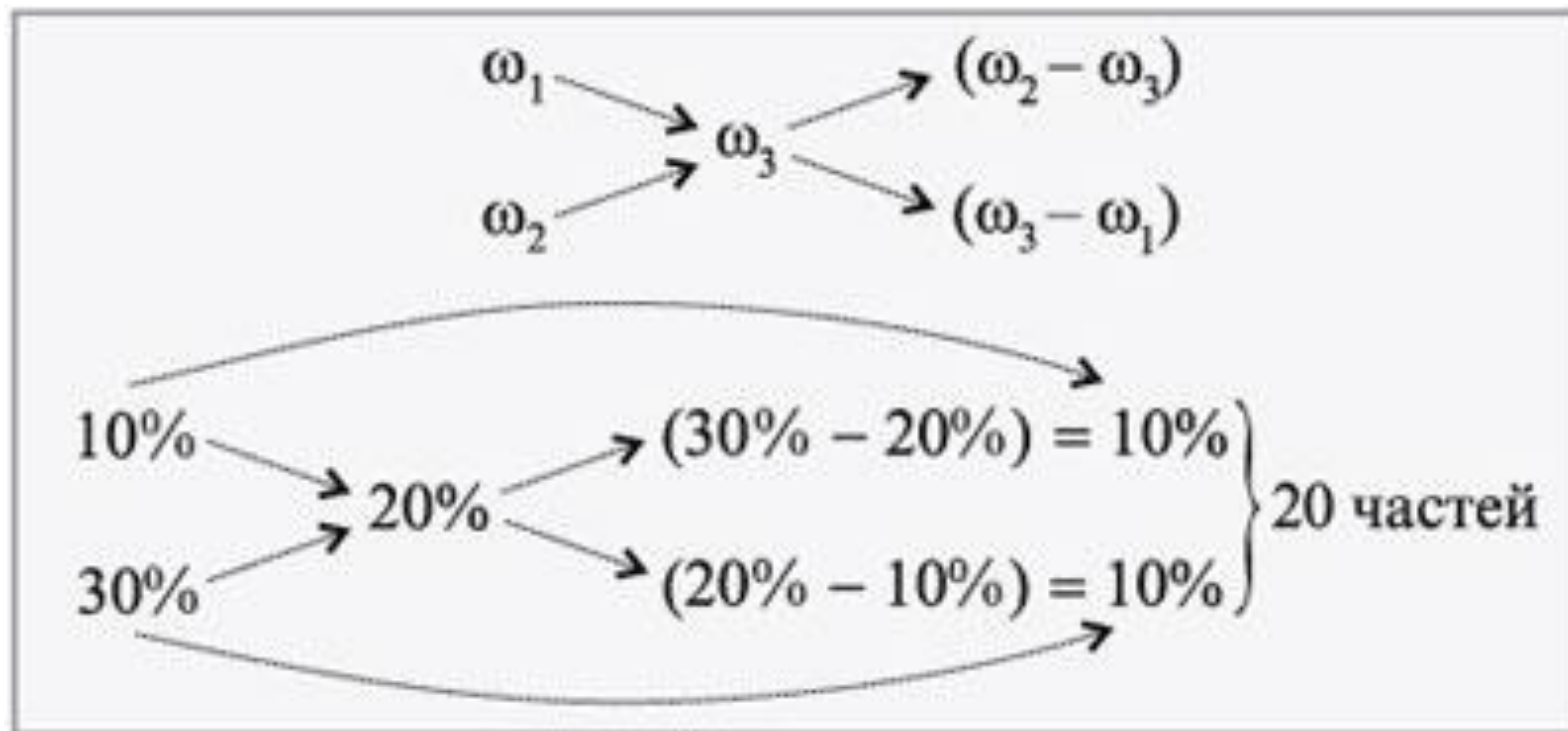


**Задача 3.** Содержание соли в первом водном растворе 20 масс. %, во втором – 10 масс. %. Плотность этих растворов  $1,148 \text{ г/см}^3$  и  $1,071 \text{ г/см}^3$  соответственно. Определить (в масс. %) содержание соли в растворе, полученном в результате смешивания 0,5 л первого раствора с 0,2 л второго раствора, и его плотность.

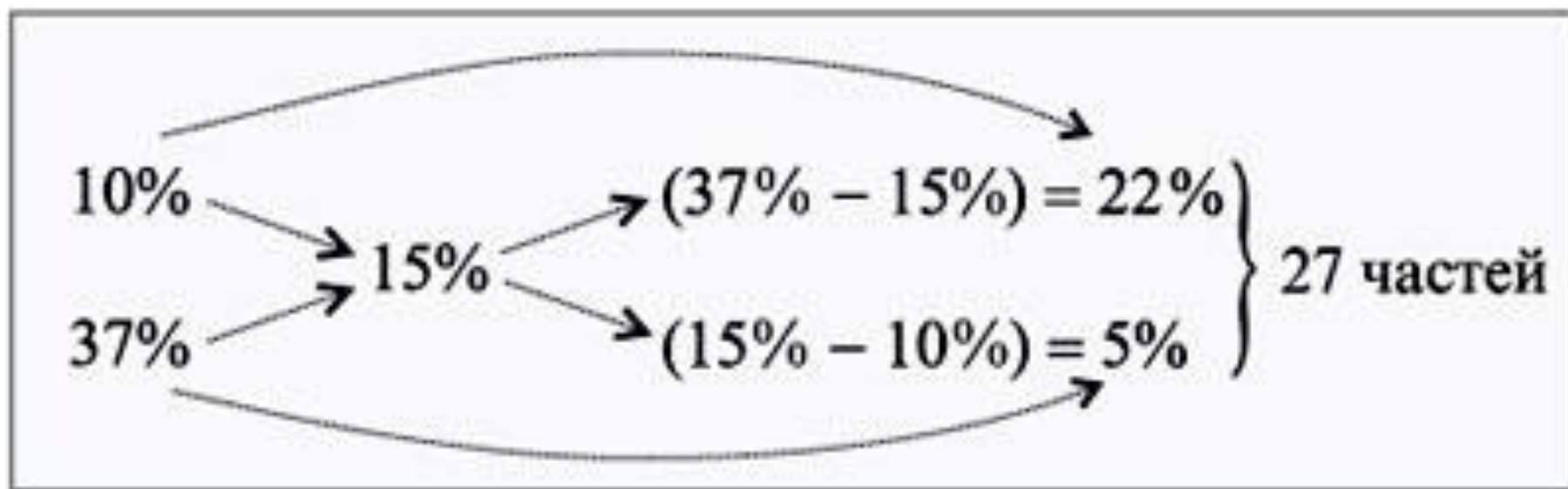
**Задача 4.** Определите концентрацию раствора, полученного при слиянии 150 г 30%-го и 250 г 10%-го растворов NaCl.



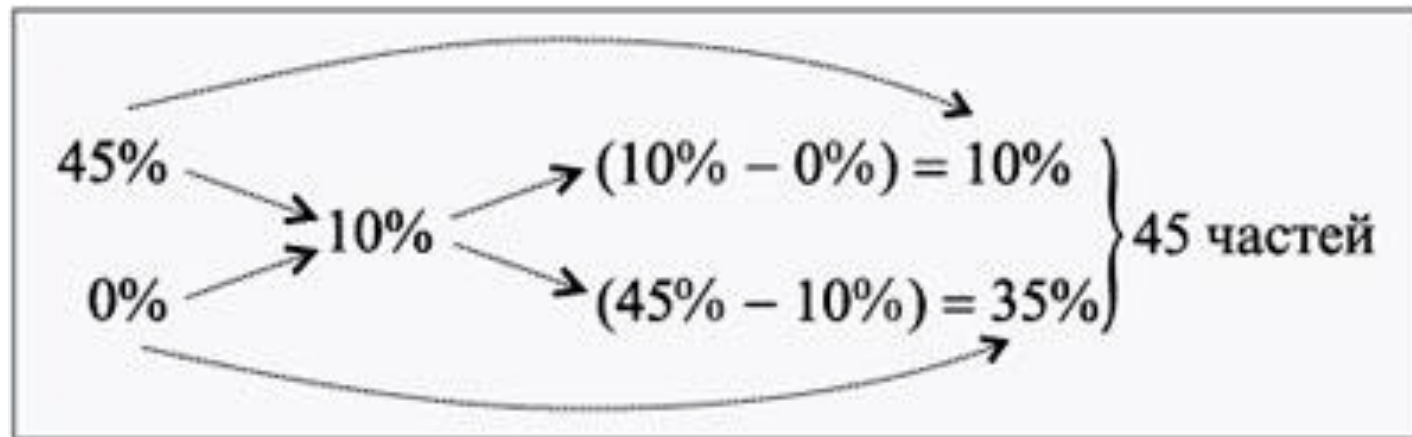
**Задача 5.** Определите, сколько нужно взять 10%-го раствора KBr и 30%-го раствора этой же соли для приготовления 500 г 20%-го раствора.



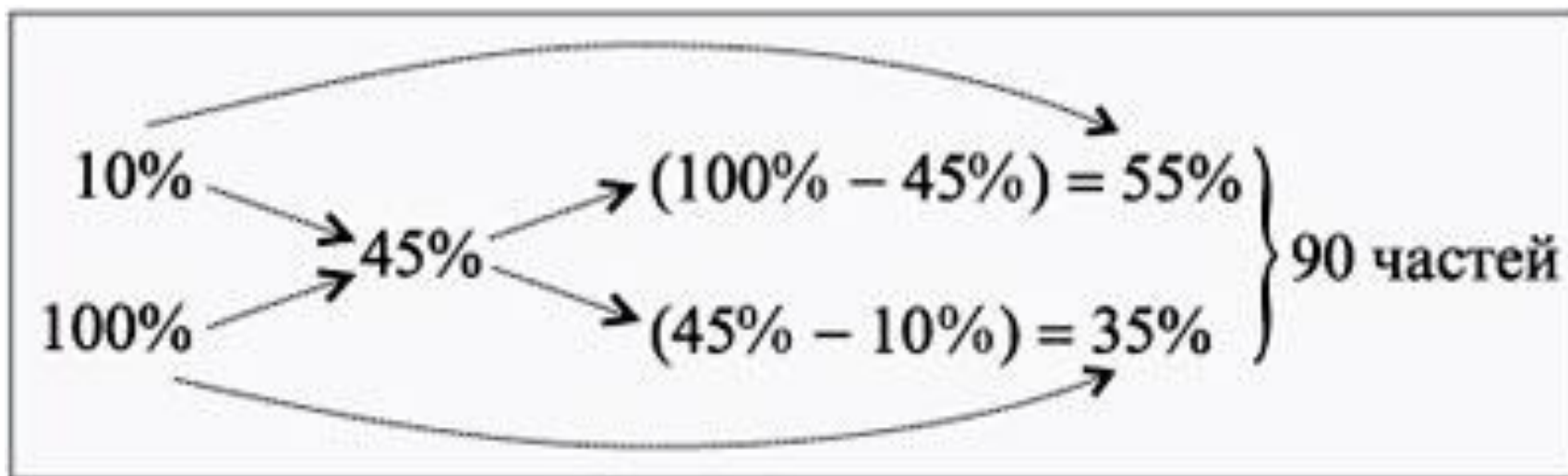
**Задача 6.** Определите массу раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10%-й концентрации и массу сухого кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , которые нужно взять для приготовления 540 г раствора 15%-й концентрации.



**Задача 7.** Сколько воды нужно добавить к 250 г раствора соли для понижения его концентрации с 45% до 10%?



**Задача 8.** Сколько сухой соли нужно добавить к 250 г раствора 10%-й концентрации для ее увеличения до 45%?



## На дом:

**Задача 1.** Сколько миллилитров одномолярного раствора можно приготовить, растворив в воде 11,2 г гидроксида калия?

**Задача 2.** Содержание азотной кислоты в растворе составляет 40 масс. %, плотность раствора равна  $1250 \text{ кг/м}^3$ . Сколько граммов азотной кислоты содержится в 400 мл этого раствора?

**Задача 3.** Определить, сколько массовых процентов аммиака будет содержаться в растворе, полученном при растворении 112 л газообразного аммиака (нормальные условия) в 315 г воды.

**Задача 4.** Сколько граммов 3 %-ного (масс.) раствора гидроксида калия надо прибавить к 20 г 9 %-ного (масс.) раствора, чтобы получить 5 %-ный (масс.) раствор гидроксида калия?

**Задача 5.** Определите, сколько нужно взять растворов соли 60%-й и 10%-й концентраций для приготовления 300 г раствора 25%-й концентрации.



# Идеальные и предельно-разбавленные растворы

Удобной системой сравнения свойств раствора является *идеальный раствор*. Под идеальным обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*:


*Давление пара растворителя  $p_i$  над раствором пропорционально мольной доле растворителя  $x_i$  в растворе*

$$p_i = p_i^s x_i$$

где  $p_i$  – давление насыщенного пара компонента над раствором,  $p_i^s$  – давление насыщенного пара над чистым компонентом (символ «s» означает «saturated» – насыщенный),  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе.

## Идеальный раствор обладает следующими свойствами:

□ между молекулами одного компонента раствора и молекулами разных компонентов действуют одинаковые силы межмолекулярного притяжения. Молекулы одного компонента практически не облегчают и не затрудняют переход в газовую фазу молекул другого компонента; т.е. нет предпочтения при взаимодействии между частицами растворенного вещества и растворителя.



□ смешивание двух компонентов раствора не сопровождается изменением энтальпии;

□ Объем смеси двух компонентов (раствора) в точности равен сумме их объемов до смешивания.

Ни один реальный раствор не удовлетворяет критериям идеальности. Наиболее близки к идеальным очень разбавленные растворы.

Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2$$

то есть относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле  $x_2$  растворенного вещества

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений*  $p_1$  и  $p_2$ :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + (p_1^s - p_2^s) x_1.$$

то есть давление пара линейно зависит от состава раствора.

**Парциальное давление** – давление отдельно взятого компонента газовой смеси.

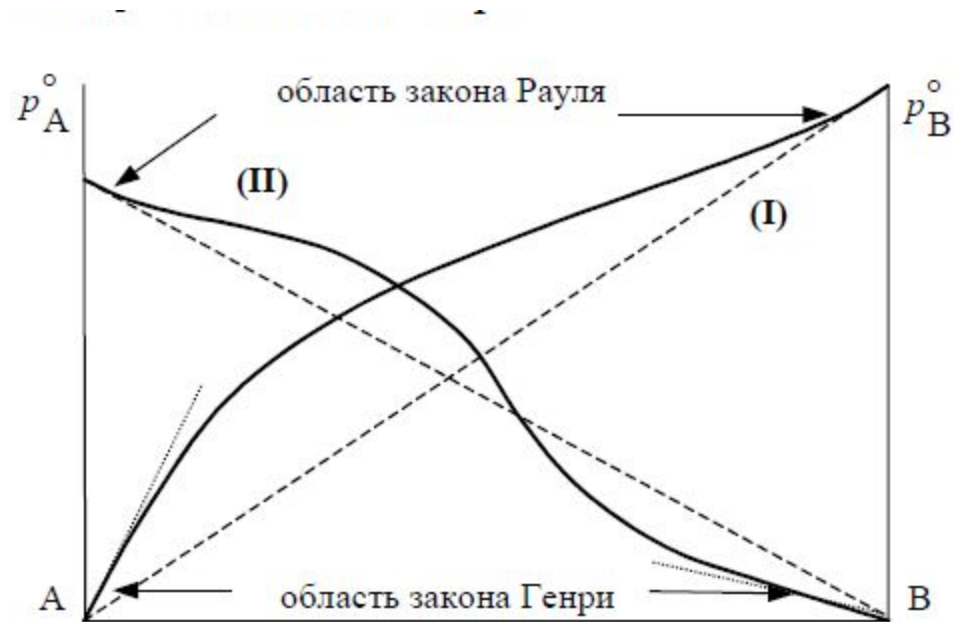
В реальных предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – *закон Генри*:

$$p_2 = K_{\Gamma}x_2.$$

$K_{\Gamma}$  – константа Генри

В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ( $K_{\Gamma} = p_2^s$ ).

В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля



*Изотермы давления пара в системе с положительными (I) и знакопеременными (II) отклонениями от закона Рауля*

# Задачи

**Задача 1.** Рассчитайте состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  равны  $1350\text{ Торр}$  и  $556\text{ Торр}$  соответственно.



# Коллигативные свойства раствора

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества растворенного вещества, называют *коллигативными свойствами*.


К ним относятся: понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем описывается формулами:

$$\Delta T_{\text{пл}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 x_2}{\Delta_{\text{пл}} H} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_1 m_2}{\Delta_{\text{пл}} H} = K_{\text{К}} \cdot m_2,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 x_2}{\Delta_{\text{исп}} H} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1 m_2}{\Delta_{\text{исп}} H} = K_{\text{Э}} \cdot m_2,$$

где  $m_2$  – моляльность раствора,  $K_{\text{К}}$  (К) и  $K_{\text{Э}}$  (Е) – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя,  $x_2$  – мольная доля растворенного вещества,  $\Delta_{\text{пл}} H$  и  $\Delta_{\text{исп}} H$  – энтальпии плавления и испарения растворителя,  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  – температуры плавления и кипения растворителя,  $M_1$  – молярная масса растворителя.



Обе они не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель.

Таким образом, в эти уравнения входят только характеристики растворителя.

Их значения для некоторых растворителей приведены в таблице:

Эбулиоскопические  $E$  и криоскопические  $K$  константы некоторых растворителей

---



Растворитель	$T_{\text{кип}}$	$E$	$T_{\text{пл}}$	$K$
Вода	100	0,516	0	1,86
Бензол	80,1	2,53	5,5	5,12
Сероуглерод	46,2	2,34	-111,5	3,83
Хлороформ	61,7	3,63	-63,5	4,70
$\text{CCl}_4$	76,5	5,03	-23,0	30,00

---

Растворы кипят при температуре более высокой, чем чистые растворители. Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектролита, то числовое значение увеличения температуры кипения такого раствора называют молярным повышением температуры кипения данного растворителя или его *эбулиоскопической постоянной*.

Эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,52. Это значит, что растворы, содержащие 1 моль любого неэлектролита на 1000 г воды, закипают при  $100,52^{\circ}\text{C}$

Растворы замерзают (из раствора кристаллизуется растворитель) при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектролита, то числовое значение уменьшения температуры замерзания такого раствора называют молярным понижением температуры кристаллизации данного растворителя или его *криоскопической постоянной*  $K$ . Криоскопическая постоянная воды составляет 1,86, это значит, что растворы, содержащие 1 моль любого неэлектролита в 1000 г воды начинают замерзать при температуре  $-1,86^{\circ}\text{C}$ .



Второй закон Рауля дает легко осуществимую экспериментально возможность определения молекулярных масс некоторых молекулярных соединений, неспособных к диссоциации в данном растворителе.

# Осмоз

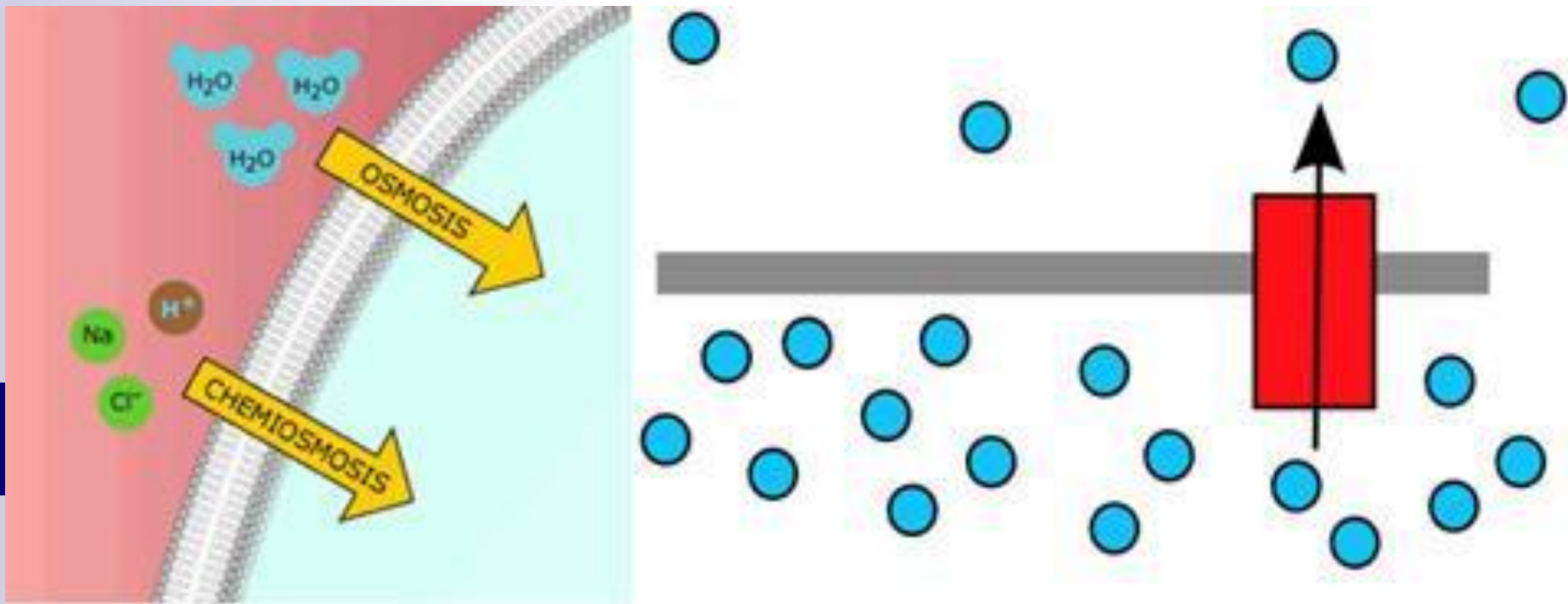
Если система, разделенная мембраной, представляет собой растворы, в которых через мембрану способны проходить только молекулы растворителя, то свойства ее будут определяться разностью мольных долей (концентраций) растворителя по обе стороны мембраны.

Явление, связанное со способностью проходить через мембрану, в частности, только молекул растворителя, называется *осмосом*, а вызываемое им изменение давления по обе стороны мембраны – *осмотическим давлением*.



## **Осмотическое**

**давление** (обозначается  $\pi$ ) — избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану. Это давление стремится уравнять концентрации обоих растворов вследствие встречной диффузии молекул растворённого вещества и растворителя.



**Осмоз (osmosis) – процесс диффузии молекул воды через селективно проницаемую мембрану.**

**Хемиосмос же (Chemiosmosis) – процесс аналогичной диффузии ионов (обычно ионов  $H^+$ , то есть протонов).**

В 1887 г. Вант-Гофф экспериментально установил, что осмотическое давление разбавленного раствора удовлетворяет уравнению:

$$\pi V = n_1 RT,$$

в котором  $n_1$  - число молей растворенного вещества (для которого мембрана непроницаема) в объеме  $V$ ;  $\pi$  - осмотическое давление;  $R$  - газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура.

По Вант-Гоффу осмотическое давление раствора численно равно тому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, будучи переведенным в газообразное состояние в том же объеме и при той же температуре.

Поскольку объем (разбавление) обратно пропорционален концентрации, то

*закон Вант-Гоффа* можно записать в виде:

$$\pi = c R T$$

# Задачи

1. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление  $7.52 \cdot 10^{-3}$  атм при 25 °С. Определите молярную массу гемоглобина.
2. Вычислить осмотическое давление раствора при 22°С, в 1.2 л которого содержится 20.5 г сахара ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ).
3. В 250 мл раствора содержится 17 мг растворенного вещества. Осмотическое давление раствора при 27°С равно 1,84 кПа. Вычислите молекулярную массу вещества.

4. Вычислите  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{кр}}$  4,6%-го раствора глицерина  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  в воде, молекулярная масса глицерина равна 92.
5. Раствор, содержащий 1.22 г бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в 100 г сероуглерода кипит при 46.529 °С. Температура кипения сероуглерода – 46.3 °С. Вычислить эбулиоскопическую константу сероуглерода.