

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**РАСТВОРЫ.
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки
020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”,
240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий
электронной техники”

Нижний Новгород
2012

УДК 541.15
ББК 24

РАСТВОРЫ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ:
Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 17 с.

Рецензент:

В десятой части конспекта лекций освещаются основные вопросы термодинамики растворов. Излагаются учения о растворении как физико-химическом процессе и рассматриваются коллигативные свойства растворов.

Конспект лекций предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

УДК 541.15
ББК 24

Основные понятия и определения

Понятие раствора. Раствором в общем случае называется система, в которой одно или несколько веществ (растворенное вещество, дисперсная фаза) распределены (диспергированы) в другом веществе (растворителе, дисперсионной среде).

В большинстве случаев понятие раствора включает только истинные растворы, которые являются однородными системами вследствие молекулярной дисперсии компонентов.

Истинные и коллоидные растворы. Истинный раствор представляет собой молекулярную дисперсию растворенного вещества в растворителе. Растворенное вещество находится в растворе в виде атомов, молекул, ионов. Существование частиц надмолекулярного уровня не допускается. Например, истинный водный раствор образуют хлорид натрия или сахара. Истинный раствор представляет собой гомогенную систему, состав которой в определенных пределах может непрерывно изменяться. В дальнейшем изложении будут рассматриваться только истинные растворы, и понятие раствора будет относиться только к ним.

Коллоидный раствор содержит частицы надмолекулярного уровня. Дисперсная фаза коллоидного раствора представляет собой самостоятельную фазу. Коллоидные растворы образуют вещества, малорастворимые в заданном растворителе. Например, коллоидным раствором является водная взвесь карбоната кальция. Коллоидный раствор в отличие от истинного является гетерогенной системой.

Истинные и коллоидные растворы можно отличить по их оптическим свойствам. Параллельный пучок видимого света, проходя через истинный раствор, может поглощаться, но не рассеиваться. Признаком истинного раствора является его прозрачность. Коллоидный раствор способен рассеивать свет, т.е. превращать параллельный пучок света в расходящийся (конус Тиндаля). Коллоидный раствор выглядит мутным; в нем с течением времени может происходить расслоение (осаждение твердых частиц – седиментация, слияние капель – коалесценция). Причина такого поведения коллоидных частиц заключается в том, что их размер во много раз превышает размер атомов и молекул.

Растворы высокомолекулярных соединений являются истинными, поскольку они представляют собой молекулярную дисперсию компонентов. Однако в силу больших размеров макромолекулы такие растворы обладают рядом свойств коллоидных растворов, например, они способны рассеивать свет.

Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Насыщенный раствор – это раствор, способный находиться в равновесии с растворенным веществом, находящимся в системе в виде самостоятельной фазы. Дальнейший переход растворенного вещества в раствор в заданных условиях не происходит. Этот процесс термодинамически невозможен.

Ненасыщенный раствор не находится в равновесии с растворенным веществом. При контакте с самостоятельной фазой растворенного вещества часть его способна переходить в раствор, увеличивая его концентрацию (выраженную содержанием растворенного вещества).

Пересыщенный раствор представляет собой неравновесную систему, в которой содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе. При внесении в пересыщенный раствор кристаллика растворенного вещества (затравки) происходит выпадение в осадок избытка этого вещества, в результате чего образуется насыщенный раствор. Разрушение пересыщенного раствора может происходить также при попадании в него посторонних твердых частиц, в том числе пыли, а также в результате трения о поверхность сосуда, встряхивания раствора, других случайных причин. Если растворимость вещества увеличивается при нагревании, то пересыщенный раствор этого вещества можно получить медленным осторожным охлаждением насыщенного раствора.

Концентрированные и разбавленные растворы. Концентрированные растворы содержат соизмеримые количества растворенного вещества и растворителя.

В разбавленном растворе содержание растворителя многократно превышает содержание растворенного вещества.

Растворение как физико-химический процесс

Переход растворенного вещества в раствор в свете положений термодинамики можно представить совокупностью двух процессов:

1. Разрушение кристаллической решетки на отдельные узлы. Этот процесс является эндотермическим, поскольку в систему нужно ввести энергию для преодоления энергии химической связи.

2. Сольватация частиц. Сольватацией называется процесс взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем, предполагающий формирование окружения частиц вещества молекулами растворителя. В процессе сольватации достигается насыщение координационной сферы ионов, а также ориентация молекул растворителя на большем удалении от иона. При сольватации частиц происходит выделение энергии.

Таким образом, тепловой эффект растворения складывается из энтальпии кристаллической решетки и энтальпии сольватации ионов.

При растворении жидкостей и газов затраты энергии на разрушение кристаллической решетки не требуются, поскольку в исходных веществах кристаллическая решетка отсутствует. Но в ходе приготовления раствора процесс сольватации неизбежен, а значит, растворение жидкостей и газов всегда является экзотермическим процессом. Следствием этого является разогревание раствора и снижение растворимости газа при повышении температуры (в соответствии с уравнением изобары химической реакции).

Растворение твердых веществ связано с разрушением кристаллической решетки. Для твердых веществ знак теплового эффекта определяется относительным вкладом энтальпии кристаллической решетки и энтальпии сольватации. Большинство неорганических солей характеризуется эндотермическим эффектом растворения, что свидетельствует о преобладании для них энергии кристаллической решетки над энтальпией гидратации. Следовательно, в соответствии с уравнением изобары химической реакции растворимость большинства неорганических солей возрастает при повышении температуры.

Коллигативные свойства растворов

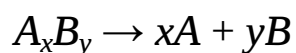
Коллигативными свойствами называют те свойства растворов, количественная мера проявления которых определяется только концентрацией раствора и не зависит от природы растворенного вещества. Коллигативные свойства раствора определяются содержанием в нем любых частиц, отличающихся по своей природе от частиц растворителя. К этим свойствам относятся давление пара над раствором, температура кипения раствора, температура начала кристаллизации раствора, осмос.

Замечание. Для того чтобы отличить растворитель и растворенное вещество, в математических выражениях коллигативных свойств будут использованы числовые индексы. Индекс 1 будет относиться к растворителю, индекс 2 – к растворенному веществу.

Изотонический коэффициент. В процессе приготовления раствора число частиц растворенного вещества в растворе может отличаться от числа частиц, подвергнутых растворению. Это происходит, например, в результате электролитической диссоциации вещества. Так, в растворе серной кислоты общее число ионов водорода и сульфат-ионов втрое превышает число молекул серной кислоты, введенных в раствор. Являясь сильным электролитом, молекула серной кислоты образует три иона, так что в растворе вместо каждой молекулы серной кислоты можно обнаружить два иона водорода и один сульфат-ион.

Изотонический коэффициент i показывает, во сколько раз число частиц растворенного вещества в растворе превышает число частиц (молекул, формульных единиц), использованное для приготовления раствора. Для веществ, способных к диссоциации в растворе, $i > 1$.

Получим математическое выражение, связывающее изотонический коэффициент со степенью диссоциации электролита. Пусть N – число частиц электролита A_xB_y , введенное в раствор, α – степень диссоциации этого электролита в растворе. Выразим число частиц в состоянии равновесия, составив таблицу.



	$A_x B_y$	A	B
было	N	0	0
реагировало	$- \alpha N$	$+ x \alpha N$	$+ y \alpha N$
равновесие	$N(1 - \alpha)$	$x \alpha N$	$y \alpha N$

Изотонический коэффициент по своему смыслу представляет отношение общего числа частиц в равновесии к числу частиц перед началом диссоциации:

$$i = \frac{N(1 - \alpha) + x \alpha N + y \alpha N}{N} = 1 - \alpha + \alpha(x + y) = 1 - \alpha + \alpha n,$$

где $n = x + y$ – число ионов, на которое распадается одна молекула (или формульная единица) электролита.

Замечание 1. Все математические выражения, которые будут рассматриваться в этом разделе, содержат изотонический коэффициент, учитывающий явление электролитической диссоциации. Выражения, содержащие изотонический коэффициент, являются общими. Поэтому они подлежат запоминанию и применению для решения задач.

Если растворенное вещество не является электролитом, то такой случай можно рассматривать как частный и принимать $i = 1$, поскольку $\alpha = 0$.

Замечание 2. Если частицы растворенного вещества в растворе способны объединяться в более крупные, например, образовывать димеры, тримеры или другие ассоциаты, то выражение, связывающее изотонический коэффициент со степенью ассоциации (полимеризации) и числом исходных частиц в ассоциате, выводят аналогично случаю диссоциации. Для этого составляют уравнение реакции, выражают число частиц в равновесии через исходное число частиц, составляя таблицу, и рассматривают их отношение.

Получающееся математическое выражение должно отражать уменьшение числа растворенных частиц, которое происходит вследствие ассоциации. Признаком правильности этого выражения нужно считать неравенство $i < 1$.

При решении расчетных задач независимо от того, как ведет себя растворенное вещество (сохраняет молекулярную форму, диссоциирует или ассоциирует), пользуются все теми же формулами для общего случая, в которых есть изотонический коэффициент.

Тоноскопический закон Рауля (F.M.Raoult, 1882, Франция). Термин «тоноскопический» означает «относящийся к давлению».

Для большинства растворов при постоянной температуре парциальное давление паров растворителя над раствором P_1 пропорционально его молярной доле x_1 в растворе:

$$P_1 = P_1^o x_1.$$

Это положение можно прокомментировать следующим образом. Если растворитель пока не содержит растворенного вещества, то в такой системе находится только один этот компонент. Тогда $x_1 = 1$, и давление пара равно давлению пара чистого растворителя P_1^o . При добавлении растворенного вещества в систему молярная доля растворителя становится меньше единицы. Это означает, что число молекул растворителя, переходящее в пар из раствора, становится меньше, чем при испарении чистого растворителя. Вероятность испарения молекулы растворителя определяется соотношением частиц растворителя и растворенного вещества в растворе, а значит, молярной долей растворителя.

Заметим, что это рассуждение справедливо в том случае, если частицы растворенного вещества и растворителя не реагируют друг с другом. Более того, растворенное вещество не должно нарушать межмолекулярного взаимодействия частиц растворителя. Благодаря этому появление растворенного вещества в растворе не нарушит способность растворителя испаряться.

Если растворенное вещество оказывается летучим, то оно внесет свой вклад в общее давление пара над раствором. Поскольку вклад растворенного вещества определяется аналогично вкладу растворителя, то общее давление пара, равное сумме парциальных давлений, представляется следующим выражением:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^o x_1 + P_2^o x_2 = P_1^o (1 - x_2) + P_2^o x_2,$$

где P_2^o – давление пара индивидуального растворенного вещества.

Если растворенное вещество нелетучее, то $P_2^o = 0$, а значит,

$$P = P_1^o(1 - x_2) = P_1^o - P_1^o x_2,$$

откуда

$$\frac{P_1^o - P}{P_1^o} = x_2.$$

Это выражение представляет собой частный случай закона Рауля – случай нелетучего растворенного вещества, не подвергающегося диссоциации или ассоциации в растворе. Приведенную формулу часто читают так: относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Для решения расчетных задач потребуется выражение для закона Рауля в общем виде. Рассматривают раствор, приготовленный из n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества. В таком растворе будет содержаться n_1 моль растворителя и $i \cdot n_2$ моль частиц растворенного вещества. Выражая через количества вещества молярные доли компонентов, приходим к общему выражению тоноскопического закона Рауля:

$$P = P_1^o x_1 + P_2^o x_2 = P_1^o \frac{n_1}{n_1 + i n_2} + P_2^o \frac{i n_2}{n_1 + i n_2}.$$

Растворы, поведение которых описывается законом Рауля во всей области концентраций, относятся к идеальным. Различия в межмолекулярном взаимодействии частиц растворенного вещества и растворителя в индивидуальном состоянии и в растворе является причиной отклонения от закона Рауля. Эти отклонения менее значительны для разбавленных растворов. По этой причине разбавленные растворы приближаются по свойствам к идеальным.

Замечание. Приготовив раствор из заданных навесок m_1 и m_2 растворителя и нелетучего растворенного вещества, сохраняющего в растворе молекулярную форму, и измерив давление пара над растворителем и над раствором, можно рассчитать молярную массу

растворенного вещества, пользуясь выражением, вытекающим из общего случая:

$$P = P_1^o \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}.$$

Единственной переменной оказывается молярная масса растворенного вещества M_2 . Этим способом пользуются для экспериментального определения молярных масс нелетучих веществ.

Эбуллиоскопический закон Рауля (F.M.Raoult, 1887, Франция). Термин «эбуллиоскопический» означает «относящийся к кипению».

Жидкость начинает кипеть при температуре, при которой давление ее пара равно внешнему давлению. Нормальной температурой кипения называется температура, при которой давление паров жидкости равно $P^o = 1$ атм.

Добавление к жидкости нелетучего вещества согласно тоноскопическому закону приведет к снижению давления ее пара. На кривой фазового равновесия этой жидкости кривая равновесия жидкость-пар сместится вниз, в сторону меньших давлений (рис. 1). Такое перемещение кривой фазового равновесия означает, что при заданном внешнем давлении, например, $P^o = 1$ атм, температура кипения раствора нелетучего вещества T_v будет выше температуры кипения T_v^o чистого растворителя.

Зависимость температуры кипения раствора T_v от концентрации отражается уравнением:

$$T_v = T_v^o + i E C_m,$$

где i – изотонический коэффициент, E – эбуллиоскопическая константа растворителя, C_m – моляльная (мольно-массовая) концентрация раствора.

Эбуллиоскопическая постоянная E показывает, на какую величину повысится температура кипения раствора неэлектролита ($i = 1$) с единичной мольно-массовой концентрацией по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

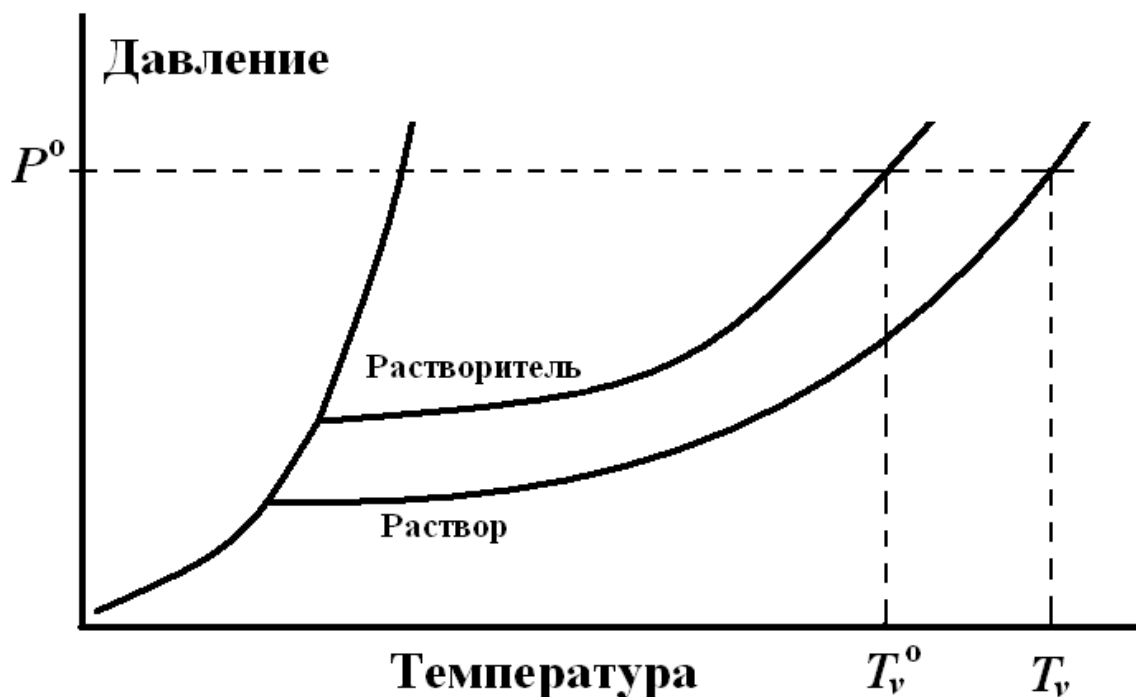


Рис. 1. Повышение температуры кипения раствора.

Методами химической термодинамики показано, что эбуллиоскопическая константа определяется свойствами растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Значение эбуллиоскопической постоянной можно взять из справочника или рассчитать по уравнению

$$E = \frac{R(T_v^0)^2 M}{\Delta_v H},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T_v^0 – температура кипения чистого растворителя (выраженная в кельвинах), M – молярная масса растворителя, $\Delta_v H$ – энтальпия испарения чистого растворителя.

Размерность эбуллиоскопической постоянной

$$[E] = \frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}},$$

как это следует из приведенных выше расчетных выражений.

Замечание. Пользуясь определением моляльной концентрации, можно получить выражение:

$$T_v = T_v^o + i E C_m = T_v^o + i E \frac{n_2}{m_1} = T_v^o + i E \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1}.$$

Пользуясь этим выражением, можно рассчитать молярную массу нелетучего растворенного вещества, приготовив раствор, содержащий известные массы этого вещества и растворителя и определив температуры кипения чистого растворителя и раствора.

Криоскопический закон Рауля (F.M.Raoult, 1885, Франция). Термин «криоскопический» означает «относящийся к охлаждению».

Равновесное затвердевание жидкости происходит, когда давление пара над твердым растворителем и над раствором будут одинаковы.

Согласно тоноскопическому закону добавление к растворителю нелетучего вещества смещает кривую равновесия жидкость-пар на диаграмме состояния растворителя в сторону меньших давлений. Это означает, что точка пересечения линии жидкость-пар для раствора с кривой возгонки (равновесия твердое вещество-пар) растворителя смещается в область более низких температур по мере увеличения содержания растворенного вещества в растворе. Поэтому с увеличением концентрации растворенного вещества температура начала кристаллизации T_m растворителя из раствора уменьшается.

Понижение температуры начала кристаллизации раствора определяется его концентрацией и описывается криоскопическим законом:

$$T_m = T_m^o + i K C_m,$$

где T_m^o – температура кристаллизации чистого растворителя, i – изотонический коэффициент, K – криоскопическая константа растворителя, C_m – моляльная (мольно-массовая) концентрация растворенного вещества в растворе.

Криоскопическая постоянная K показывает, на какую величину уменьшается температура начала кристаллизации раствора неэлектролита ($i = 1$) с единичной мольно-массовой концентрацией по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

Криоскопическая постоянная определяется свойствами растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Значение криоскопической константы можно взять из справочника или рассчитать по уравнению

$$E = \frac{R(T_m^0)^2 M}{\Delta_m H},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T_m^0 – температура плавления чистого растворителя (выраженная в кельвинах), M – молярная масса растворителя, $\Delta_m H$ – энтальпия плавления чистого растворителя.

Размерность криоскопической постоянной

$$[K] = \frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}},$$

как это следует из приведенных выше расчетных выражений.

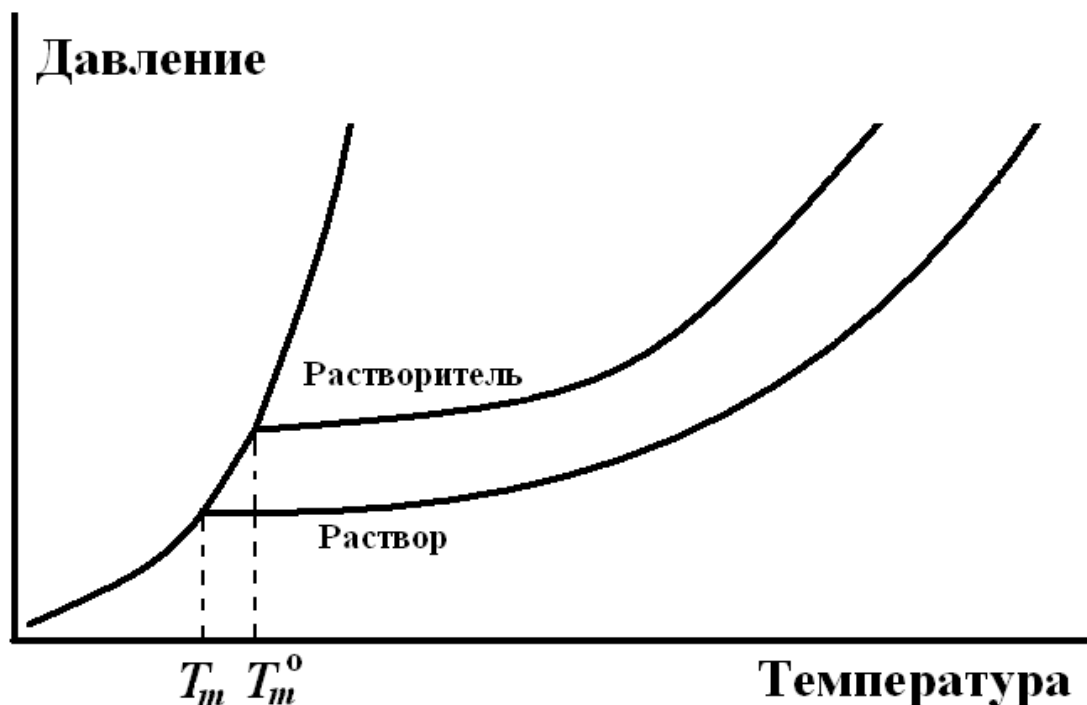


Рис. 2. Понижение температуры начала кристаллизации растворителя из раствора.

Замечание 1. Пользуясь определением мольно-массовой концентрации, можно получить выражение:

$$T_m = T_m^o + i K C_m = T_m^o + i K \frac{n_2}{m_1} = T_m^o + i K \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1}.$$

Пользуясь этим выражением, можно рассчитать молярную массу нелетучего растворенного вещества, приготовив раствор, содержащий известные массы этого вещества и растворителя и определив температуры начала кристаллизации чистого растворителя и раствора.

Замечание 2. Обращает на себя внимание полная аналогия математических выражений, описывающих влияние концентрации раствора на температуру его кипения (эбуллиоскопический закон) и температуру начала кристаллизации (криоскопический закон). Это означает, что техника решения расчетных задач на эти темы одна и та же.

Осмотический закон Вант-Гоффа (J.H.Van't Hoff, 1887, Голландия). Осмозом называется самопроизвольный переход растворителя из раствора с более низкой концентрацией (в том числе чистого растворителя) в раствор с более высокой концентрацией растворенного вещества. Эти растворы должны быть отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой, т.е. проницаемой в обоих направлениях для растворителя и непроницаемой в обоих направлениях для растворенного вещества.

Движущей силой осмоса является самопроизвольный процесс выравнивания концентраций растворов. Поскольку растворенной вещество не переходит через перегородку, то единственной возможностью выравнивания концентраций является проникновение растворителя в раствор с большей концентрацией.

Явлению осмоса можно воспрепятствовать, приложив к раствору давление, равное осмотическому. Осмотическое давление $P_{осм}$ рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = i C R T,$$

где i – изотонический коэффициент, C – молярная концентрация растворенного вещества в растворе, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура раствора.

Подобие уравнения Вант-Гоффа и уравнения состояния идеального газа позволяет сформулировать следующее положение: осмотическое давление раствора равно давлению идеального газа, объем и температура которого равны таковым для раствора, причем число молекул газа равно числу частиц растворенного вещества в растворе.

Замечание. Пользуясь определением молярной концентрации, можно переписать уравнение Вант-Гоффа в равносильном виде:

$$P_{осм} = i C R T = i \frac{m_2}{M_2 V_p} R T .$$

Зная массу растворенного вещества m_2 и объем раствора V_p и измерив осмотическое давление этого раствора при заданной температуре, можно рассчитать молярную массу растворенного вещества.

Рекомендации по решению стандартных и комбинированных задач. Главным способом решения стандартной задачи является подстановка известных величин в расчетную формулу. Технических трудностей в проведении расчетов обычно не возникает. Однако при решении задач всегда требуется преобразовывать размерности. Неуважение к размерности является главным источником ошибок.

Алгоритм решения задач на расчет коллигативных свойств в комбинированных задачах может дополняться другими типами расчетов. Характерны следующие виды комбинированных задач, включающих расчет коллигативных свойств растворов.

1. Пересчет концентраций растворов. Он выполняется составлением уравнений материального баланса. Такой расчет необходим, если в задаче рассматривается, например, два различных коллигативных свойства. Так, можно задать температуру кипения раствора и предложить рассчитать его осмотическое давление. Для решения задачи рассчитывают

молярную концентрацию, пользуясь эбуллиоскопическим законом. Далее необходимо рассчитать молярную концентрацию и использовать ее значение при расчете осмотического давления.

2. Расчет ионных равновесий. Комбинация с этим классом задач основывается на зависимости изотонического коэффициента от степени диссоциации электролита. Например, для нахождения осмотического давления раствора слабой кислоты сначала выполняют расчет ионного равновесия (из заданных значений молярной концентрации и константы диссоциации), а далее результат расчета (степень диссоциации) привлекают для расчета изотонического коэффициента. Далее остается подстановка в уравнение Вант-Гоффа.

3. Установление формул веществ. Истинную (молекулярную) формулу вещества определяют на основании его молярной массы. Источником молярной массы могут быть величины, входящие в выражения для расчета коллигативных свойств. Эти выражения, содержащие молярные массы растворенных веществ в явном виде, приведены в замечаниях этого раздела.

РАСТВОРЫ.
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии