

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ – МСХА имени  
К.А. ТИМИРЯЗЕВА  
(ФГОУ ВПО РГАУ - МСХА имени К.А. Тимирязева)  
**КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

## *Лекции*

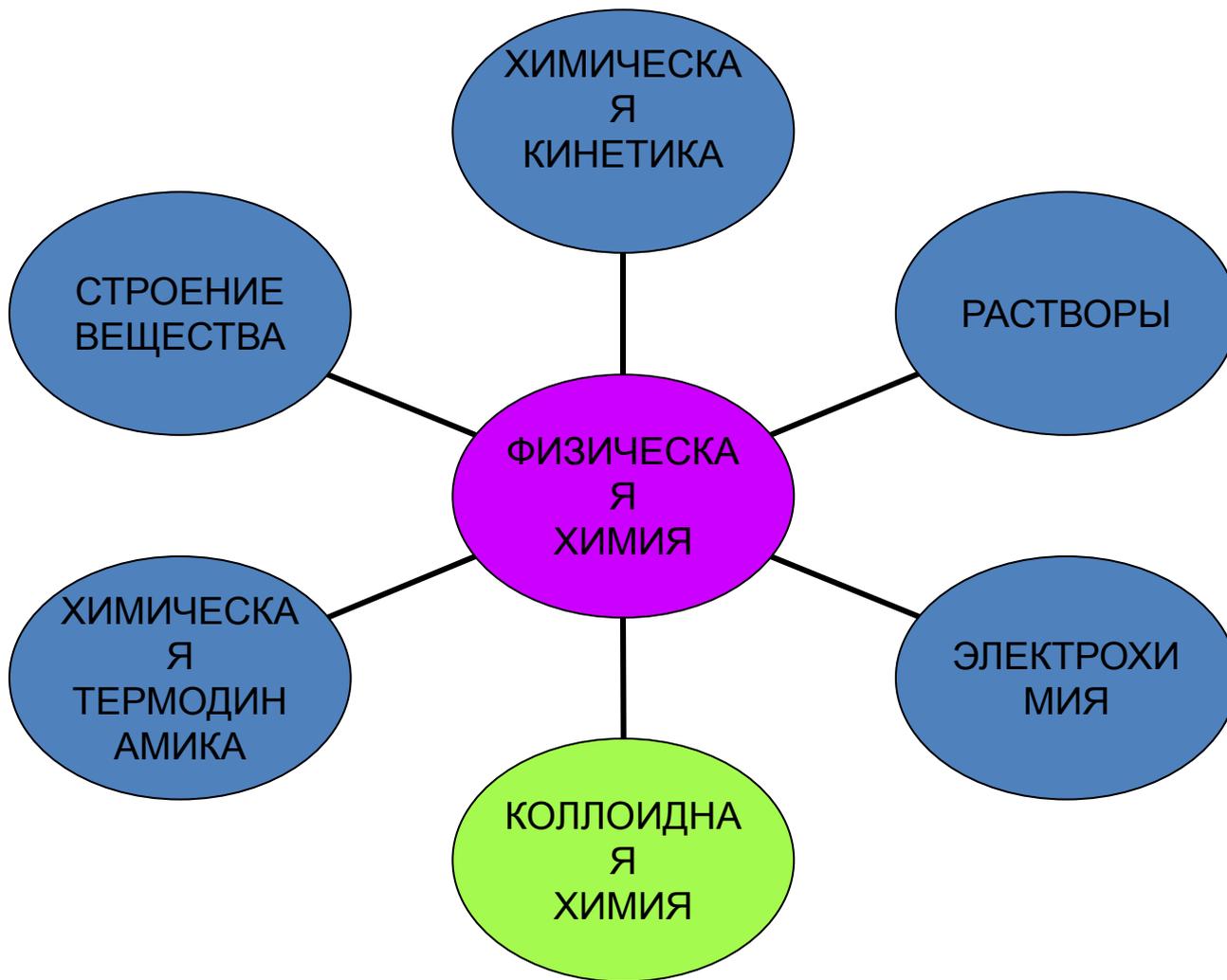
*Дисциплина:*

***Физическая и коллоидная химия***

*Лектор:*

*Ст. Преподаватель кафедры физической и органической  
химии*

***Моргунов Андрей Владимирович***



## *Лекция 1. Растворы.*

*Основные понятия. Концентрация. Законы Рауля.*

**Раствор** – гомогенная смесь, состоящая из двух или большего числа веществ, состав которой в некоторых пределах может непрерывно изменяться без скачкообразных изменений свойств.

Компоненты – составные части растворов (растворитель и растворенные вещества).

Пример: NaCl в H<sub>2</sub>O.

Растворы:

- газовые смеси;
- жидкие: растворы неэлектролитов и электролитов;
- твердые.

### **Образование раствора:**

- самопроизвольный процесс с увеличением энтропии;
- динамический процесс – с увеличением концентрации растворенного вещества (при данных T и P)  $\Delta G=0$ .

**Насыщенный раствор**  $\Delta G=0$ . (Растворимость – предельная концентрация растворенного вещества);

**Пересыщенный раствор**  $\Delta G>0$ . Перекристаллизация – способ очистки веществ.

### Идеальные растворы (бензол + толуол):

- нет взаимодействий между частицами растворенного вещества и растворителя, а так же между собой;
- нет тепловых и объемных эффектов ( $\Delta H_p=0$ ,  $\Delta V_p=0$ ).

### Реальные растворы ( $H_2SO_4$ в $H_2O$ ):

- есть тепловые и объемные эффекты ( $\Delta H_p \neq 0$ ,  $\Delta V_p \neq 0$ );
- есть различные взаимодействия между частицами.

Неограниченная растворимость – достигается в условиях одинаковой энергии взаимодействия между частицами ( $E(A-A) = E(B-B) = E(A-B)$ );

Ограниченная растворимость – обусловлена неравенством энергий взаимодействия частиц ( $E(A-A) \neq E(B-B) \neq E(A-B)$ );

Критическая температура растворения (K) – температура, выше которой происходит неограниченное взаимное растворение;

Закон распределения:  $C_1/C_2 = K$  (пример: растворимость иода в  $H_2O$  и  $CCl_4$  при  $T=const$ ), метод экстракции;

## Влияние на растворимость внешних условий:

### Давление:

- с ростом давления растворимость газов в жидкостях увеличивается;

Закон Генри  $C = k * P$  (для разбавленных растворов малорастворимых газов при  $T = \text{const}$ ) пример:  $N_2$  в  $H_2O$ ;

- на растворение жидкостей и твердых веществ давление практически не влияет;

### Температура:

- с ростом температуры растворимость газов падает (сольватация частиц экзотеромична);

- изменение  $T$  влияет на растворение жидкостей и твердых частиц в зависимости от механизма (учесть разрушение  $E$  крист. решетки и энергии сольватации)

Растворимость веществ снижается при добавлении других веществ (Высаливание).

## Концентрация раствора:

Разбавленные растворы – растворы с концентрацией  $< 0,01$  Моль/л.

- Молярная концентрация  $C_M = \frac{m}{M \times V} \times 1000$  , [моль/л];

- Нормальная концентрация  $C_N = \frac{m}{\Xi \times V} \times 1000$  , где  $\Xi = f \times M$   
[моль-экв/л];

- Моляльная концентрация  $C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}} \times 1000$  , [моль/кг р-теля];

- Массовая доля  $W\% = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \times 100$  , или  $W\% = \frac{m_{\text{вещества}}}{\rho \times V} \times 100$  , [% масс.];

- Объемная доля  $\eta = \frac{V_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}} \times 100$  , [объемный процент];

- Молярная доля (раствор компонента А в растворителе В):

$$X_A + X_B = 1, X_B = 1/X_A;$$

- Активная концентрация  $a = f \times C$  , где  $f$  – коэффициент активности.

## Давление насыщенного пара, I закон Рауля.

$$E_k = \frac{m \times V^2}{2} = \frac{3}{2} \times k \times T$$

Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

«А» – компонент раствора (растворитель).

$$P_A = k \times X_A$$

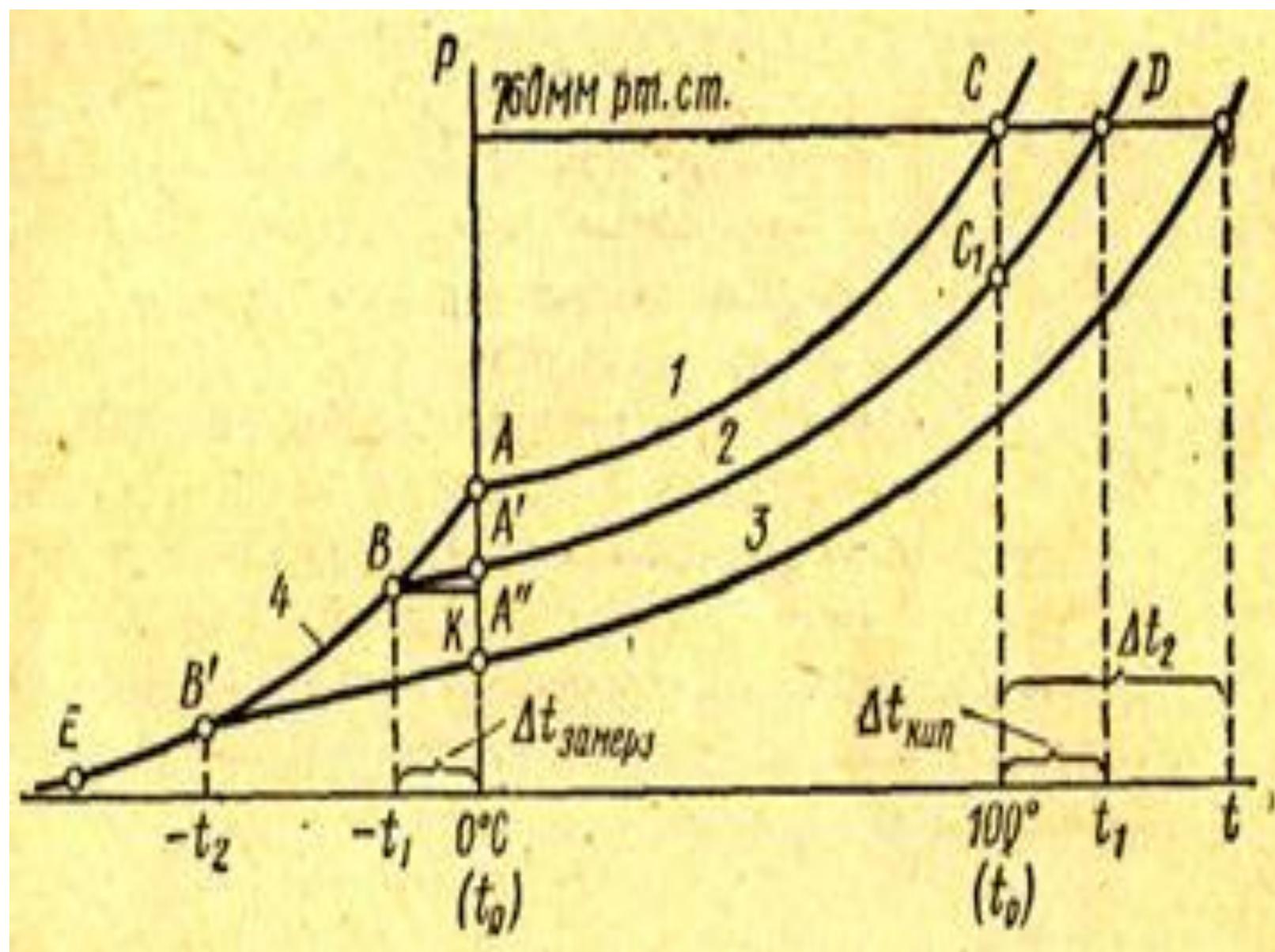
Если  $X_A = 1$ , то  $P_A = P_A^0$ , следовательно  $k = P_A^0$ , тогда  $P_A = P_A^0 \times X_A$ .

Если добавить к веществу «А» вещество «В», то  $X_A + X_B = 1$

Тогда  $P_A = P_A^0 \times (1 - X_B)$ , или  $P_A = P_A^0 - P_A^0 \times X_B$ ;

Следовательно  $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B$  (только при  $\Delta H_p \approx 0$ ,  $\Delta V_p \approx 0$ ).

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.



Температура замерзания ( $T_3$ ) –  $T$  начала образования кристаллов.

Понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара. Тогда (учитывая I закон Рауля)

понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = k \times m \quad (\text{справедливо для неэлектролитов})$$

$k$  – криоскопическая постоянная (моляльное понижение температуры замерзания),

$m$  – моляльная концентрация

Вещество	$K$ , град/моль
Вода	1,86
Уксусная кислота	3,90
Нафталин	6,8
Бензол	5,12

Температура кипения ( $T_{кип}$ ) – температура, при которой давление насыщенного пара над раствором становится равным внешнему давлению.

Повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара. Тогда (учитывая I закон Рауля)

повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества:

, где

$$\Delta T_{кип} = E \times m \quad (\text{справедливо для неэлектролитов})$$

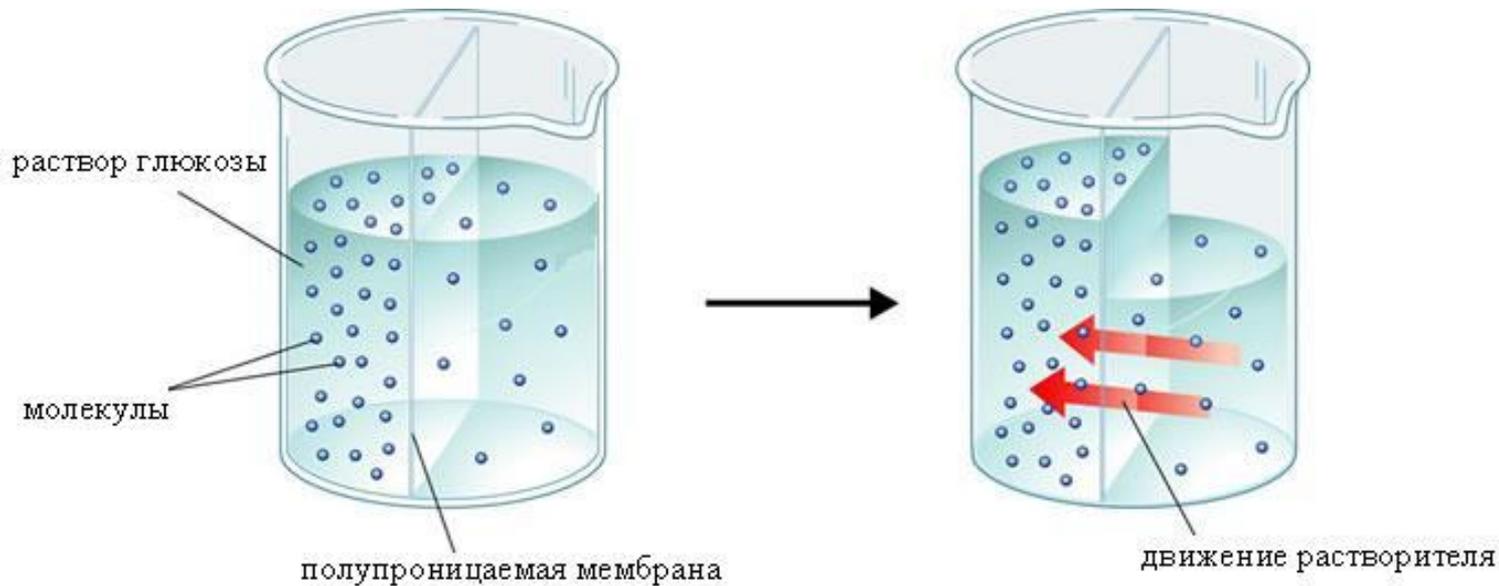
$E$  – эбулископическая постоянная (моляльное повышение температуры кипения),

$m$  – моляльная концентрация

Вещество	$E$ , град/моль
Вода	0,514
Уксусная кислота	2,93
Нафталин	5,65
Бензол	2,64

**Осмоз** – движение растворителя через полупроницаемую мембрану из зоны с меньшей концентрацией в зону с большей концентрацией.

**Осмотическое давление** – минимальное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить движение растворителя через полупроницаемую мембрану (впервые измерил В. Пфедфер 1877г.).



Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение:

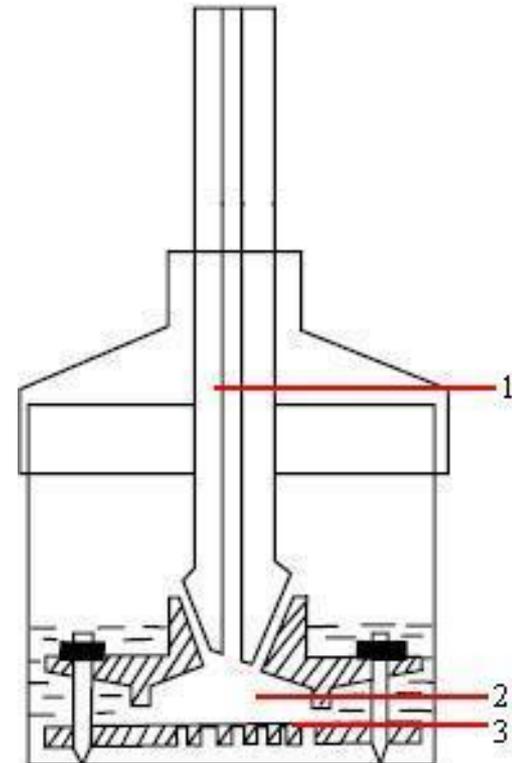
$$P_{\text{осм}} = C \times R \times T$$

(только для идеальных, либо сильно разбавленных молекулярных растворов)

**Измерение осмотического давления:**

Статический метод:

- 1 – шлифованный градуированный капилляр;
- 2 – ячейка с раствором;
- 3 – полупроницаемая мембрана



## Динамический метод:

1 – ячейка измерения;

2 – мембрана;

3 – аспиратор;

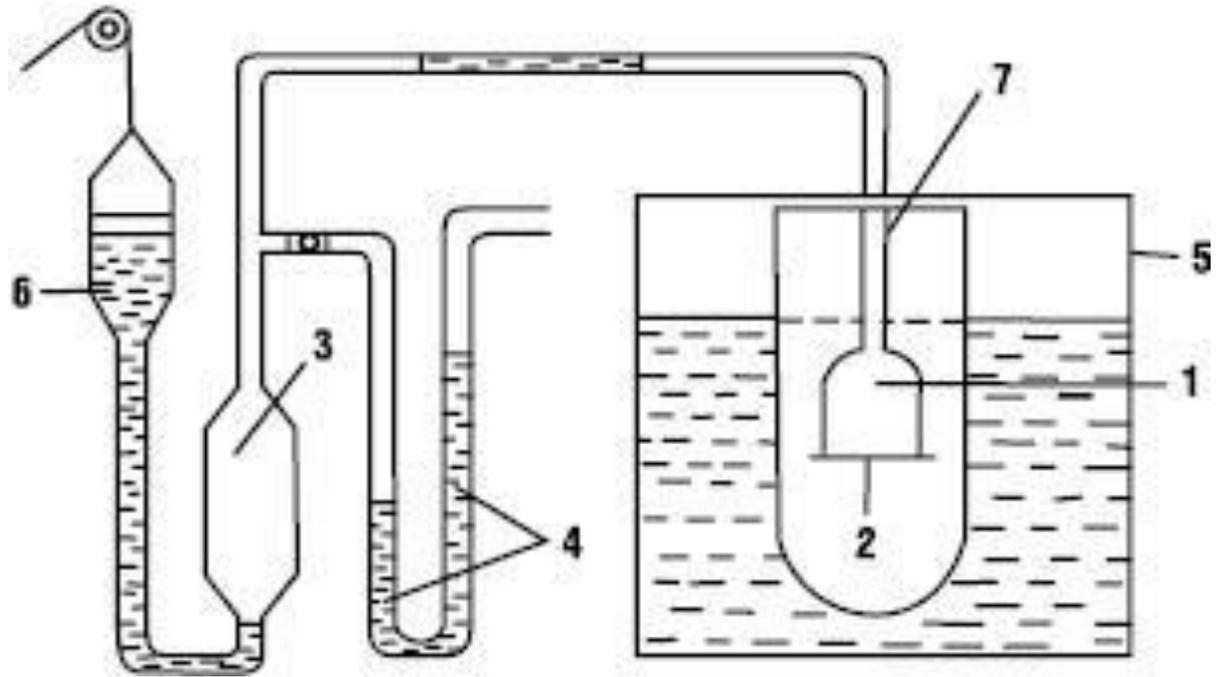
4 – манометр;

5 – термостат;

6 – верхняя часть  
аспиратора

(регулировка давления);

7 – капиллярная трубка.



$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{P_1 - P_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}} - P_2}$$

$$P_{\text{осм}} = \frac{v_1 P_2 + v_2 P_1}{v_1 + v_2}$$

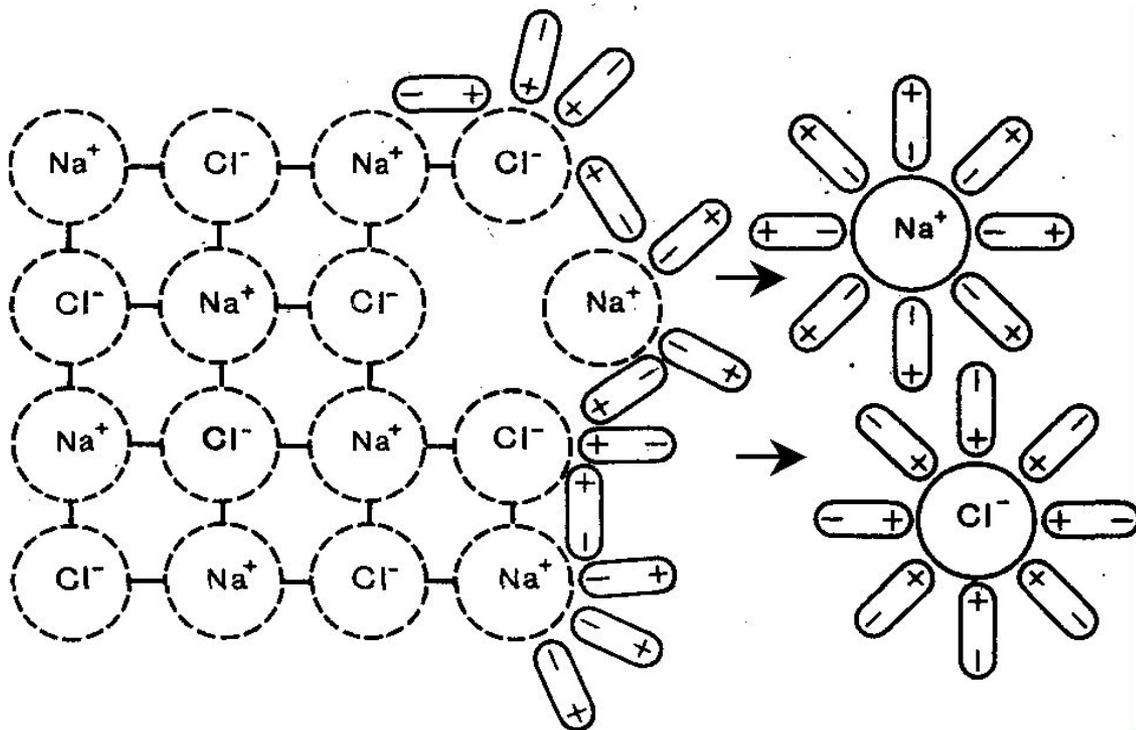
$P_1$  – избыточное внешнее давление;

$P_2$  – пониженное внешнее давление;

$v_1, v_2$  – скорости изменения положения мениска по шкале манометра.

## Растворы электролитов

Сольватация (гидратация) – электростатическое взаимодействие с молекулами растворителя (Д.И. Менделеев, И.А. Каблуков, С. Аррениус).



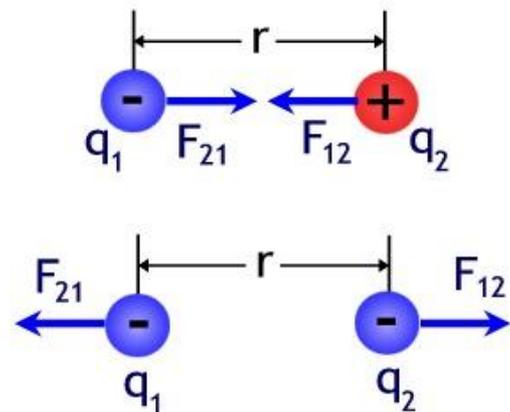
$\Delta H_p$  – теплота растворения (3,8 кДж/моль);

$U_p$  – энергия кристаллической решетки (778 лДж/моль);

$\Delta H_g$  – теплота гидратации (-774,2 кДж/моль).

## Закон Кулона

$$F \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = \frac{q_1 \times q_2}{\epsilon \times r^2}$$



### Диэлектрическая проницаемость некоторых растворителей

Растворитель	$\epsilon$	Растворитель	$\epsilon$
Гексан	1,8	Уксусная кислота	6,2
Керосин	2,0	Пиридин	12,0
Диоксан	2,0	Аммиак жидкий	17,0
Парафин	2,2	Спирт изопропиловый	26,0
Углерод четыреххлористый	2,24	Этилацетат	27,8
Бензол	2,3	Спирт метиловый	31,8
Тетрахлорэтилен	2,46	Этиленгликоль	41,2
Сероуглерод	2,65	Глицерин	56,2
Масло оливковое	3,0	Вода (100 °C)	55,1
Эфир этиловый	4,3	Вода (20 °C)	80,4
Масло касторовое	4,6	Вода (10 °C)	84,3
Хлороформ	5,2	Метилацетамид	187,0
Спирт изоамиловый	5,7		

## Слабые электролиты:

Ковалентные соединения, подвергающиеся в воде частичной диссоциации (слабые кислоты и основания, некоторые соли, органические кислоты, амины, фенолы и пр.)



Степень диссоциации ( $\alpha$ ) – отношение количества продиссоциированных молекул к общему количеству молекул до диссоциации ( $0 \leftrightarrow 1$ , зависит от природы вещества и растворителя,  $T$ , концентрации).

Закон действующих масс (Гульдберга и Вааге 1864г.):

$K$  – константа диссоциации,  
Зависит от природы вещества и  
растворителя, температуры

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

$$K(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 1 \cdot 10^{-1}$$

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

Если  $N$  – число молекул электролита до диссоциации,

то число диссоциированных молекул  $N - N\alpha = N(1 - \alpha)$ ;

Если каждая молекула распадается на  $n$  ионов, то число всех частиц (молекул и ионов) равно  $N(1 - \alpha) + nN\alpha = N(1 - \alpha + n\alpha)$

$i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа показывает во сколько раз суммарная эффективная концентрация частиц, образовавшихся в процессе диссоциации, больше, чем молекул до диссоциации.

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

для слабых электролитов

для неэлектролитов

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \times E \times m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \times m$$

$$\Delta T_3 = i \times k \times m$$

$$\Delta T_3 = k \times m$$

$$P_{\text{осм}} = i \times C \times R \times T$$

$$P_{\text{осм}} = C \times R \times T$$

**Сильные электролиты:** (П.Дебай, Г. Хюккель 1923г.) Теория:

- в растворе присутствуют только ионы растворенного вещества;
- между ионами в растворе в зависимости от концентрации возникают весьма сильные взаимодействия;
- с увеличением концентрации возрастает нелинейность в изменении физико-химических свойств, вводится понятие активной концентрации  $a$ ;
- статистическая модель позволяет оценить  $f$  - меру электростатического взаимодействия в растворе.

- актуальна для концентраций  $< 0,01$  Моль/л

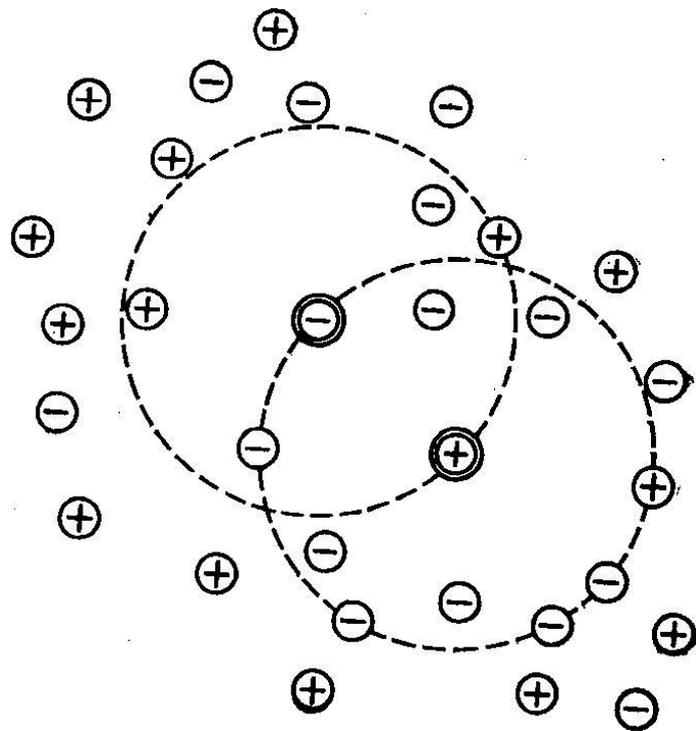
для сильно разбавленных растворов:

$a = C$ ;  $f \rightarrow 1$ ;

для концентрированных растворов:

$$a = f \times C \quad , \text{ где}$$

$$\lg f = -\frac{1,823 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} q_+ \times q_- \sqrt{I}$$



Ионная сила раствора – величина, характеризующая меру интенсивности электрического поля (ионной атмосферы), обусловленную концентрацией растворенных заряженных частиц (ионов).

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times z_i^2$$

Коэффициенты активности некоторых ионов [Батлер, 1973]

Ионы	Ионная сила раствора (I)							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
K <sup>+</sup> , Г, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	0,975	0,964	0,945	0,924	0,899	0,850	0,800	0,750
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,860	0,820	0,775
Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,550	0,455	0,370
Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Mg <sup>2+</sup>	0,906	0,872	0,813	0,755	0,690	0,595	0,520	0,450

для слабых электролитов

$$\Delta T_{кин} = i \times E \times m$$

$$\Delta T_3 = i \times k \times m$$

$$P_{осм} = i \times C \times R \times T$$

для сильных электролитов

$$\Delta T_{кин} = f \times i \times E \times m$$

$$\Delta T_3 = f \times i \times k \times m$$

$$P_{осм} = f \times i \times C \times R \times T$$

