



Л.К. Ягунова

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Практическое пособие

**Издательство
Калининградского государственного университета
2002**

Ягунова Л.К. Растворы неэлектролитов: Практическое пособие. – Калининград: Изд-во КГУ, 2002. – 28 с.

В пособии рассматриваются вопросы расчета парциальных молярных величин, активностей и коэффициентов активностей, а также такие коллигативные свойства растворов, как эбулиоскопия, криоскопия, осмос и зависимость давления насыщенного пара от состава раствора.

Предназначено для студентов химического факультета, изучающих физическую химию.

Рецензент – В.А. Слежкин, канд. хим. наук, доцент КГТУ.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Калининградского государственного университета.

© Ягунова Л.К., 2002

© Издательство КГУ, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

1. Способы выражения концентрации раствора	4
2. Парциальные молярные величины	5
2.1. Методы определения парциальных молярных величин	7
3. Предельно разбавленные растворы нелетучих веществ	9
3.1. Коллигативные свойства растворов	9
3.2. Закон Рауля	10
3.3. Температура кипения растворов	12
3.4. Температура замерзания растворов	14
3.5. Осмос	17
4. Неидеальные растворы	22
4.1. Термодинамика реальных растворов	22
4.2. Активность, коэффициент активности	23
4.3. Методы определения	24
Список рекомендуемой литературы	27

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Раствором называется однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами и способная в известных пределах непрерывно менять свой состав. Важнейшей характеристикой раствора является его состав, или концентрация. Концентрация раствора может быть выражена различными способами.

1. Молярная доля (N_i), или молярное содержание данного компонента, выраженное в процентах:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где: n_i – количество молей i -го компонента.

2. Массовая доля (g_i), или массовое содержание данного компонента, выраженное в процентах:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum m} \cdot 100. \quad (1.2)$$

3. Молярность (C_i) – количество i -го компонента в молях в 1 л раствора:

$$C_i = \frac{n}{V} = \frac{m}{V \cdot M}. \quad (1.3)$$

Раствор, содержащий один моль вещества в 1 л раствора, называется молярным. Единицей измерения концентрации молярного раствора является моль/л (моль/м³). Отношение молярной концентрации к нормальной концентрации данного раствора называется фактором эквивалентности (f). Использовать термин «нормальный раствор» имеет смысл, когда фактор эквивалентности меньше единицы.

4. Моляльность (m_i) – количество i -го компонента в молях в 1000 г растворителя:

$$m_i = n_i \cdot 1000 / M, \quad (1.4)$$

где: M – масса растворителя.

2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Для установления зависимости равновесных свойств раствора от состава и свойств компонентов пользуются парциальными молярными величинами.

Парциальной молярной величиной компонента G . Льюис назвал частную производную от какой-либо экстенсивной величины X по числу молей n_i этого компонента при постоянных P, T и числах молей остальных компонентов ($n_j, j \neq i$):

$$\bar{X} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (2.1)$$

Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если к большому объему раствора данной концентрации при постоянных $P_{\text{общ}}$ и T добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменяется и соответствующее изменение свойства раствора будет парциальной молярной величиной добавленного компонента. Поэтому можно дать еще одно определение:

Парциальной молярной величиной i -го компонента раствора называется изменение экстенсивного свойства (V, S, U, H, G, F, C_p) при изменении количества этого компонента на 1 моль при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов.

Например, для двухкомпонентного раствора парциальный молекулярный объем первого компонента равен частной производной от общего объема раствора по числу молей первого компонента при постоянных P, T, n_2

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial V_{\text{общ.}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2}. \quad (2.2)$$

Введение парциальных молярных величин вызвано тем, что экстенсивные свойства раствора не складываются аддитивно из свойств чистых компонентов. Так, при смешении 100 мл воды и 100 мл серной кислоты суммарный (общий) объем равен 182 мл, а не 200 мл, т.е. происходит сжатие (электрострикция) раствора. Поэтому для раствора экстенсивные свойства определяются P, T и количеством каждого компонента, а интенсивные – P, T и составом.

Следует отметить, что молярные объемы чистых компонентов всегда положительны, в то время как парциальные молярные объемы могут быть отрицательной величиной. Например, при добавлении 1 моля $MgSO_4$ к большому объему воды общий объем уменьшается на 1,4 см³. Согласно определению это означает, что парциальный молярный объем $MgSO_4$ в чистой воде равен – 1,4 см³/моль. Сжатие происходит из-за того, что соль разрушает структуру воды и происходит уменьшение объема на небольшую величину.

Среди парциальных молярных величин наибольшее значение имеет парциальный молярный изобарный потенциал, который тождествен химическому потенциалу:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i. \quad (2.3)$$

Но следует отметить, что парциальные молярные величины отличны в общем случае от химических потенциалов, поскольку для химического потенциала производная берется при постоянных естественных переменных, например:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}, \quad (2.4)$$

а в случае парциальных молярных величин – при постоянных V и T :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}. \quad (2.5.)$$

Только для изобарного потенциала по определению $\bar{G}_i = \mu_i$.

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются те же по форме термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами, и с их помощью можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики.

Например, если в известном соотношении $G=H-TS$ взять производную от изобарного потенциала по числу молей n_i при постоянстве P, T, n_j то получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad (2.6)$$

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i, \quad (2.7)$$

где: μ_i – химический потенциал i -го компонента; \bar{H}_i – парциальная молярная энтальпия и \bar{S}_i – парциальная молярная энтропия i -го компонента.

Парциальные молярные величины компонентов, образующих раствор, связаны между собой уравнением Гиббса-Дюгема:

$$\sum n_i d\bar{x}_i = 0, \quad (P \text{ и } T = \text{const}), \quad x = \sum n_i \bar{x}_i; \quad (2.8)$$

которое для двухкомпонентного раствора –

$$x_{\text{общ}} = n_1 \bar{x}_1 + n_2 \bar{x}_2. \quad (2.9)$$

Это уравнение позволяет найти парциальную молярную величину одного компонента, если известны общее свойство раствора, парциальная молярная величина другого компонента и состав раствора.

Изменение парциальной молярной величины i -го компонента определяется уравнением $\Delta \bar{x}_i = \bar{x}_i - x_i^0$, где $\Delta \bar{x}_i$ – изменение парциальной молярной величины i -го компонента. Свойство одного моля раствора x_m связано с парциальными молярными величинами соотношением $x_m = N_1 \bar{x}_1 + N_2 \bar{x}_2$, где N_1 и N_2 – мольные доли.

Следует напомнить определение понятия «моль раствора». *Модем раствора* называется такое количество, при котором число молей каждого компонента равно его мольной доле. Масса, или средняя молекулярная масса, раствора определяется так: $\bar{M} = \sum M_i x_i$.

Свойство раствора называется аддитивным, если оно связано с составом раствора соотношением:

$$g_m = x_1 \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2, \quad (2.10)$$

где g_1 и g_2 – свойства одного моля чистых компонентов.

Для расчетов в двухкомпонентной системе (особенно в разбавленных растворах) применяются так называемые кажущиеся мольные свойства. Если g – экстенсивное свойство раствора, содержащего n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества, а g_1^0 – мольное свойство чистого растворителя, то кажущееся свойство φ_2 будет определяться по формуле:

$$\varphi_2 = \frac{g_{\text{общ}} - n_1 g_1^0}{n_2}. \quad (2.11)$$

Экстенсивные свойства для двухкомпонентного разбавленного раствора могут быть определены по уравнению

$$g_{\text{общ}} = n_1 g_1^0 + n_2 \varphi_2. \quad (2.12)$$

2.1. Методы определения парциальных молярных величин

Методы определения парциальных молярных величин делятся на аналитические и графические.

Аналитический метод. Если известна зависимость $g_{\text{общ}} = f(n_i)$, то g_i определяют дифференцированием $g_{\text{общ}}$ от n_i и, подставляя соответствующие значения n_i в полученное уравнение, вычисляют парциальную величину i -го компонента для раствора данного состава.

Графический метод имеет две разновидности.

1. Если известны свойства раствора (например, объемы, содержащие в одинаковом количестве растворителя различные количества растворенного

вещества), то строят кривую $g_{\text{общ}}$ от n_2 , тангенс угла наклона касательной которой будет соответствовать парциальной молярной величине растворенного вещества.

2. Если известна зависимость экстенсивной величины от состава, выраженного в молярных долях, то расчет парциальной молярной величины проводится по методу пересечений (метод отрезков, отсекаемых от оси ординат).

Пусть g – некоторое термодинамическое свойство бинарного раствора; n_1, n_2 – числа молей компонентов; $N_1 = n_1/n$, $N_2 = n_2/n$ – молярные доли; g_1 и g_2 – парциальные молярные свойства. Определим молярное свойство как $g_m = g/n$. Тогда

$$\bar{g}_1 = \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left(\frac{\partial n g_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} = g_m + n \left(\frac{\partial g_m}{\partial n_1} \right)_{n_2}. \quad (2.13)$$

Можно считать, что g_m является сложной функцией от N_2 (молярной доли второго компонента), а N_2 в свою очередь зависит от n_1 и n_2 : $g_m = \varphi[N_2(n_1, n_2)]$, тогда по правилам дифференцирования сложной функции многих аргументов находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} &= \frac{dg_m}{dN_2} \cdot \frac{\partial N_2}{\partial n_1} = \frac{dg_m}{dN_2} \cdot \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = \frac{dg_m}{dN_2} \cdot \frac{\frac{\partial n_2}{\partial n_1} \cdot (n_1 + n_2) - n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \\ &= \frac{dg_m}{dN_2} \cdot \frac{\frac{\partial n_2}{\partial n_1} \cdot (n_1 + n_2) - n_2}{(n_1 + n_2)} = - \frac{dg_m}{dN_2} \cdot \frac{n_2}{n_1}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

поэтому

$$\bar{g} = g_m + n \cdot \left(- \frac{n_2}{n_1} \right) \frac{dg_m}{dN_2}, \quad g_m = \bar{g}_1 + \left(\frac{dg_m}{dN_2} \right) \cdot N_2. \quad (2.15)$$

Это дифференциальное уравнение первого порядка, его решение имеет общий вид: $g_m = f(N_2)$. При фиксированном N_2 уравнение (2.15) представляет собой прямую линию с наклоном $\frac{dg_m}{dN_2}$ и отрезком \bar{g}_1 , отсекаемым от

оси ординат касательной к кривой $g_m = f(N_2)$ (рис. 2.1). Поэтому строится зависимость g_m от N_2 из опытных данных и при выбранном N_2 проводится касательная к экспериментальной кривой. Отрезок, отсекаемый по оси ординат при $N_2=0$, будет \bar{g}_1 . Если провести все рассуждения для $g_m = f(N_1)$, то те же аргументы покажут, что отрезок, отсекаемый по оси $N_2=1$, даст при выбранном составе \bar{g}_2 .

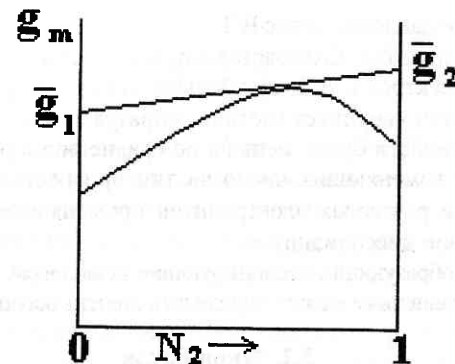


Рис. 2.1. Графический способ определения парциальных молярных величин

3. ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Коллигативные свойства разбавленных растворов

Коллигативные свойства в предельно разбавленных растворах зависят от числа частиц растворенных веществ, но не зависят от их природы. Если нелетучее вещество диссоциирует при растворении, то число частиц при этом увеличивается. Предположим, имеется электролит с концентрацией C и степенью диссоциации α , одна молекула которого распадается на ν ионов. Число частиц при этом будет:

$$(1-\alpha)C + C\nu\alpha = C[(1-\alpha) + \alpha\nu] = C[1 + \alpha(\nu-1)], \quad (3.1)$$

$$i = \frac{C_{\text{после диссоц.}}}{C_{\text{до диссоц.}}} = \frac{C[1 + \alpha(\nu-1)]}{C} = 1 + \alpha(\nu-1), \quad (3.2)$$

где i – изотонический коэффициент, или коэффициент Вант-Гоффа (i показывает, во сколько раз увеличилась общая концентрация частиц при диссоциации), α – кажущаяся степень диссоциации: $i = 1 + \alpha(\nu-1)$.

Закон Рауля для растворов диссоциирующих или ассоциирующих нелетучих веществ:

$$\frac{\Delta P_1}{P_1^0} = iN_2. \quad (3.3)$$

Понижение температуры замерзания: $\Delta T_3 = i \cdot K_3 \cdot m$.

Повышение температуры кипения: $\Delta T_5 = i \cdot K_5 \cdot m$.

Осмотическое давление: $\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$.

При диссоциации $i > 1$. Следовательно, все перечисленные выше эффекты в растворах электролитов будут больше. Для растворов, в которых растворенное вещество укрупняет частицы, образуя ассоциаты, $i < 1$ и значения коллигативных свойств будут меньше по сравнению с растворами нелетучих веществ, не изменяющих число частиц при растворении. Измерения ΔP , ΔT_z , ΔT_k , π в растворах электролитов применяются для определения кажущейся степени диссоциации α .

В растворах, образующих ассоциирующие комплексы, по перечисленным свойствам и по уравнениям можно определить степень ассоциации веществ $1/i$.

3.2. Закон Рауля

Рассмотрим закон Рауля для идеальных, предельно разбавленных и неидеальных растворов.

Идеальные растворы. Идеальным называется раствор, образование которого из компонентов (в том же агрегатном состоянии) не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно ΔS при смешении газов $\Delta H=0$; $\Delta V=0$; $\Delta S=\Delta S_{ид}$. В идеальном растворе энтропия взаимодействия различных молекул равна энтропии взаимодействия однородных молекул, а объемы всех компонентов равны между собой. Таким образом, в идеальном растворе, в отличие от идеального газа, существует взаимодействие между молекулами.

Так как взаимодействие всех молекул одинаково, то они будут равномерно распределяться в пространстве и при смешении компонентов идеального раствора изменение энтропии не будет отличаться от ΔS идеального газа, поэтому $\Delta H=0$. Объем также не меняется, так как объем всех молекул одинаков.

Растворы, близкие к идеальным, существуют; они образуются из веществ, близких по своей природе: смеси изотопов, смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений и так далее.

Для изменения химического потенциала пользуются выражениями

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1; d\mu_1 = RT d \ln N_1; \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2; d\mu_2 = RT d \ln N_2.$$

При равновесии μ_i i -го компонента в жидкости и паре (μ_i') равны ($\mu_i = \mu_i'$). Если пар равен идеальному газу; $\mu_i' = \mu_i^0 + RT \ln P_i$, $d\mu_i = d\mu_i'$ или $RT d \ln P_i = RT d \ln N_i$, а $d \ln P_i = d \ln N_i$.

Интегрируем от P_i^0 до P_i и от $N_i=1$ до N_i :

$$\int_{P_i^0}^{P_i} d \ln P_i = \int_1^{N_i} d \ln N_i \quad (3.4)$$

$$\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln N_i \quad (3.5)$$

$P_i = P_i^0 N_i$, отсюда

$$P_1 = P_1^0 N_1, \quad (3.6)$$

$$P_2 = P_2^0 N_2, \quad (3.7)$$

P_1^0 — давление пара над чистым жидким растворителем,

P_2^0 — давление пара над чистым растворенным веществом.

Это выражение закона Рауля: равновесное парциальное давление пара компонента в идеальном растворе пропорционально мольной доле этого компонента в растворе. Зависимость парциального давления пара от состава имеет вид прямой.

Предельно разбавленные растворы. Предельно разбавленными растворами называются растворы, в которых концентрация растворенного вещества бесконечно мала. В таких растворах растворитель подчиняется закону идеальных растворов, а растворенное вещество — нет. Отсюда в предельно разбавленном растворе для растворителя можно использовать все уравнения, справедливые для идеальных растворов, в том числе закон Рауля. По закону Рауля для предельно разбавленных растворов можно определить M_2 растворенного нелетучего вещества. Поскольку по закону Рауля

$$\frac{P - P_1}{P_1^0} = N_2; \quad (3.8)$$

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2; \quad (3.9)$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}; \quad (3.10)$$

$$n_2 = \frac{G_2}{M_2}; n_1 = \frac{G_1}{M_1}; \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{\frac{G_2}{M_2}}{\frac{G_1}{M_1}}. \quad (3.11)$$

Подставим (3.9, 3.10, 3.11) в 3.8, получим молекулярную массу растворенного вещества M_2 :

$$M_2 = \frac{\Delta P \cdot G_1}{G_2 \cdot P_1^0} \cdot M_1.$$

Для растворенного вещества

$$d \ln P_2 = d \ln N_2. \quad (3.12)$$

$P_2 = K_2 N_2$ — это уравнение Генри, где

$$K_2 = \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left| \frac{P_2}{N_2} \right| \quad (3.13)$$

– парциальное давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.

K_2 определяется экстраполяцией опытных данных.

Неидеальные растворы. Все растворы, которые не подчиняются термодинамическим законам идеальных и предельно разбавленных растворов, называются неидеальными растворами.

Согласно Льюису,

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1; \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2; \\ \int_{P_i^0}^{P_i} d \ln P_i &= \int_1^{a_i} d \ln a_i \quad \frac{P_i}{P_i^0} = a_i; \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$P_1 = P_1^0 a_1; \quad (3.15)$$

$$P_2 = P_2^0 a_2. \quad (3.16)$$

Здесь за стандартное состояние выбраны чистые вещества.

3.3. Температура кипения растворов нелетучих веществ

Рассмотренные закономерности для давления насыщенного пара в приложении к разбавленным растворам нелетучих веществ дают возможность вычислить температуру кипения раствора.

Жидкость начинает кипеть, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Так как пар раствора насыщенного вещества содержит лишь чистый растворитель, то в соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара такого раствора будет всегда меньше давления насыщенного пара чистого растворителя при той же температуре.

На рис. 3.1 АВ – давление насыщенного пара чистого растворителя; А'В' – над раствором.

Температура кипения раствора Т всегда выше температуры кипения растворителя T_0 при том же давлении.

Разность $\Delta T = T - T_0$ тем больше, чем больше мольная доля N_2 растворенного вещества в растворе.

Пусть раствор разбавлен и подчиняется закону Рауля (3.17). Найдем количественную зависимость ΔT от концентрации раствора при давлении насыщенного пара раствора, равном постоянному внешнему давлению. Логарифмируем и дифференцируем при $P_0 = 1$ атм:

$$P_1 = P_1^0 N_1 = P^0 = \text{const}, \quad (3.17)$$

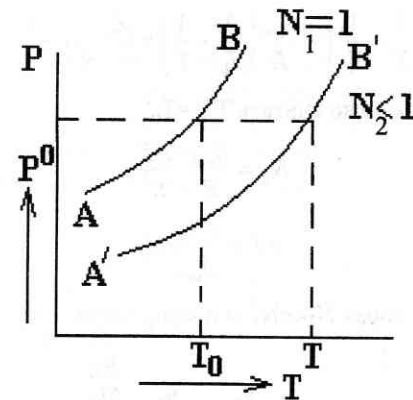


Рис. 3.1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

$$\ln P_1 = \ln P_1^0 + \ln N_1 = \ln P_0, \text{ так как } P_0 = \text{const};$$

$$\frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{d \ln P_1^0}{dT} + \frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{d \ln P_0}{dT} = 0.$$

По уравнению Клапейрона-Клаузиуса (3.18)

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{\lambda_{\text{учн}}}{RT^2}; \quad (3.18)$$

$$\frac{-d \ln N_1}{dT} = \frac{\lambda_{\text{учн}}}{RT^2}; \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P_1^0}{dT} &= \frac{d \ln N_1}{dT}; \\ \frac{-d \ln(1 - N_2)}{dT} &= \frac{\lambda_{\text{учн}}}{RT^2}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Так как N_2 – малая величина, можно разложить $\ln(1 - N_2)$ в ряд и ограничиться первым членом:

$$-\ln(1 - N_2) = N_2 + \frac{N_2^2}{2!} + \dots$$

Подставим полученную формулу в (3.20):

$$\frac{dN_2}{dT} = \frac{\lambda_{\text{учн}}}{RT^2}, \quad \int_0^{N_2} dN_2 = \frac{\lambda_{\text{учн}}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2},$$

$$N_2 = -\frac{\lambda_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\lambda_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\lambda_{исп}(T - T_0)}{RT_0 T} = \frac{\lambda_{исп}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0 T}.$$

Так как $(T_0 - T)$ мала, можно считать $TT_0 = T_0^2$

$$N_2 = \frac{\lambda_{исп}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2}, \quad (3.21)$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{исп}} N_2 \quad (3.22)$$

в разбавленных растворах $N_2 \ll N_1$, и $n_2 \ll n_1$, тогда

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1}}. \quad (3.23)$$

Если $g_1 = 1000$ г, то, подставив (3.23) в (3.22), получим:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\frac{\lambda_{исп}}{M_1} \cdot 1000} \cdot \frac{g_2}{M_2}, \quad (3.24)$$

или

$$\Delta T = E \cdot \frac{g_2}{M_2}.$$

Величина $E = \frac{0,002T_0^2}{L_1}$ постоянна для определения растворителя и называется

эбулиоскопической постоянной. Она не зависит от природы растворенного вещества, формально равна повышению температуры кипения раствора одного моля вещества в 1000 г растворителя и называется *молекулярным повышением температуры кипения*. При $m \rightarrow 1$ уравнение перестает быть верным из-за допущений.

Уравнения (3.23 – 3.24) позволяют вычислить молекулярный вес растворенного вещества M_2 , если известно повышение температуры кипения ΔT раствора определенной весовой концентрации. Этот метод определения молекулярного веса называется *эбулиоскопией*.

3.4. Выделение твердого растворителя из растворов

Температура затвердевания раствора с малой концентрацией растворенного вещества – это температура, при которой данный раствор становится насыщенным относительно твердого растворителя.

При температуре начала затвердевания раствор и твердый растворитель находятся в равновесии и показатели давления насыщенного пара растворителя над раствором и над твердым растворителем должны быть равны. Так как давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем давление пара над жидким растворителем при той же температуре, то раствор будет затвердевать при более низкой температуре, чем растворитель.

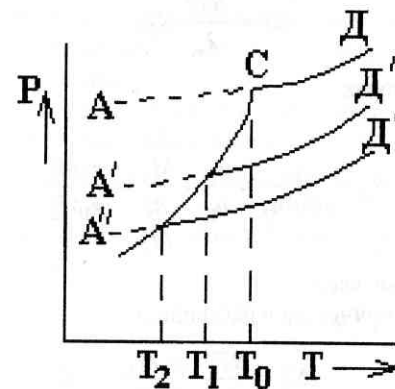


Рис. 3.2. Влияние концентрации раствора на температуру кристаллизации растворителя

На рис. 3.2 AD – зависимость давления насыщенного пара чистого жидкого растворителя от температуры. Кривая BC – давление пара чистого твердого растворителя. A'D' и A''D'' – давление пара растворителя над растворами нелетучего вещества с постоянной концентрацией $N' < N''$.

Точки пересечения кривых AD, A'D', A''D'' с кривой BC определяют температуры начала затвердевания соответствующего чистого жидкого растворителя (T_0) и растворов (T_1, T_2). Из рисунка видно, что понижение температуры начала затвердевания $T_0 - T$ становится более значительным по мере увеличения концентрации раствора.

Мы имеем для растворенного вещества

$$\ln a_2 = \frac{-\lambda_{пл}(T_0 - T_1)}{RT_0 \cdot T_1}. \quad (3.25)$$

Для растворителя, когда он кристаллизуется при охлаждении раствора, можно написать:

$$-\ln(1 - N_2) = \frac{\lambda_{пл}(T_0 - T_1)}{RT_0 T_1}, \quad (3.26)$$

но

$$-\ln(1 - N_2) = \frac{N_2}{1!} + \frac{N_2^2}{2!} + \dots$$

$$T_0 - T = \Delta T, \text{ а } T_0 T_1 = T_0^2,$$

отсюда

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{nn}} N_2. \quad (3.27)$$

В разбавленных растворах

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_2}{\frac{g_1}{g_2} M_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2},$$

где M_1 и M_2 – молярные веса,

g_1 и g_2 – весовые количества в растворе.

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{nn}} \cdot \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}. \quad (3.28)$$

Пусть $g_1 = 1000$ г, тогда $g_2/M_2 = m$.

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 \cdot g_2}{\lambda_{nn} \cdot 1000 \cdot M_2}, \quad (3.29)$$

где $\frac{\lambda_{nn}}{M_1} = L$ – удельная теплота плавления растворителя.

$$K = \frac{RT_0^2}{\frac{\lambda_{nn}}{M_1} \cdot 1000}; \quad (3.30)$$

$$\Delta T = K \cdot \frac{g_2}{M_2}; \quad (3.31)$$

$$\Delta T = Km, \quad (3.32)$$

где $K = \Delta T$ при $C=1$ моль/1000 г растворителя. То есть K равна понижению температуры затвердевания, которое наблюдалось бы в растворе 1 моля вещества в 1000 г растворителя.

K – молекулярное понижение точки затвердевания раствора. Уравнение дает возможность определить молекулярный вес M_2 растворенного веще-

ства по понижению точки затвердевания раствора ΔT , содержащего g_2 г в 1000 г растворителя:

$$M_2 = K \cdot \frac{1000}{\Delta T} \cdot \frac{g_2}{g_1}. \quad (3.33)$$

Правильные результаты получаются при отсутствии диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества в разбавленном растворе.

Изучение температуры затвердевания называется криоскопией, а метод определения молекулярных весов – криоскопическим. K называется также криоскопической константой.

Используя (3.32), можно определить температуру начала затвердевания растворителя. В том случае, когда компоненты не образуют химических соединений, температуры начала затвердевания каждого компонента будут понижаться по мере увеличения его концентрации в растворе. Изображая графически соответствующие температуры как функцию состава, получим на диаграмме две кривые.

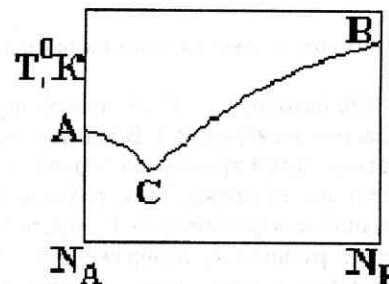


Рис. 3.3. Зависимость температур кристаллизации компонентов от состава раствора

Кривая AC – температура начала затвердевания бензола, а кривая BC – температура начала затвердевания нафталина. Обе кривые пересекаются в точке C, которая отвечает раствору, насыщенному обоими компонентами. Из этого раствора оба компонента будут совместно выделяться в твердом состоянии, образуя так называемую эвтектическую смесь, или эвтектику. Точка C называется эвтектической точкой.

3.5. Осмос

Явление осмоса заключается в самопроизвольном переходе растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (мем-

браной), пропускающей молекулы растворителя и полностью или частично задерживающей молекулы или ионы растворенных веществ. Осмос будет также наблюдаться при разделении полупроницаемой мембраной двух растворов различной концентрации. Рассмотрим сосуд, разделенный перегородкой (осмометр) (рис. 3.4).

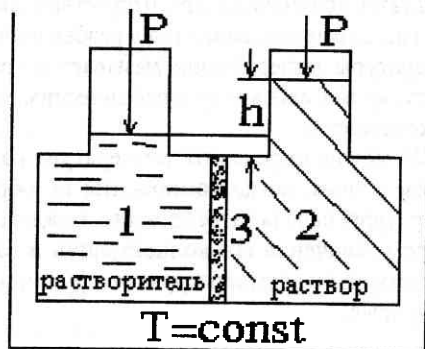


Рис. 3.4. Схема возникновения осмотического давления

В первой части сосуда находится H_2O , во второй части – раствор. Они разделены полупроницаемой мембраной 3. Вначале уровни в обеих частях сосуда будут одинаковыми. Затем уровень во второй части сосуда (за счет проникновения раствора) начнет повышаться: сначала быстро, потом медленнее и, наконец, установится равновесие. Разность уровней станет постоянной. Это положение равновесия изображено на рис. 3.4. Давление, отвечающее такому равновесию, называется осмотическим. Осмотическое давление равно такому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной. Высоту столба раствора можно перевести в осмотическое давление по уравнению: $\pi = h \cdot g \cdot \rho$, где g – ускорение, обусловленное гравитацией ($9,8 \text{ м/с}^2$); ρ – плотность раствора, h – высота столба жидкости при установлении равновесия.

При увеличении концентрации раствора осмотическое давление будет увеличиваться.

Идеальная мембрана должна обладать высокой разделяющей способностью, совсем не пропускать молекулы растворенного вещества. Основная проблема состоит в получении полупроницаемых мембран, отвечающих этому требованию. Они готовятся из полимерных пленок, стекла (ацетаты, целлюлозы), металлической фольги. Для измерения осмотического давления применяются пористые мембраны, полученные введением в полимер различных добавок с последующим их вымыванием.

Явление осмоса начали изучать во второй половине XIX века. Количественную зависимость осмотического давления от концентрации и температуры установил Вант-Гофф:

$$\pi = cRT, \quad (3.34)$$

где: C – концентрация раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Предложенное Вант-Гоффом уравнение экспериментально подтверждалось при исследовании разбавленных растворов с концентрацией $C \leq 0,01 \text{ м/л}$. Оно напоминает уравнение состояния идеальных газов Клапейрона-Клаузиуса, поэтому осмотическое давление можно определить как такое давление газа, которым обладало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор.

Схожесть уравнений не случайна, поскольку отражает физическое сходство систем на молекулярном уровне. В равновесной осмотической системе растворенное вещество играет роль, аналогичную атомам идеального газа, а растворитель – роль вакуума. В настоящее время это уравнение выводится строго на основе главного термодинамического условия равновесия гетерогенной системы – равенства химического потенциала во всех фазах.

При равновесии химический потенциал растворителя должен быть одинаков в чистом растворителе и в растворе. Температура при этом постоянна. Имеем: в чистом растворителе μ_1^0 (при данном P и $N_1=1$); в растворе химический потенциал учитывает изменение давления от P до $(P+\pi)$ и изменение состава от $N=1$ до N_1 .

$$\mu_1^0 = \mu_1^0 + \Delta\mu_1 / \rho + \pi + \Delta\mu_1 / N_1 = 1. \quad (3.35)$$

(растворитель) (раствор)

Влияние давления на химический потенциал отражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, \eta} = \bar{V}_1, \quad (3.36)$$

где \bar{V}_1 – парциальный мольный объем растворителя. Так как жидкость трудно сжимается, то парциальный объем растворителя V_1 можно считать постоянным. Тогда:

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu_1 = \int_{\rho}^{\rho+\pi} \bar{V}_1 dP. \quad (3.37)$$

Химический потенциал растворителя связан с его содержанием в растворе уравнением:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1. \quad (3.38)$$

Проинтегрируем (3.37) и с учетом (3.38) получим (3.39):

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \cdot \ln a_1. \quad (3.39)$$

Для предельно разбавленных растворов уравнение можно записать:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \cdot \ln N_1; \quad (3.40)$$

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) \approx -N_2 \approx -\frac{n_2}{n_1}. \quad (3.41)$$

Из (3.40) с учетом (3.41) получим:

$$\bar{V}_1 \cdot \pi = RT \cdot N_2 = RT \cdot \frac{n_2}{n_1}, \quad (3.42)$$

$$n_1 \cdot \bar{V}_1 = V_{\text{раствора}}, \quad \pi = RT \cdot \frac{n_2}{n_1 \cdot \bar{V}_1}.$$

В результате преобразований получим:

$$\pi = \frac{n}{V} \cdot RT = cRT. \quad (3.43)$$

Так как величина осмотического давления зависит только от концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы, то осмотическое давление растворов также называется коллигативным свойством. Это свойство используется для определения молекулярной массы вещества M_2 , в особенности макромолекул:

$$M_2 = \frac{RT \cdot g}{V \cdot \pi}.$$

Для таких молекул легче подобрать мембрану с большой разделяющей способностью.

Осмотическое давление увеличивается с ростом температуры по уравнению Вант-Гоффа. Расчет по этому уравнению можно проводить до $C \leq 0,01$ моль/л.

В последние годы широкое практическое применение получили методы обратного осмоса и ультрафильтрации. Большие заслуги в разработке и применении этих методов имеет кафедра процессов и аппаратов МХТИ им. Д.И. Менделеева во главе с проф. Ю.И. Дытнерским.

Метод обратного осмоса заключается в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие молекулы растворителя и задерживающие частицы растворенных веществ. Разберем рис. 3.5.

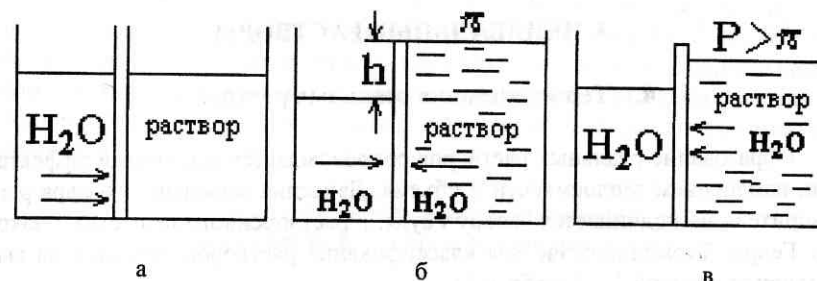


Рис. 3.5. Схема возникновения обратного осмоса: а) осмос; б) равновесие; в) обратный осмос

Имеющиеся равные объемы (рис. 3.5,а) по обеим сторонам мембран в результате перехода части растворителя меняют свои значения. На рис. 3.5,б система находится в равновесии, при котором давление равно осмотическому. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, – рабочее давление P (рис. 3.5,в), то перенос растворителя будет осуществляться в обратном направлении, что и явилось причиной возникновения термина «обратный осмос».

В тех случаях, когда осмотическое давление пренебрежимо мало по сравнению с рабочим давлением, процесс разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран называют *ультрафильтрацией*.

Практическое применение обратный осмос и ультрафильтрация находят в химической технологии и нефтепереработке (разделение азеотропных, близкикопнящих, нетермостойких смесей, концентрирование и очистка растворов), в биологии, медицине, пищевой технологии (процессы обезживания, концентрирования, очистки препаратов пищевых продуктов вместо выпаривания и замораживания).

В настоящее время метод обратного осмоса и ультрафильтрации является одним из самых эффективных и универсальных в процессах очистки и опреснения воды. Чистая пресная вода – это жизнь, а ее очень не хватает в

мире вследствие загрязнения и истощения ее запасов. Задача получения пресной воды из солевых, морских и сточных вод является актуальной, и ее решение определяет развитие экономики страны. С помощью методов обратного осмоса из воды удаляются соли, токсические вещества, микроорганизмы. Метод является экономически выгодным. При опреснении методом обратного осмоса морской воды затраты в 10-15 раз ниже, чем при опреснении дистилляцией. В процессах очистки сточных вод обратный осмос получил название *промышленных почек*.

4. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

4.1. Термодинамика реальных растворов

Образование реальных растворов сопровождается тепловыми эффектами, изменением теплоемкости и объема. Давление насыщенного пара растворителя не подчиняется закону Рауля, а растворенного вещества – закону Генри. Термодинамическая классификация растворов основана на выполнении условий 1 – 5 (табл. 4.1).

Неидеальными называются такие растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из перечисленных условий идеальности. В зависимости от знака отклонения реальные растворы могут иметь положительное или отрицательное отклонение от идеальности.

Таблица 4.1

Термодинамическая классификация растворов

№	Идеальный раствор	Положительные отклонения	Отрицательные отклонения
1	$P = P^0 N$	$P > P^0 N$	$P < P^0 N$
2	$\Delta H_{cm} = 0$	$\Delta H_{cm} > 0$	$\Delta H_{cm} < 0$
3	$\Delta V_{cm} = 0$	$\Delta V_{cm} > 0$	$\Delta V_{cm} < 0$
4	$\Delta S_i = -R \ln N_i$	$\Delta S_i > -R \ln N_i$	$\Delta S_i < -R \ln N_i$
5	$\Delta \mu_i = RT \ln N_i$	$\Delta \mu_i > RT \ln N_i$	$\Delta \mu_i < RT \ln N_i$

Наличие положительных отклонений показывает, что образование раствора затруднено по сравнению с совершенными. При больших положительных отклонениях жидкости расслаиваются. Отрицательные отклонения указывают на более сильную тенденцию к образованию раствора, чем в случае идеального раствора. Это означает облегчение образования реального раствора по сравнению с идеальным.

При соблюдении некоторых условий реальные растворы называются регулярными ($\Delta S_i = -R \ln N_i$, но $\Delta H_{cm} \neq 0$, $\Delta V_{cm} \neq 0$), атермическими ($\Delta H_{cm} = 0$, $\Delta V_{cm} = 0$, $\Delta S_i \neq -R \ln N_i$). В нашем курсе мы не будем рассматривать особенности этих типов растворов.

Другой способ классификации растворов основан на сопоставлении фазовых диаграмм состояния. Наиболее распространены два метода представления термодинамических функций реальных растворов. Один из них состоит в использовании активностей (a) или коэффициентов активностей (γ) в качестве исходных величин для расчета термодинамических функций. Этот способ был введен Льюисом в 1907 г. Второй метод состоит в использовании «избыточных» термодинамических функций (μ^E , S^E , V^E , H^E), представляющих разность между значениями μ , S , V , H неидеального и соответствующего ему гипотетического идеального раствора при тех же температурах, давлениях и составе. Этот способ был предложен Скэтчардом в 1931 г.

4.2. Активность и коэффициенты активности растворов неэлектролитов

Многообразные эффекты неидеальности реальных растворов в современной термодинамике учитываются с помощью активностей. Активность связана с химическим потенциалом компонента раствора уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (4.1)$$

где: a_i – активность i -го компонента;

μ_i^0 – химический потенциал в стандартном состоянии.

При определении активности существенное значение имеет выбор стандартного состояния. В термодинамике растворов наибольшее распространение имеют две системы стандартных состояний – симметричная и несимметричная.

Для растворов, в которых оба компонента выступают как равноправные (растворы неэлектролитов), за стандартное состояние каждого из компонентов принимают состояние чистого вещества. Это симметричная система стандартных состояний.

Так как все растворы при достаточном разбавлении приближаются к идеальному, часто в качестве стандартного состояния компонентов выбирают их состояние в бесконечно разбавленном растворе. Такая система стандартного состояния называется несимметричной. Сущность ее заключается в следующем:

1) для растворителя в качестве стандартного выбирается состояние чистого вещества;

2) для растворенных веществ за стандартное состояние принимают их состояние в бесконечно разбавленном растворе.

Несимметричная система применяется к растворам электролитов.

Еще одной важной характеристикой неидеального раствора служит коэффициент активности. Коэффициент активности учитывает все многообразные эффекты взаимодействия между частицами в растворе:

$$a = \gamma \cdot m. \quad (4.2)$$

Выбор стандартного состояния подразумевает соответствующую нормировку коэффициентов активности: в симметричной системе

$$\lim_{m_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (i=1, 2, \dots, k);$$

в несимметричной –

$$\lim_{m_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1 \quad \lim_{m_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (i=2, \dots, k).$$

В каждой концентрационной шкале существует свой коэффициент активности:

$f = a/N$, где N – мольная доля;

$\gamma = a/m$, m – моляльная концентрация;

$\gamma' = a/c$, c – молярная концентрация.

Коэффициент активности f называется рациональным коэффициентом активности. Широко используется, особенно в применении к растворам электролитов, коэффициент γ , называемый практическим коэффициентом. Коэффициент γ' используется реже, он называется мольным коэффициентом активности. В разбавленных растворах эти коэффициенты примерно равны друг другу.

4.3. Методы определения активности и коэффициентов активности

1. Расчет по давлению пара.

Активность и коэффициент активности можно вычислить по данным о равновесии жидкость – пар при помощи следующих соотношений:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = \frac{PN_i'}{P_i^0}; \quad (4.3)$$

$$\gamma = \frac{a_i}{N_i} = \frac{P_i}{P_i^0 \cdot N_i} = \frac{PN_i'}{P_i^0 \cdot N_i}, \quad (4.4)$$

где: P_i – парциальное давление i -компонента;

P_i^0 – давление насыщенного пара i -компонента в чистом виде;

N_i' , N_i – мольная доля в газовой фазе и в растворе соответственно.

2. Расчет по понижению температуры замерзания.

Для реальных растворов молярную долю растворителя в уравнении

$$\Delta T_s = -\frac{RT_1 \cdot T_1^0}{\Delta H} \ln N_i \quad (4.5)$$

заменяют на активность

$$\Delta T_s = -\frac{R(T^0)^2}{\Delta H} \ln a_i. \quad (4.6)$$

Из этого уравнения, используя экспериментальные данные о понижении температуры замерзания раствора, рассчитывают активность растворителя.

Активность растворенного вещества рассчитывается из следующего соотношения:

$$\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m \frac{j}{m} dm + j, \quad (4.7)$$

где:

$$j = 1 - \frac{\Delta T_s}{K m}. \quad (4.8)$$

Для очень разбавленных растворов

$$\ln \gamma = \ln \frac{a_2}{m} = -2j. \quad (4.9)$$

Аналогично могут быть рассчитаны активности растворителя и растворенного вещества из данных эбулиоскопии.

3. Расчет по уравнению Гиббса-Дюгема.

Активность и коэффициент активности одного из компонентов бинарного раствора могут быть рассчитаны, если известны активность и коэффициент активности для другого компонента.

Уравнение Гиббса-Дюгема

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (4.10)$$

может быть преобразовано:

$$d\mu_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\mu_1.$$

Имея в виду, что $d\mu = RT d \ln a$, получим

$$d \ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1,$$

или

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1.$$

После интегрирования

$$\ln \gamma_2' - \ln \gamma_2 = -\int_{\gamma_1}^{\gamma_1'} \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1. \quad (4.11)$$

В симметричной системе стандартных состояний интегрирование следует проводить от N_1 , характеризующей раствор данного состава, до $N_1'=0$ (или, что то же, $N_2=1$) или $N_1/N_2=0$. Интеграл может быть вычислен графически как площадь под кривой

$$N_1/N_2=f(\ln \gamma_1),$$

ограниченной вышеуказанными пределами.

4. Расчет по коэффициенту распределения.

Закон распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями для неидеальных растворов имеет вид:

$$K = \frac{a_1}{a_2}, \quad (4.12)$$

где K – коэффициент распределения;

a_1 и a_2 – активности растворенного вещества в двух растворителях, находящихся в равновесии.

Для расчета активности растворенного вещества в одном растворителе надо знать активность его в другом растворителе.

Если K велико, то при увеличении общего количества растворенного вещества второй раствор может оставаться идеальным вплоть до насыщения. Тогда закон распределения можно записать:

$$K=a_1/m_2. \quad (4.13)$$

5. Расчет по осмотическому давлению.

Этот метод основан на использовании уравнения

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln a_1, \quad (4.14)$$

связывающего осмотическое давление с активностью растворителя и его парциальным молярным объемом \bar{V}_1 .

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Я.И., Древинг В.П. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1969; 1973.
2. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
3. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974; 1978.
4. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
5. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980.
6. Стромберг А.Г., Семенченко Д.П. Физическая химия. М.: Химия, 1973.
7. Физическая химия / Под ред. Б.П. Никольского Л.: Химия, 1987.
8. Скорнякова Т.Н. Растворы неэлектролитов. М.: Изд-во МХТИ, 1981.
9. Белоусова В.Н., Петрова Н.И. Термодинамика растворов неэлектролитов. Томск: Изд-во ТГУ, 1991.

Учебное издание

Людмила Константиновна Ягунова

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Практическое пособие

Редактор Л.Г. Ванцева.

Оригинал-макет подготовлен И.А. Хрусталевым

Подписано в печать 11.03.2002 г. Бумага для множительных аппаратов.

Формат 60×90 ¹/₁₆. Гарнитура «Таймс». Ризограф.

Усл. печ. л. 1,8. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 120 экз. Заказ 72 .

Издательство Калининградского государственного университета,
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14