

# 1 Растворы

## 1.1 Общие свойства растворов

**Растворы** – однородные (гомогенные) смеси двух и более компонентов, причём содержание каждого компонента в этих смесях может непрерывно меняться. Растворы могут представлять собой системы, находящиеся в *жидком, твёрдом или газообразном* состоянии.

Общим признаком растворов является стремление компонентов к смещению.

Существуют две теории взаимодействия частиц в растворе:

1) *Физическая* теория, предложенная Вант-Гоффом. По этой теории частицы растворённого вещества ведут себя как молекулы газа. Для описания системы применяются законы газового состояния, не учитывается химическое взаимодействие между молекулами. Примером является раствор одного изотопа элемента в другом.

2) *Химическая* (сольватная) теория растворов, предложенная Менделеевым. В этой теории предлагается учитывать химическое взаимодействие между растворителем и растворённым веществом. В результате этого взаимодействия образуются *сольваты* – более-менее устойчивые соединения различных веществ с растворителями. Такой раствор образуется с выделением значительных количеств энергии и по свойствам отличается от смеси исходных компонентов, то есть проявляет признаки химического соединения.

### **Количественные характеристики растворов (концентрации)**

**Концентрация** – количественная характеристика раствора. Для их расчета указывают количество растворённого вещества, приходящегося на объёмную или весовую единицу раствора. Концентрации бывают:

1. **молярная** - число молей растворенного вещества  $\nu$  на 1 л раствора;

2. **моляльная** - число молей растворенного вещества  $\nu$  на 1000 г раствора;

**3. мольная доля** - отношение числа молей данного вещества к сумме молей всех компонент раствора.

$$N_1 = n_1 / \sum n_i$$

Растворы могут иметь любое агрегатное состояние: *газ, жидкость, твёрдое тело*. Если один из компонентов раствора в чистом виде при рассмотрении является жидкостью, а другой - газом или твёрдым телом, то первый компонент называют *растворителем*, а второй - *растворённым веществом*. Если оба компонента – жидкости, то понятие “растворитель” вводится, если один из компонентов резко преобладает.

В растворе можно выделить три типа взаимодействия в растворах:

- а) между частицами растворителя;
- б) между частицами растворителя и частицами растворённого вещества;
- в) между частицами растворённого вещества.

Взаимодействие между частицами растворителя и между частицами растворителя и частицами растворённого вещества присутствуют всегда; взаимодействие между частицами растворённого вещества - только в концентрированных растворах. При низкой концентрации взаимодействие между частицами растворённого вещества отсутствует. То есть для разбавленных растворов закономерности взаимодействия между частицами проще всего. Поэтому широко используется понятие “*предельно разбавленный раствор*”.

Если закономерности, свойственны разбавленным растворам, сохраняются при высоких концентрациях, то раствор называется идеальным (например, к ним относится раствор, образованный двумя *гомологами* - спиртами или углеводородами).

Слой молекул, примыкающих к частице растворённого вещества, называется *сольватной оболочкой*. Образование такой оболочки называется *сольватацией* растворённого вещества.

*Насыщенный раствор* - это раствор, в котором образовалась предельная для данной температуры концентрация растворённого вещества. Достигнутая предельная концентрация – *растворимость*.

Растворимы, как правило, вещества, способные образовывать новые водородные связи взамен разрушенных (содержащие атомы кислорода, в особенности гидроксильные группы, либо атомы азота). Хорошо растворимы в воде низшие спирты, альдегиды, кетоны, мочевины, формальдегиды (ацетон  $\text{CH}_3\text{OH}$ , спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , мочевины  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , формамид  $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ).

Смешивающиеся с водой в любых пропорциях вещества называются *гидрофильными*.

*Гидрофобные* вещества плохо растворимы в воде. Растворимость солей зависит от прочности кристаллической решётки и от сольватирующей способности молекул растворителя.

Образование ионов в воде называется *электролитической диссоциацией* вещества, образованные ионы – *электролиты*.

### ПРИМЕР

Рассчитаем из массовой концентрации молярную концентрацию растворённого вещества. Для этого надо знать плотность раствора  $\rho$ .

1 грамм раствора имеет объем  $V=1/\rho$  мл;

1 кг имеет объем  $V=1/\rho * 1000$  л

Пусть массовая концентрация раствора вещества  $\gamma_v$

Количество молей растворённого вещества =  $\gamma_v/Mr_2$

Это количество молей растворённого вещества делим на количество литров.

Тогда молярная концентрация  $C$

$C=1000 \rho \gamma_v / Mr_2$  (моль/л).

Пусть известна мольная доля  $X_i=v_i/\sum v$ .

Пусть в  $1$  моле раствора содержится  $x_2$  моль ( $x_2 Mr_2$  граммов) растворённого вещества. Тогда в растворе содержится

$(1-x_2)$  моль ( $(1-x_2) M_{r1}$  граммов) растворителя.

Массовая концентрация выражается через мольные доли следующим образом:

$$\gamma_6 = M_{r2} x_2 / (M_{r2} x_2 + M_{r1}(1-x_2))$$

Масса 1 моль раствора будет равна  $M_{r2} x_2 + M_{r1}(1-x_2)$ . Тогда

$$V = (M_{r2} x_2 + M_{r1}(1-x_2)) / \rho,$$

И число молей  $C$  на 1000 мл (1 л) раствора (молярная концентрация)

$$C = 1000 x_2 \rho / (M_{r2} x_2 + M_{r1}(1-x_2))$$

## 1.2 Способы выражения концентраций растворов.

**Концентрация - количественная характеристика растворов.** Виды концентраций бывают следующие:

1) *Весовые проценты, или массовая концентрация* - процент вещества **B** в растворе, состоящим из веществ **A** и **B**, вычисляется по формуле:

$$C_B (\text{масс \%}) = (m(B) / m(A+B)) * 100\%,$$

где **A**, **B** - весовые количества каждого компонента в смеси.

2) *Молярная* - число молей растворённого вещества на литр раствора;

$$C_{\text{молярная}} = n_2 / \text{1 литр раствора}$$

3) *Моляльная* - число молей раствора вещества на 1000 г растворителя;

4) *Мольные доли* - отношение числа молей данного вещества к сумме молей всех компонентов входящих в состав раствора веществ;

$$N_1 = n_1 / \sum n_i$$

Концентрации под номерами 3 и 4 не зависят от температуры

ПРИМЕР Раствор содержит 80,8г уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $M=60,1$  г/моль) на 1 л раствора при 20 °С. Плотность раствора 1,0097 г/см<sup>3</sup>.

Найти все виды концентраций для данного раствора.

1. *Массовая*

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) (\text{вес \%}) = 80,8 \text{ г} / 1,0097 * 1000 * 100\% = 8\%$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 1009,7 - 80,8 / 1009,7 * 100\% = 92\%$$

2. *Молярная*

$$C(\text{CH}_3\text{COOH})=80,8 \text{ г/л} / 60,1 \text{ г/моль} = 1,34 \text{ моль/литр}$$

3. Молярная

$$C(\text{CH}_3\text{COOH})=1,34 \text{ моль/литр} / 1009,7-80,8*1000=1,45 \text{ моль на } 1000 \text{ г H}_2\text{O}$$

4. Молярная доля уксусной кислоты

$$N(\text{CH}_3\text{COOH})= (80,8/60,1)/((80,8/60,1)+(1009,7-80,8/18))=0,025$$

Если смесь состоит из  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_n$  молей разных компонентов, то

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n = \sum n_i$$

$$N_i = n_i / \sum n_i$$

$$\sum N_i = 1$$

*Нормальный раствор (1 н.)* – раствор, в 1 литре, которого находится 1 грамм-эквивалент растворённого вещества.

*Грамм-эквивалентом* называется некоторое количество данного вещества, которое замещается либо реагирует с 1 молем атомов водорода.

### 1.3 Химический потенциал компонента раствора.

В самопроизвольных процессах всегда выполняются следующие условия:

$$\Delta F \leq 0 \quad (T, V = \text{const});$$

$$\Delta Z \leq 0 \quad (T, P = \text{const}).$$

$$Z = U - TS + PV; \quad Z = H - TS$$

По общему определению

$$\mu_i = (dZ_n / dn_i)_{p, T, n_j \neq i = \text{const}} \quad (1)$$

$Z_n$  – парциальная величина

По определению Менделеева, растворами называются неустойчивые химические соединения, находящиеся в состоянии диссоциации и изменяющие свой состав в зависимости от температуры и концентрации.

То есть в раствор входят не только растворитель и растворяемое вещество, но и продукты их взаимодействия. В этом заключается суть гидратной (сольватной) теории растворов.

Физическая теория подкрепляется тем, что ряд свойств разбавленных растворов (давление пара над раствором, повышение температуры кипения, понижения температуры замерзания, осмотическое давление) зависит только от пропорции молекул составных частей (концентрации), но не зависит от их природы (коллигативные свойства).

Современная теория растворов сочетает оба подхода.

#### 1.4 Химические потенциалы

Основной признак химических реакций - изменение состава системы. Поэтому для процессов общее изменение энергии при различных процессах да бы представляли не только как функция так для параметров, но и молей вещества, участвующих в реакции.

$U = \phi(V, S, n_1, n_2, n_3)$ , где  $n_1, n_2, n_3$  - количество молей вещества, участвующих в процессе.

*Химическим потенциалом* называется приращение внутренней энергии данной фазы системы с повышением числа молей данного вещества на единицу при неизменных  $V, S$  и количестве молей остальных веществ, участвующих в образовании фазы.

$$\mu_i = (dU / dn_i)_{V,S}$$

При равновесии соблюдается равенство:

$$\sum \mu_i n_i < 0$$

Самопроизвольный процесс возможен только тогда, когда

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

$$\mu_i = (dU / dn_i)_{V,S} = (dH / dn_i)_{p,S} = (dF / dn_i)_{V,T} = (dZ / dn_i)_{p,T}$$

*Изобарно-изотермическим потенциалом* называется максимальная полезная работа.

$$Z = H - TS$$

$$Z = U - TS + pV$$

$$Z = F + pV$$

$$H = Z + TS$$

При постоянном давлении

$$\Delta Z = \Delta F + p\Delta V$$

$$-\Delta Z = -\Delta F - p\Delta V = A_{max} - p\Delta V = A'_{max},$$

где  $A'_{max}$  - максимальная полезная работа

Убыль изобарного потенциала равняется работе, совершённой системой при изотермически изобарном процессе, то есть максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления.

В любой замкнутой системе (цикле) самопроизвольные процессы идут с совершением работы ( $A > 0$ ) а, следовательно, с понижением значения  $F(T, V = const)$  или  $Z(T, p = const)$ .

Самопроизвольные процессы происходят, пока не установится состояние равновесия, что соответствует минимуму  $Z$  или  $F$ . Это значит, что в равновесных системах невозможны никакие самопроизвольные превращения.

При введении в раствор при постоянных давлении и температуре  $dn_i$  молей  $i$ -го компонента изменение энергии Гиббса

$$Z = U - TS + pV,$$

где  $Z = H - TS$

$$dZ = \mu_i dn_i$$

Для однокомпонентной фазы

$$Z = Z^* n$$

$$\mu = (dZn / dn)_{p,T=const} = Z$$

При переходе  $dn_i$  молей  $i$ -го компонента из первой фазы во вторую по формуле (2)

$$dZ = -\mu_i^1 dn_i + \mu_i^2 dn_i = (\mu_i^2 - \mu_i^1) dn_i$$

где  $\mu_i^1$  и  $\mu_i^2$  - химические потенциалы  $i$ -го компонента в первой и второй фазе соответственно.

При самопроизвольно изобарно - изотермическом процессе  $dZ < 0$ . Поэтому компонент будет переходить из первой фазы во вторую, если  $\mu_i^2 < \mu_i^1$ . То есть компонент переходит из фазы с большим значением потенциала в фазу с меньшим значением потенциала.

При  $dZ = 0$  устанавливается равновесие между фазами, следовательно,  $\mu_i^1 = \mu_i^2$  (при  $p, T = const$ )

Общее условие равновесий между фазами – равенство  $T, p, \mu$  всех компонентов, способность находиться в фазах.

По определению энергии Гиббса

$$\mu_i = \bar{U}_i - T\hat{S}_i + pV_i$$

то есть  $\mu_i$  - в данном случае энтальпия;  $\bar{U}$  и  $\hat{S}$  - парциальные величины, характеризующие изменение свойств системы при изменении ее состава на 1 моль.

$$\mu_i = \hat{H}_i - TS_i$$

Рассмотрим сильно разбавленный раствор. В этом случае можно пренебречь взаимодействием между частицами растворённого вещества, то есть  $U_i = 0$ .

$S_i = S_i^0 - R \ln C_i$  – аналог выражения энтропии для идеального газа.

Эта формула берётся из следующих условий. Для разбавленного раствора дальнейшее изотермическое его разбавление не меняет внутренней энергии системы. То есть среднее расстояние между молекулами растворённого вещества так велико, что они считаются не взаимодействующими между собой.

$$\mu_i = \hat{H}_i - TS_i^0 + RT \ln C_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

где  $\mu_i^0$  не зависит от концентрации.

Выразим  $C_i$  через мольную долю

$$C_2 = x_2 \rho 1000 / M_2 x_2 + M_1 (1 - x_2) \approx x_2 \rho 1000 / M_1$$

где  $x_2$  очень мало. Тогда

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln x_2$$

где  $\mu_2^o$  - не зависящая от молярной доли часть химического потенциала

$$\mu_2^o = \mu_2^o + RT \ln x_1$$

Если  $x_1 = 1$ , то  $\mu_1 = \mu_1^o$  - молярная энергия Гиббса для чистого растворителя.

(9) и (10) выделены без учета сил межмолекулярного взаимодействия растворённого вещества. Чтобы учесть взаимодействия, вводится величина  $\gamma_i$ , зависящая от давления, температуры и состава раствора.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \quad (11)$$

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (12)$$

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln C_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (13)$$

(11-13) перепишем в виде:

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln a_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln a_2$$

где  $a_1, a_2$  – активности растворителя и растворённого вещества.

$$a_1 = x_1 \gamma_1$$

$$a_2 = C_2 \gamma_2$$

В случае предельно разбавленного раствора  $RT \ln \gamma = 0$ . Поэтому  $\gamma_1(x_1) \rightarrow 1$  при  $x_1 \rightarrow 1$

$\gamma_2(C_2) \rightarrow 0$  при  $C_2 \rightarrow 0$

То есть активность чистого растворителя равна единице.

Таким образом, коэффициент активности  $\gamma$  – поправочный множитель, на который надо умножить концентрацию, чтобы сохранить для реальных растворов выведенный для идеальных растворов вид концентрационной зависимости.

Если перенести  $dn$  молей из идеального раствора в реальный, то

$$dZ_n = (\mu_2^p + \mu_2^u) dn_2$$

$dZ_n = RT \ln \gamma_2 dn_2$  – работа, совершенная над системой (аналог включения-выключения сил взаимодействия между молекулами).



## 2 Коллигативные свойства растворов

### 2.1 Фазовые равновесия в растворах

Пусть в растворе содержится  $K$  компонент. Пусть раствор находится при определенном давлении  $P$  и температуре  $T$ .

Для каждой фазы существует  $(K-1)$  параметр. Всего система имеет  $\Phi(K-1)+2$  параметра. При равновесии

$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\Phi$ , где  $\Phi$  – номер фазы.

Для каждой из компонентов существует  $(\Phi-1)$  ограничивающих условий, всего  $K(\Phi-1)$  условие. Тогда число степеней свободы системы  $S$

$$S = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2$$

Для системы жидкость - пар  $K=1$ ;  $\Phi=2$ ;  $S=1$ .

Если в однокомпонентной системе существует одновременно три фазы, то у нее нет степеней свободы (так называемая *тройная точка*).

Для воды тройная точка существует при  $T=0,01^\circ\text{C}$ ;  $P=600 \text{ Па}$ .

$$S = K - \Phi + 2$$

$S$  – число степеней свободы;

$\Phi$  – число фаз;

$K$  – число компонент.

Если раствор находится в равновесии с парами растворителя, то энергия Гиббса пара растворителя над раствором равна химическому потенциалу растворителя в растворе.

$$G_1^\circ + RT \ln p_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \quad (1)$$

$G = G^\circ + RT \ln p^\circ = \mu_1^\circ$  - для пара ;

где  $G^\circ$  - стандартное значение молярной энергии Гиббса растворителя, находящегося в виде пара.

$\mu_1^\circ$  - молярная энергия Гиббса чистого растворителя.

Для чистого растворителя, находящегося в равновесии с паром

$$G_1^\circ + RT \ln p_1^\circ = \mu_1^\circ \quad (2)$$

$$p_1 / p_1^\circ = x_1$$

Давление пара растворителя над раствором равно молярной доле растворителя. Поскольку  $x_1 = 1 - x_2$ , то

$$(p_1^o - p_1) / p_1^o = x_2 \text{ – закон Рауля}$$

Слева – относительное понижение давления насыщенного пара над паром по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем.

**Закон Рауля:** *относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворённого вещества.*

Закон Рауля был выведен в предположении, что раствор является идеальным. Для реальных растворов

$$p_1/p_1^o = a_1$$

Теперь рассмотрим равновесие между газом и его раствором (пар летучего растворителя и раствор летучего вещества). Для компонента газовой фазы энергия Гиббса

$$G_2 = G_2^o + RT \ln p_2,$$

где  $p_2$  – парциальное давление рассматриваемого газа. В растворе для этого же компонента

$$G_2 = G_2^o + RT \ln C_2$$

При равновесии между газом и его раствором

$$C_2/p_2 = \exp[(G_2^o - \mu_2^o)/RT]$$

$G^o$  для идеального газа не зависит от парциального давления газа, а  $\mu_2^o$  – от концентрации, следовательно, справа в уравнении мы имеем константу.

$$C_2 = K_2 p_2 \text{ – закон Генри, где } K_2 \text{ – константа Генри}$$

*Следствия из закона Генри:*

1. Давление газа  $P$  пропорционально его концентрации  $C_2$ .

$C_{\text{жидкости}}/C_{\text{газа}} = K'$  – отношение концентрации растворенного газа в жидкости к его концентрации над раствором при постоянной температуре есть константа.

2. Объём растворённого газа не зависит от внешнего давления (с повышением внешнего давления в одинаковое число раз возрастают и

концентрация растворённого газа, и концентрация газа над растворителем).

Закон Генри наблюдается только для разбавленных растворов и при малых давлениях, когда газы подчиняются законам идеального газа.

При растворении смеси газов закон Генри справедлив для каждой части смеси: растворимость каждого газа в смеси пропорциональна его парциальному давлению над раствором.

## 2.2 Осмотическое давление

В двух растворах, состоящих из одинаковых компонентов, но отличающихся составом, химические потенциалы обоих компонентов будут разные. Пусть  $C_2^1 > C_2^2$  (верхний индекс означает номер раствора, нижний индекс – номер растворенного вещества (компонента)). Также пусть  $x_1^1 < x_1^2$  – мольные доли растворителя. Тогда из (8) и (9) предыдущего параграфа следует, что  $\mu_1^1 < \mu_1^2$ ,  $\mu_2^1 > \mu_2^2$ .

При контакте за счёт диффузии будет происходить выравнивание концентраций. Пусть

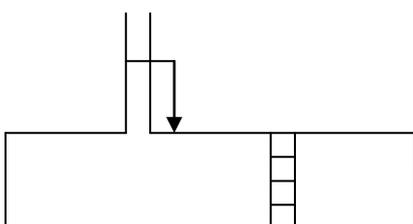
$dn_2$  - число молей растворённого вещества, перешедшего во второй раствор;

$dn_1$  - число молей растворителя, перешедшего в первый раствор. Тогда

$$dZ_n = (\mu_2^2 - \mu_2^1) dn_2 + (\mu_1^2 - \mu_1^1) dn_1$$

Самопроизвольный процесс диффузии сопровождается понижением энергии Гиббса, но процесс является неравновесным и работа не совершается. Однако можно заставить систему совершать работу.

Пусть мы имеем мембрану, проницаемую только для одного компонента (так называемую полупроницаемую мембрану). Практически – проницаемую для растворителя (воды).



## Рисунок 1 – Возникновение осмотического давления

Рассмотрим раствор, отгороженный полупроницаемой мембраной, по другую сторону которой находится вода. В растворе  $\mu_{\text{воды}}$  ниже, чем в воде, поэтому вода начнёт поступать в раствор. Возникнет давление на мембрану со стороны раствора.

*Разность давлений раствора и растворителя на полупроницаемую мембрану называется осмотическим давлением.*

Вывод формулы: Пусть мембрана имеет вид поршня. Тогда работа

$$\delta W' = \Pi S dl = \Pi dV$$

где  $\Pi$  – осмотическое давление;  $S$  – сечение поршня,  $dV = V_1 dn_1$

$dn_1$  – количество поступивших в раствор молей воды;

$V_1$  – парциальный молярный объем воды в растворе (в разбавленном растворе он будет приблизительно равен молярному объему воды).

$$dG_n = (\mu_i^2 - \mu_i^1) dn_i;$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1;$$

из этих формул следует:

$$dG_n = RT \ln x_1 dn_1 = RT \ln(1-x_2) dn_1$$

В разбавленном растворе  $x_2 \ll 1$ , поэтому  $\ln(1-x_2) \approx -x_2$ . Тогда

$$\Pi V_1 dn_1 = RT x_2 dn_1$$

$$\Pi = x_2/V_1 * RT \text{ – осмотическое давление}$$

В разбавленном растворе можно пренебречь объемом, занятым растворенным веществом:

$$V_1 \approx V_n/n_1; \quad x_2 = n_2/(n_1+n_2) \approx n_2/n_1$$

$$\Pi = (n_2/n_1) * (n_1/V_n) RT = (n_2/V_n) RT \text{ – осмотическое давление}$$

(смотри рисунок 1). Если поместить раствор в камеру с трубкой, то под действием осмотического давления раствор будет подниматься в трубке, пока гидростатическое давление не уравновесит осмотическое.

Зная осмотическое давление, можно определить число молей вещества, а следовательно, и молярную массу вещества.

ПРИМЕР: Чему равно осмотическое давление раствора при концентрации растворённого вещества 1 моль/л?

$$\Pi = (1/10^{-3}) * 8,31 * 300 = 2,49 * 10^6 \text{ Па}$$

Рассчитаем давление, созданное водяным столбом высотой 1 м:

$$p = \rho gh = 10^3 \text{ кг/м}^3 * 9,81 * 1 = 0,981 * 10^4 \text{ Па}$$

Таким образом, осмотическое давление раствора с концентрацией 1 моль/л равно давлению водяного столба высотой 250 м.

ПРИМЕР: Пусть имеется водный раствор вещества с неизвестной молярной массой, содержащей 10г вещества в литре раствора. Осмотическое давление уравнивается столбом жидкости высотой 9,5 см.

$$\text{Пусть } \rho_{\text{раствора}} = \rho_{\text{воды}} = 1000 \text{ кг/м}^3$$

$$\Pi = 1000 * 9,81 * 0,095 = 932 \text{ Па}$$

Теперь поделим осмотическое давление на давление, созданное раствором вещества с концентрацией 1 моль/л.

$$932 / 2,49 * 10^3 * 10^2 = 3,74 * 10^2 * 10^{-2} \quad \text{ - то есть в 10 г вещества содержится } 3,74 * 10^2 * 10^{-2} \text{ моль этого вещества}$$

$$M_c = 10 / 3,74 * 10^2 * 10^{-2} = 26700 \quad \text{ - молярная масса растворенного вещества.}$$

За счёт осмотического давлений вода поднимается от корней деревьев к кроне.

Клетка полупроницаема (проницаема для воды и плохо проницаема для солей ); поэтому давление внутри клетки должно быть приблизительно таким же, как внешнее давление (изотоническая среда).

### **2.3 Повышение температуры кипения растворов.**

По закону Рауля давление над раствором меньше, чем давление над чистым растворителем.

Любая жидкость кипит при температуре, при которой давление её насыщенного пара становится равным внешнему давлению ( $p_0 = 760 \text{ мм. рт. ст.}$ ). Если такое давление достигается для чистого растворителя при  $T_k$ , то

для раствора оно будет достигнуто при  $T > T_k$ . Тогда  $\Delta T = T - T_k$  - повышение температуры кипения раствора. Растёт с повышением концентрации раствора  
Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$dp/dT = \lambda / (T (V_2 - V_1))$$

$V_2, V_1$  – объём соответственно 1 моля пара и жидкости.

Заменим  $d$  на  $\Delta$ .

$$\Delta p / \Delta T_k = \lambda / T_k * \Delta V$$

где  $\Delta p = p_0 - p$ ;  $\Delta T = T - T_k$

$p_0$  – давления пара над растворителем, кипящим при температуре  $T_k$ ;

$p$  – давление пара над раствором, кипящим при температуре  $T$ ;

$\Delta V$  – разность объёмов пара и жидкости.

Если пренебречь объёмом жидкости и пар считать идеальным газом, то

$$\Delta V = V_n = RT_k / p_0 ;$$

$$p_0 - p / \Delta T_k = (\lambda / RT_k^2) p_0 ;$$

$$(p_0 - p) / p_0 = (\lambda / RT_k^2) * \Delta T_k$$

где  $\lambda$  – мольная теплота испарения при температуре  $T_k$ .

$(p_1^o - p_1) / p_1^o = x_2 = n_2 / (n_1^o + n_2) = || C_2 = x_2 * \rho * 1000 / M_1 || = C_2 * M_1 / \rho * 1000$ ,

где  $\lambda = l * M_1$ ;  $l$  - теплота испарения 1г растворителя.

$$\Delta T_k = (RT_k^2 M_1 / \rho * 1000 * \lambda) * C_2 = (RT_k^2 / 1000 * l * \rho) * C_2$$

$$\Delta T_k = E_k * C$$

*Повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора.*

$E_k$  – мольное повышение температуры раствора, или эмбулиоскопическая постоянная растворителя. Она численно равна изменению температуры кипения раствора с мольной концентрацией растворенного вещества, равной единице. Характерна для данного растворителя и не зависит от природы растворённого вещества. Метод эбулиоскопии применяется для определения молекулярных масс веществ.

## 2.4 Понижение температуры при замерзании растворов.

## Растворимость твёрдого вещества в жидкостях.

Оно также связано с понижением давления пара над раствором. Запишем уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$d \ln P / dT = \lambda / RT^2$$

Для растворителя в твёрдом и жидком состоянии

$$d \ln P(T) / dT = \sigma / RT^2$$

$$d \ln P^o(\text{ж}) / dT = \lambda / RT^2,$$

где  $P(T)$  – давление пара твёрдым растворителем при данных условиях

$P(\text{ж})$  – давление пара этого же вещества в расплавленном и охлаждённом состоянии при той же температуре;

$\sigma$  – мольная теплота сублимации;

$\lambda$  – мольная теплота испарения.

$$(d \ln (P(T) / P^o(\text{ж})) / dT = L / RT^2$$

где  $L = (\sigma - \lambda)$  – теплота плавления.

При температуре затвердевания раствора  $P_{(T)}$  равно парциальному давлению растворителя над раствором (условие равновесия).

$$(d \ln P / P^o) / dT = L / RT^2$$

По закону Рауля  $P / P^o = x_1$  – мольная доля растворителя

$$d \ln x_1 / dT = L / RT^2 - \text{уравнение Шредера.}$$

Оно описывает зависимость температуры затвердевания разбавленного раствора от состава и изменение растворимости с температурой.

$$\ln x_1 = -L \Delta T / RT^2$$

$$\ln x_1 = -L / R (1 / T_{m6} - 1 / T)$$

Для разбавленных растворов  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ , поэтому

$$x_2 = L \Delta T / RT^2$$

где  $\Delta T = T - T_{m6}$ ;  $T_{m6}$  – температура плавления твёрдого вещества.

$$\Delta T = (RT^2 / L) * x_2 = (v_2 / v_1 + v_2) * RT^2 / L$$

$$\Delta T = n_2 / n_1 * RT^2 / L$$

$$\Delta T = 0.2 / 0.8 * (8.31 * (372)^2) / 6.009 = 47843.6$$

Если имеем  $g$  граммов растворённого вещества и  $G$  граммов растворителя с молекулярными весами  $M_1$  и  $M_2$ , то

$$v_2 = g/M_1; \quad v_1 = G/M_2; \quad \Delta T = (RT^2/L) * (gM_2)/(GM_1)$$

Введём удельную теплоту плавления растворителя  $l$ :

$$L = l * M_2; \quad \Delta T = (RT^2/L) * (g/GM_1)$$

Если взято 1000 г растворителя, то

$$\Delta T = (RT^2/1000) * (g/M_1) = K_3 * g/M_1$$

где  $K$ - криоскопическая постоянная.

Если из раствора кристаллизуется не чистый растворитель, а смешанные кристаллы растворителя и растворённого вещества (твёрдый раствор), то температура кристаллизации твёрдого раствора может быть выше или ниже температуры затвердевания чистого растворителя.

