

Часть 2 курса
«Неорганическая химия» 1 семестра

Растворы электролитов
(окончание)

Идеальные растворы и коллигативные
свойства растворов неэлектролитов

Лекционный материал №4

План лекции:

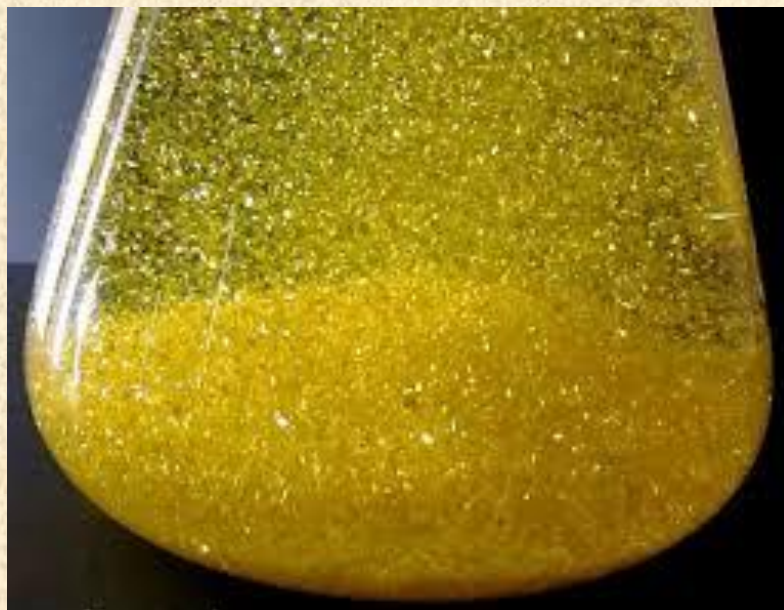
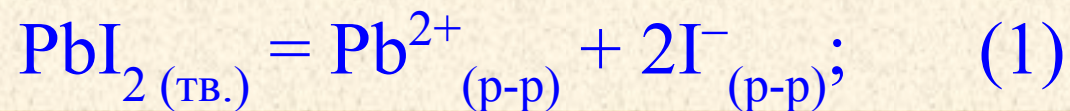
1. реакции с участием малорастворимых электролитов, в т. ч., с малорастворимыми кислотами и основаниями.
2. Понятие идеальных растворов.
3. Коллигативные свойства растворов (начало)
4. Закон Рауля для идеальных растворов.
5. Осмос, обратный осмос, осмотический закон Вант-Гоффа.

Равновесие «осадок малорастворимого электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Рассмотрим на примере:

Малорастворимый осадок PbI_2 находится в контакте с раствором. Возможны два основных варианта.

Вариант 1. Растворитель – чистая H_2O . Имеем равновесие:

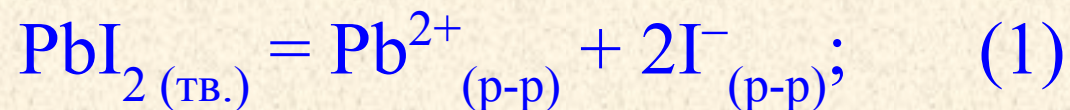


Равновесие «осадок малорастворимого электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Рассмотрим на примере:

Малорастворимый осадок PbI_2 находится в контакте с раствором. Возможны два основных варианта.

Вариант 1. Растворитель – чистая H_2O . Имеем равновесие:



Запишем константу равновесия, обозначая ее как **ПР**:

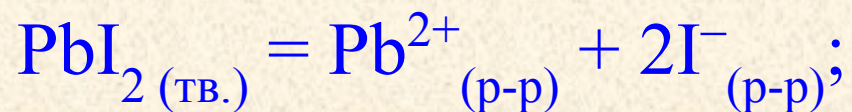
$$ПР(PbI_2) = C_{Pb^{2+}} \cdot (C_{I^{-}})^2. \quad (2)$$

ПР для каждого вещества – табличная величина.

Равновесие «осадок малорастворимого электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Вариант 1 (растворитель – чистая H_2O , продолжение).

Найдем концентрацию ионов металла. Из стехиометрии уравнения



имеем:

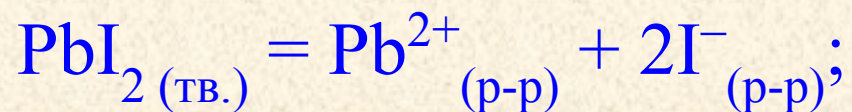
$$C_{\text{I}^{-}} = 2C_{\text{Pb}^{2+}}$$

$$\text{ПР } \text{PbI}_2 = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{I}^{-}}^2$$

Равновесие «осадок малорастворимого электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Вариант 1 (растворитель – чистая H_2O , продолжение).

Найдем концентрацию ионов металла. Из стехиометрии уравнения



имеем:

$$C_{I^{-}} = 2C_{Pb^{2+}}$$

$$PP_{PbI_2} = C_{Pb^{2+}} \cdot C_{I^{-}}^2 \Rightarrow PP_{PbI_2} = 4 \cdot (C_{Pb^{2+}})^3 \Rightarrow \overline{C_{Pb^{2+}}} = \sqrt[3]{1/4 \cdot PP_{PbI_2}}$$

С учетом табличного значения $PP_{PbI_2} = 8,7 \cdot 10^{-6}$ для температуры $+25^{\circ}C$ получаем:

Равновесие «осадок малорастворимого

электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Вариант 2. Возьмем как растворитель не чистую воду, а раствор соли, содержащей тот же катион или анион, что находится в составе малорастворимой соли. Например, KI. Возьмем для примера $C_{KI} = 0,25$ М. Тогда $C_{I^- \text{ (из KI)}} = 0,25$ М.

$$C_{I^- \text{ (общ.)}} = C_{I^- \text{ (из KI)}} + C_{I^- \text{ (из PbI}_2)} \approx C_{I^- \text{ (из KI)}}$$

Тогда исходя из

$$\text{ПР(PbI}_2) = C_{Pb^{2+}} \cdot (C_{I^-})^2.$$

выражаем $C_{Pb^{2+}}$:

$$C_{Pb^{2+}} = \text{ПР(PbI}_2) / (C_{I^-})^2.$$

С учетом $C_{I^-} = 0,25$ М: $C_{Pb^{2+}} \approx 0,00013$ М. По сравнению с чистой водой растворимость PbI_2 снизилась — в ~ 100 раз!

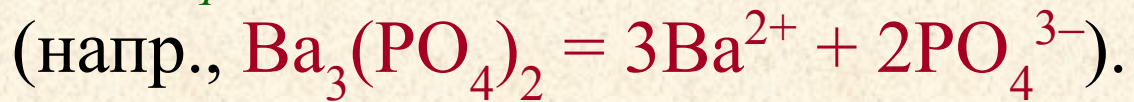
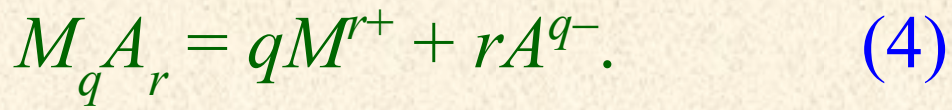
Равновесие «осадок малорастворимого электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Вывод: присутствие в равновесии с осадком электролита, содержащего тот же катион или анион, что находится в составе малорастворимой соли, приводит к значительному снижению растворимости соли.

Равновесие «осадок малорастворимого

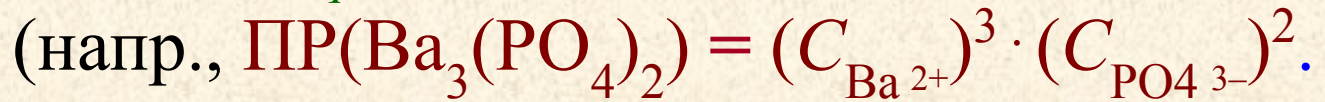
электролита – насыщенный р-р этого электролита»

Сделаем обобщение на случай равновесия с раствором малорастворимой соли $M_q A_r$, диссоциирующей по типу



Для равновесия раствора с осадком имеем:

$$ПР(M_q A_r) = (C_{M^{r+}})^q \cdot (C_{A^{q-}})^r. \quad (5)$$



В случае соотношения

$$(C_{M^{r+}})^q \cdot (C_{A^{q-}})^r > ПР(M_q A_r) \quad (6)$$

равновесие смещается в сторону выпадения осадка. А при

$$(C_{M^{r+}})^q \cdot (C_{A^{q-}})^r < ПР(M_q A_r) \quad (7)$$

равновесие смещается в сторону растворения осадка.

Раздел 2 в теме «Растворы»

Идеальные растворы

С точки зрения термодинамики различают

- *идеальные* и
- *неидеальные* (реальные) растворы.

Если при образовании раствора компоненты смешиваются как идеальные газы, то между частицами нет взаимодействия, вещества смешиваются без выделения или поглощения теплоты, а увеличение энтропии можно рассчитать как и для идеальных газов.

Идеальные растворы

Для конденсированных фаз взаимодействием между частицами пренебрегать нельзя, но в ряде случаев можно считать, что либо

- в р-ре нет предпочтительного взаимодействия, либо
- вклад такого взаимодействия мал по сравнению с взаимодействием между частицами растворителя.

Предпочтительное взаимодействие –

$$E_{A-B} \approx \frac{1}{2} \cdot (E_{A-A} + E_{B-B}); \text{ где } A-B, A-A \text{ и } B-B \text{ – гетеро- и гомоассоциаты}$$

– почти отсутствует, если смешиваются химически сходные вещества (напр., бензол + толуол).

Малый вклад предпочтительного взаимодействия между частицами (даже если оно есть) характерен для очень

Идеальные растворы

По аналогии со смесью идеальных газов для любых идеальных растворов должны выполняться сразу три условия*.

1. $\Delta H^{\text{см.}} = 0;$

2. $\Delta V^{\text{см.}} = 0;$

3. $\Delta S^{\text{см.}} = -R[x_1 \cdot \ln(x_1) + x_2 \cdot \ln(x_2) + x_3 \cdot \ln(x_3) + \dots],$

где $\Delta H^{\text{см.}}$, $\Delta V^{\text{см.}}$ и $\Delta S^{\text{см.}}$ – изменения энтальпии, объема и энтропии при образовании раствора (т.н. энтальпия смешения, объем смешения и энтропия смешения).

* - **Примечание:** три условия идеальности – следствие *одной* термодинамической формулы (материал 2-го курса, сейчас не обязательным не является).

Идеальные растворы

Для двухкомпонентной системы $A - B$ с идеальными растворами для $\Delta S^{\text{см.}}$ получаем:

$$\Delta S^{\text{см.}} = -R[x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)]$$

↓

$$\Delta S^{\text{см.}} = -R[(1 - x_B) \cdot \ln(1 - x_B) + x_B \cdot \ln(x_B)]$$

$\Delta S^{\text{см.}}$ достигает максимума $R \cdot \ln 2 \approx 5,7$ Дж/моль · К при $x_B = 0,5$.

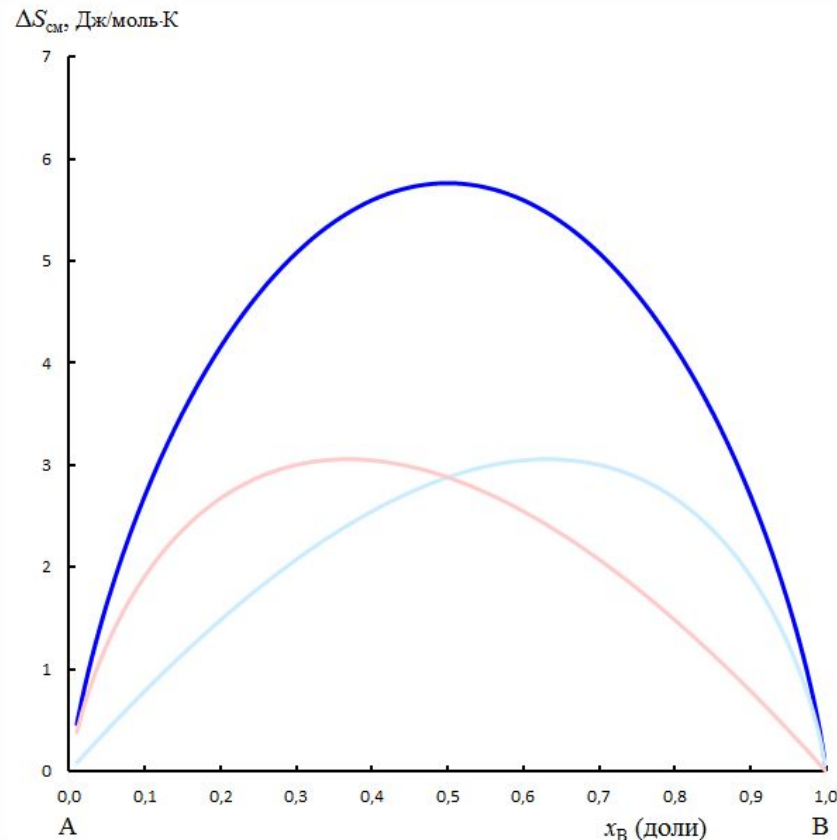
Идеальные растворы

Для двухкомпонентной системы $A - B$ с идеальными растворами для $\Delta S^{\text{см.}}$ получаем:

$$\Delta S^{\text{см.}} = -R[x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)]$$

↓

$$\Delta S^{\text{см.}} = -R[(1 - x_B) \cdot \ln(1 - x_B) + x_B \cdot \ln(x_B)]$$



$\Delta S^{\text{см.}}$ достигает максимума $R \cdot \ln 2 \approx 5,7$ Дж/моль · К при $x_B = 0,5$.

← Зависимость энтропии смешения от концентрации компонента B для бинарного раствора ($A - B$), идеального во всей концентрационной области. Бледные линии – вклад каждого компонента.

Идеальные растворы

Однотипное поведение концентрационных зависимостей основных термодинамических функций для идеальных растворов подразумевает наличие у таких растворов общих свойств.

Это коллигативные свойства бинарных растворов неэлектролитов.

Свойства, которые не зависят от природы растворенного вещества (В) и определяются только его концентрацией (а именно, мольной долей x_B), называются коллигативными. При этом от природы растворителя (А) эти свойства зависят.

Немного в сторону: температурная зависимость давления пара над конденсированными фазами

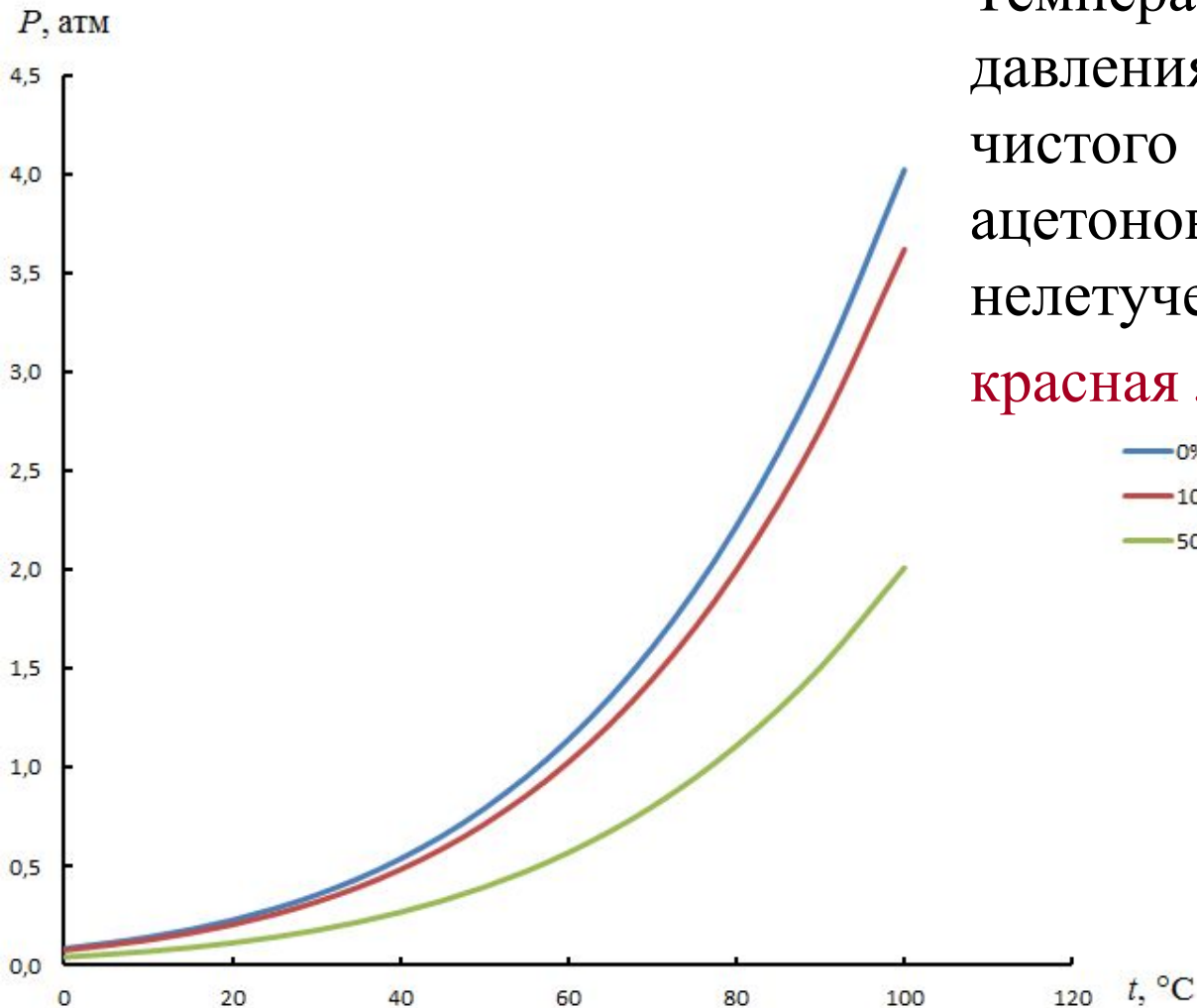
Для равновесия конденсированной фазы и пара имеем давление насыщенного пара P . В однокомпонентной системе имеется следующая температурная зависимость давления P (без вывода):

$$P = L \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{RT}}$$

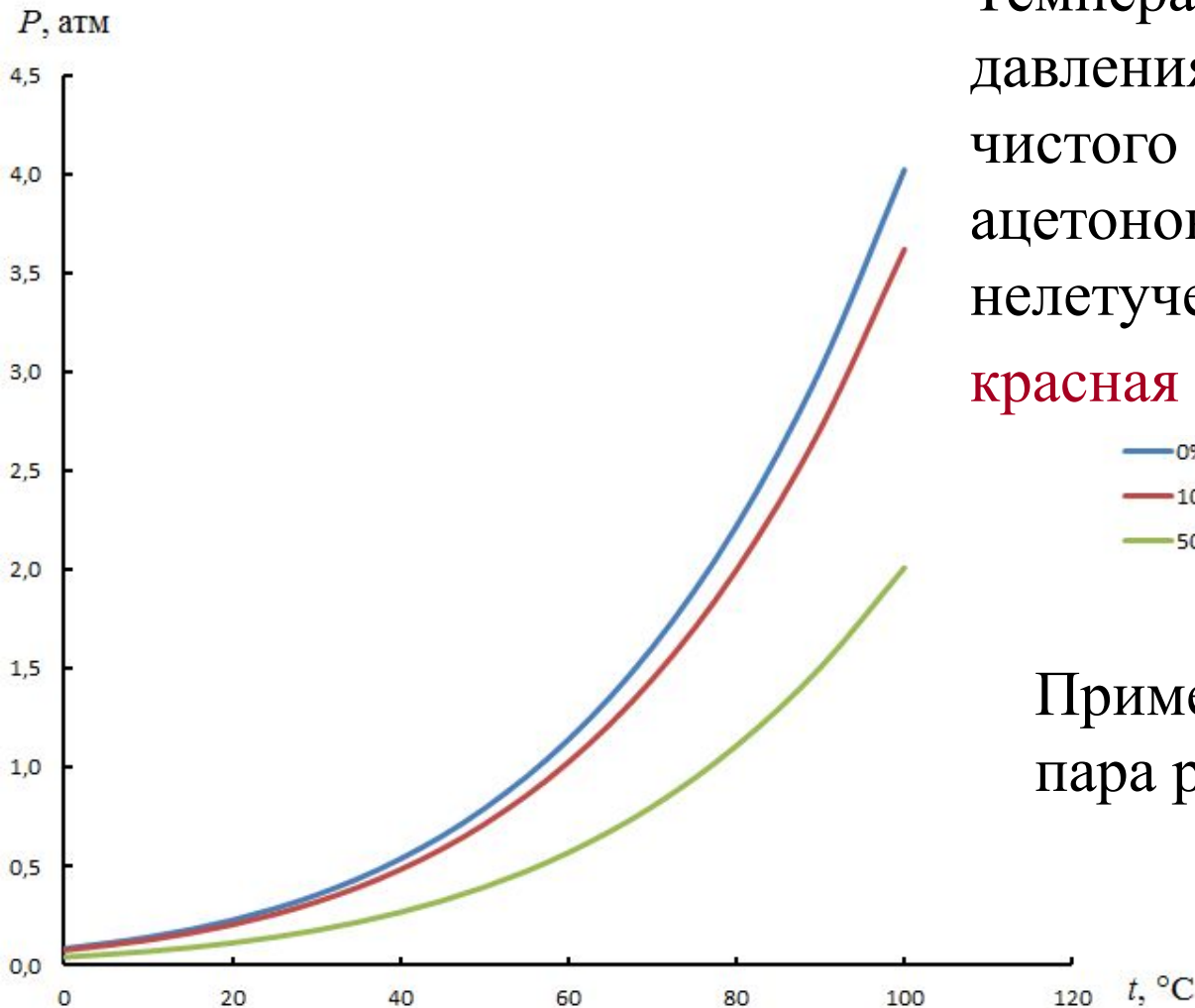
где L – некоторый коэффициент, $\Delta H_{\text{исп.}}$ – энтальпия испарения или сублимации данного в-ва, T – температура.

Идеальные растворы

Температурная зависимость давления насыщенного пара чистого ацетона (синяя линия) и ацетонового идеального раствора нелетучей примеси (10% мол. % - красная линия, 50% - зеленая).



Идеальные растворы



Температурная зависимость давления насыщенного пара чистого ацетона (синяя линия) и ацетонового идеального раствора нелетучей примеси (10% мол. % - красная линия, 50% - зеленая).

— 0%
— 10%
— 50%

Примесь снижает давление пара растворителя!

При $T = \text{const}$ выполняется:

$$P = P^{\circ} \cdot (1 - x_{\text{прим.}})$$

где P° и P — давление пара над чистым растворителем и раствором, $x_{\text{прим}}$ — мольная доля примеси в растворе.

Идеальные растворы

Итак, для идеальных растворов при $T = \text{const}$ выполняется з-н Рауля:

$$P = P^{\circ} \cdot (1 - x_{\text{прим.}}).$$

где P° и P – давление пара над чистым растворителем и раствором, $x_{\text{прим.}}$ – мольная доля примеси в растворе. Поскольку

$$x_{\text{прим.}} + x_{\text{р-тель}} = 1,$$

закон Рауля может быть переписан в виде

$$P = P^{\circ} \cdot x_{\text{р-тель}}.$$

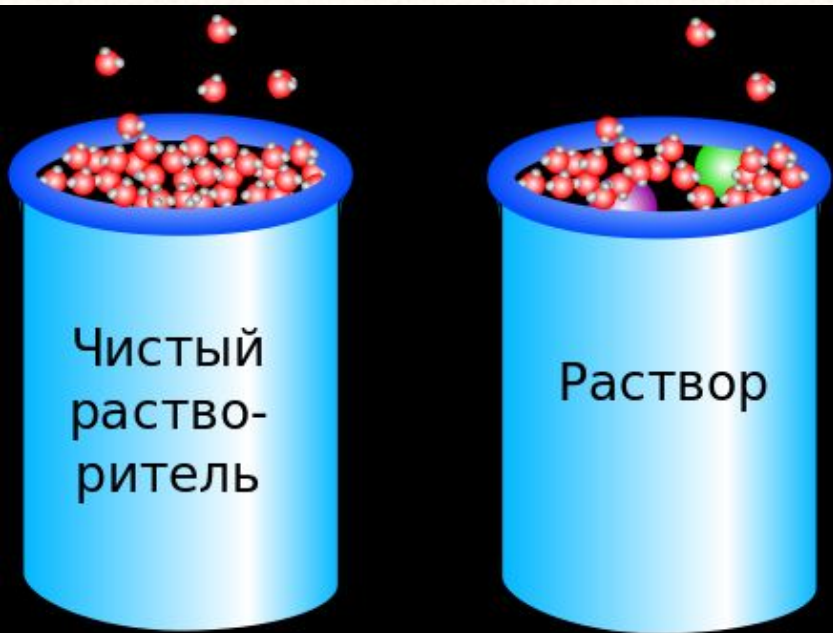


Иллюстрация к «интуитивному» пониманию закона Рауля:

примесь, сосредоточенная в приповерхностном слое жидкости, замедляет скорости как прямой реакции испарения, так и обратной реакции конденсации, т.е, смешает равновесие с паром.

Идеальные растворы

Итак, для идеальных растворов при $T = \text{const}$ выполняется з-н Рауля:

$$P = P^\circ \cdot (1 - x_{\text{прим.}}).$$

где P° и P – давление пара над чистым растворителем и раствором, $x_{\text{прим.}}$ – мольная доля примеси в растворе. Поскольку

$$x_{\text{прим.}} + x_{\text{р-тель}} = 1,$$

закон Рауля может быть переписан в виде

$$P = P^\circ \cdot x_{\text{р-тель}}.$$

Если примесь тоже летуча, то закон Рауля всё равно работает, но речь идет о парциальных давлениях компонентов A и B :

$$P_A = P_A^\circ \cdot x_A; \quad P_B = P_B^\circ \cdot x_B$$

Тогда закон Рауля можно сформулировать так:

«Парциальное давление пара компонента над раствором пропорционально его мольной доле в жидкой или твердой фазе».

Существуют и другая форма записи и формулировки закона Рауля:

Идеальные растворы

Существуют и другая форма записи и формулировки закона Рауля:
Перепишем закон через содержание примеси и раскроем скобки:

$$P_A = P_A^\circ \cdot (1 - x_B) = P_A^\circ - P_A^\circ \cdot x_B$$

Выразим отсюда разность $P_A^\circ - P_A$. Это т.н. *абсолютная* разница давлений между чистым компонентом и раствором:

$$P_A^\circ - P_A = P_A^\circ \cdot x_B$$

Теперь разделим обе части уравнения на P_A° и получим относительную разницу давлений между чистым компонентом и раствором (т.н. *относительное понижение* давления над раствором):

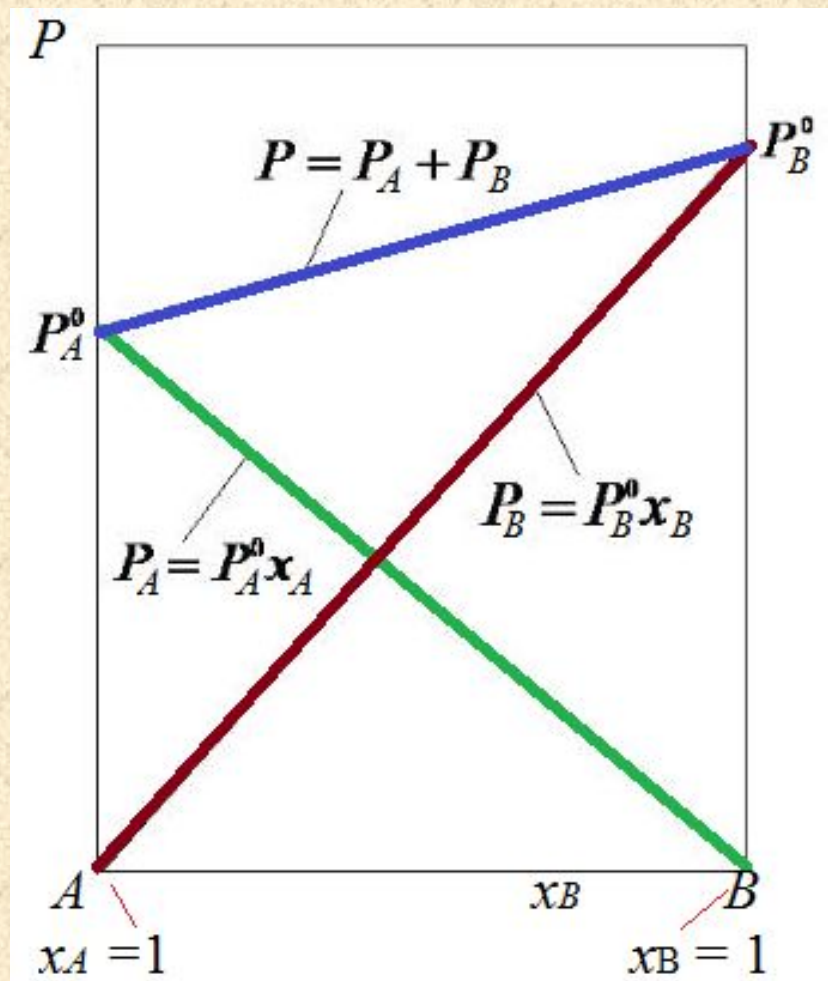
$$x_B = (P_A^\circ - P_A) / P_A^\circ.$$

«Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле 2-го компонента в этом растворе».

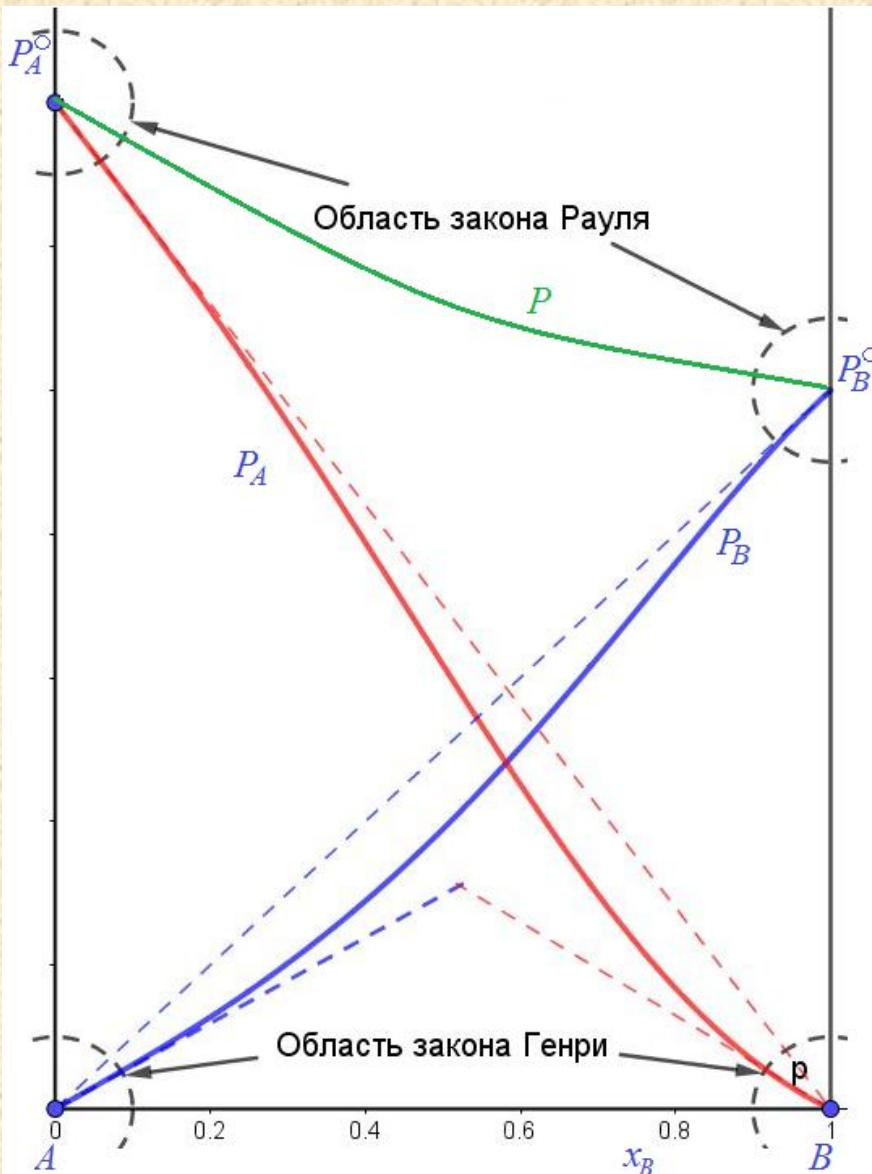
Это вторая формулировка того же закона Рауля.

Идеальные растворы

Графическое изображение закона Рауля для идеальных растворов во всей концентрационной области



А если раствор не идеален во всей концентрационной области?



Отрицательные отклонения от
закона Рауля

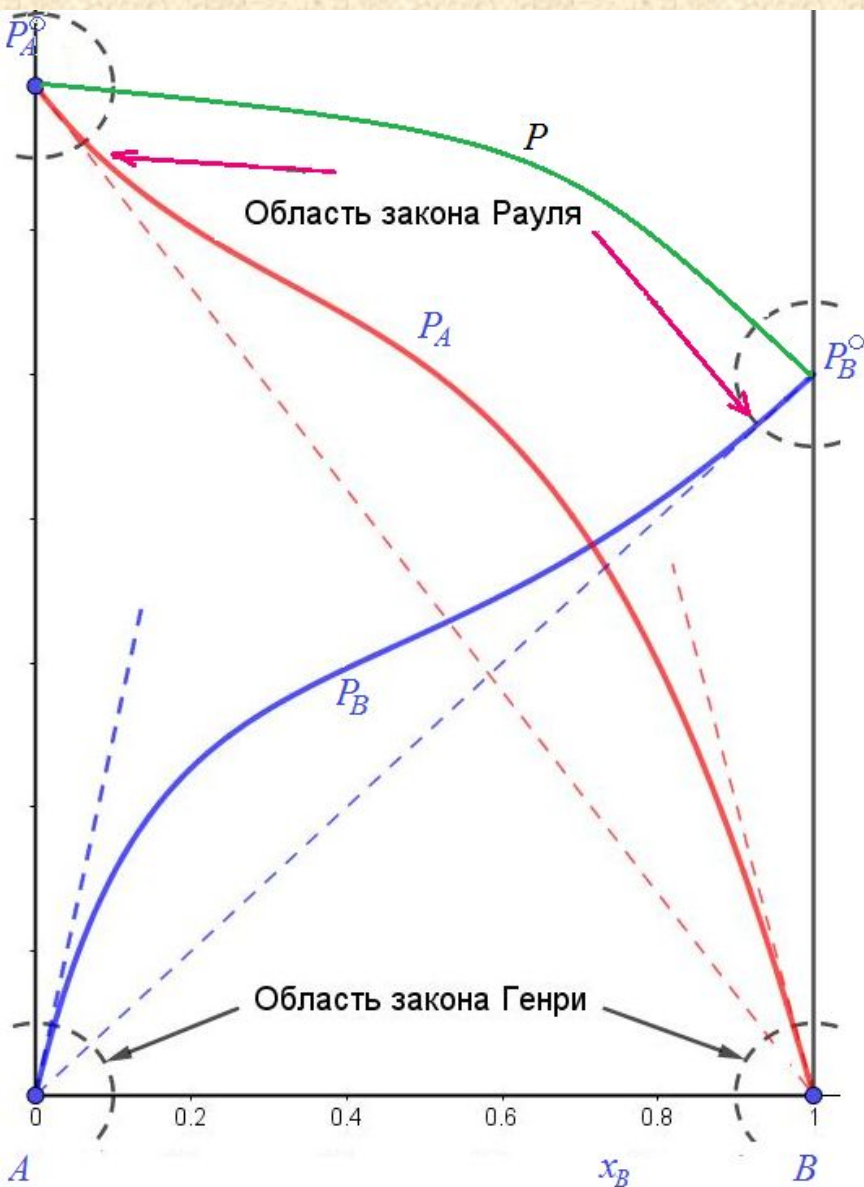
Имеется предпочтительное
взаимодействие в широкой
области растворов (кроме
концентраций, близких к
чистым компонентам):

$$E_{A-B} > \frac{1}{2} \cdot (E_{A-A} + E_{B-B}); \text{ где } A-B, \\ A-A \text{ и } B-B - \text{ гетеро- и гомоассоциаты}$$

Закон Рауля выполняется как
для идеальных растворов
вблизи чистых компонентов.

(Закон Генри разберем позже.)

А если раствор не идеален во всей концентрационной области?



Положительные отклонения от
закона Рауля

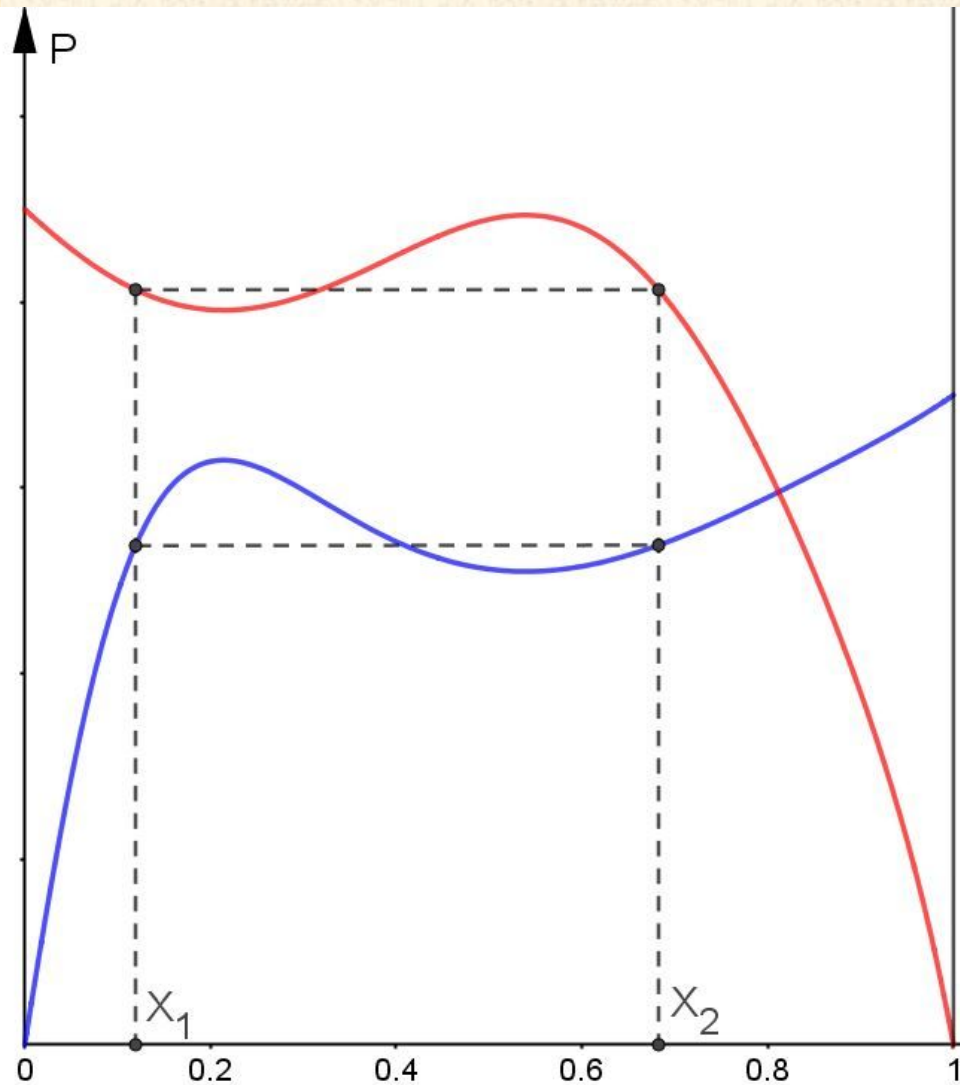
Имеется предпочтительное
взаимодействие в широкой
области растворов (кроме
концентраций, близких к
чистым компонентам):

$$E_{A-B} > \frac{1}{2} \cdot (E_{A-A} + E_{B-B}); \text{ где } A-B, \\ A-A \text{ и } B-B - \text{ гетеро- и гомоассоциаты}$$

Закон Рауля выполняется как
для идеальных растворов
вблизи чистых компонентов.

(Закон Генри разберем позже.)

А если раствор **очень далек** от идеальности?



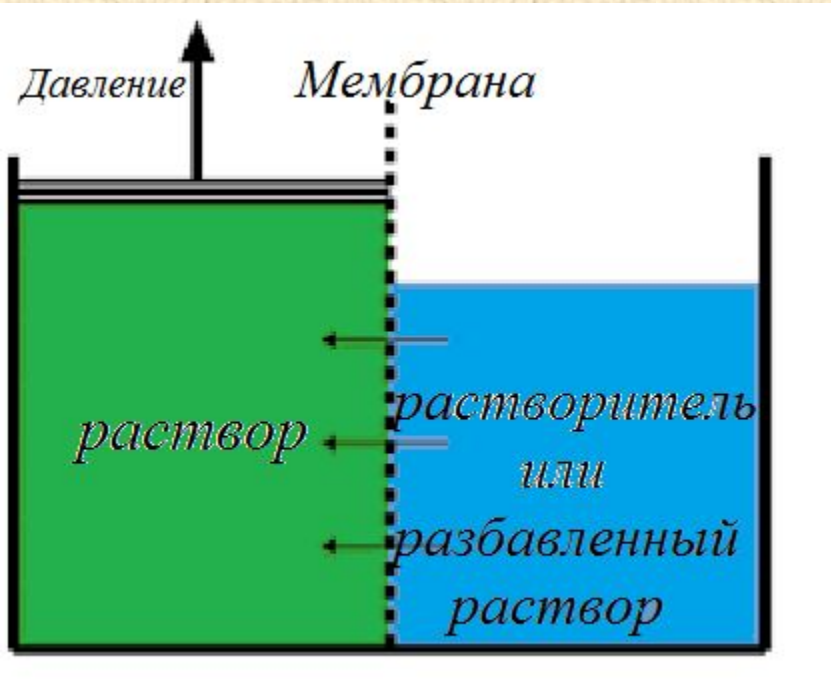
Экстремальный случай: слишком большие отклонения от идеальности приводят к разрушению непрерывного ряда растворов: возникает область расслоения в области концентраций от x_1 до x_2 . (Парциальные давления в этой области соответствуют метастабильным или даже нестабильным состояниям.)

Идеальные растворы

Коллигативные законы

2. Осмотический закон Вант-Гоффа

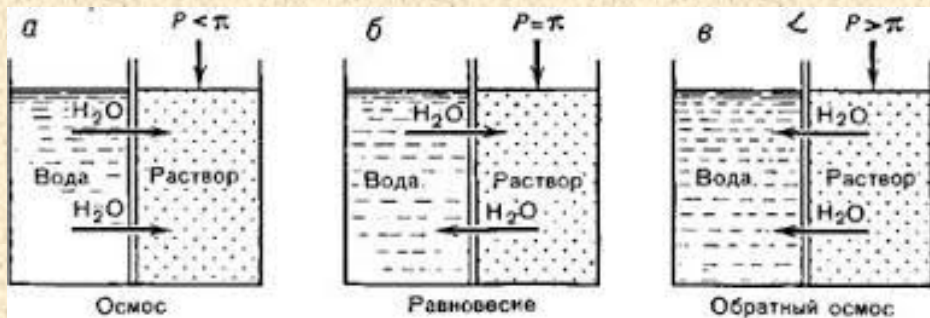
Самопроизвольный направленный переход растворителя (или разбавленного раствора) через мембрану от зоны растворителя (или разбавленного раствора) область в раствора называется осмосом.



Идеальные растворы

Коллигативные законы

2. Осмотический закон Вант-Гоффа

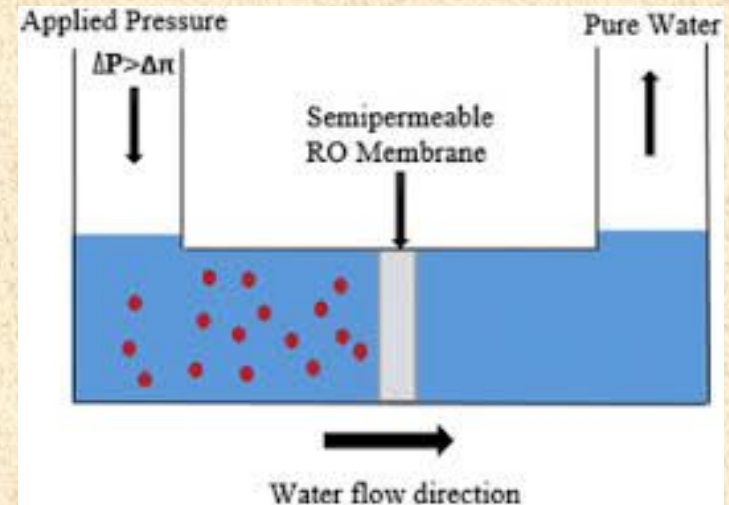
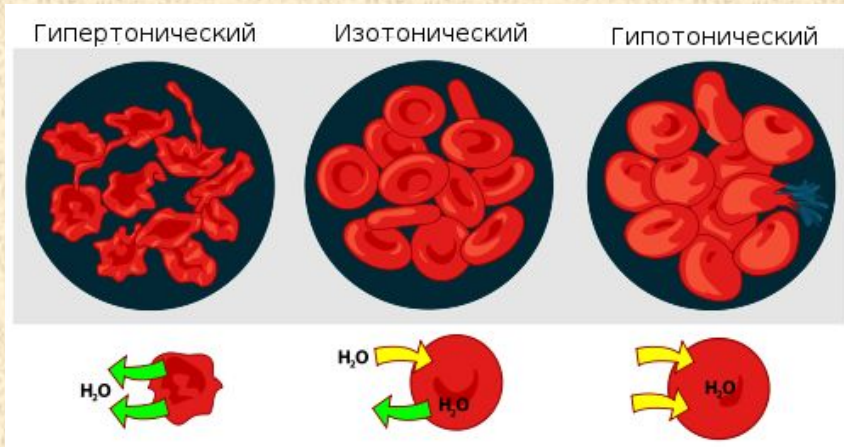


$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln(1 - x_B) \quad ,$$

где π - осмотическое давление,
 \bar{V} - мольный объем
 растворителя, а x_B - мольная доля
 примеси.

Дополнительное внешнее давление $P = \pi$, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него жидкости через мембрану, называется осмотическим давлением. При превышении внешнего давления P над осмотическим давлением π ($P > \pi$) идет «выдавливание» растворителя через мембрану.

Осмоз в природе, биологии и технике



2. Осмотический закон Вант-Гоффа



Вернемся к осмосу в условиях равновесия ($P = \pi$).

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln(1 - x_B) \quad (8)$$

При малых концентрациях примеси x_B на основании

$$-\ln(1 - x) = x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \quad (\text{формула разложения } \ln \text{ в ряд})$$

справедливо: $-\ln(1 - x_B) \approx x_B$. Представим также $\square V$ как V_A/n_A .

Тогда

$$\pi \approx \frac{RT}{\frac{V_A}{n_A}} \cdot x_B \approx \frac{RT \cdot n_A}{V_A} \cdot x_B \quad \pi \approx \frac{RT \cdot n_A}{V_A} \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{RT \cdot n_A}{V_A} \cdot \frac{n_B}{n_A}$$

\Rightarrow

Тогда

$$\pi \approx C_B \cdot RT$$

2. Осмотический закон Вант-Гоффа

На основании анализа сути осмоса, а также уравнения

$$\pi \approx \frac{RT \cdot n_A}{V_A} \cdot x_B \quad (8')$$

(или более упрощенного выражения (10))

$$\pi \approx C_B \cdot RT \quad (10)$$

можно сделать ряд важных выводов.

1. Движущая сила осмоса – стремление к повышению энтропии.
2. Осмотические явления возможны только при наличии осмотической мембраны.
3. Осмотическое давление определяется концентрацией растворенного вещества B (но не его природой), а также природой растворителя A (см. ур-ие 8').
4. Видна формальная аналогия между приближенным уравнением (10) и уравнением состояния идеального газа.

Вопросы по лекции

1. Как можно доказать, что даже при очень малых величинах ПР (например, при $ПР = 10^{-84}$ для PtS) концентрации ионов металлов – совершенно ничтожные – продолжают связываться друг с другом согласно соотношению между ПР и концентрациями ионов?
2. Можно ли трансформировать осадок AgCl в осадок AgI действием 0,1 М раствора KI? $ПР_{AgCl} \approx 10^{-10}$; $ПР_{AgI} \approx 10^{-18}$.
3. Задача о кошачьих мисках. Взяли две миски. В одну налили воду, в другую – сахарный сироп. Обе миски накрыли пустой стеклянной ёмкостью и оставили в покое при постоянной температуре на длительное время? Что обнаружили?
4. Как изменится ответ на предыдущий вопрос, если а) - воду заменить на раствор NaCl; б) воду заменить на раствор сахарозы, но меньшей концентрации по сравнению со 2-ым раствором?
5. Плодовое тело некоторого гриба содержит водорастворимый белок с концентрацией 0,1 М. Может ли такой растущий гриб взломать асфальт ($t = 15 \text{ }^\circ\text{C}$), если для этого нужно давление 5 атм?