



Кубанский государственный университет

**Буков Николай Николаевич**

# Неорганическая химия, часть 1

Факультет - химии и высоких технологий

Направление подготовки – 04.03.01 Химия (ОДО)

Курс - первый

Семестр - первый

Гетерогенные равновесия. Понятие о фазе, независимом компоненте, числе степеней свободы. Основной закон гетерогенного равновесия (правило фаз Гиббса). Диаграммы состояния, фазовая диаграмма воды. Диаграммы состав – свойства для процесса кристаллизации в двухкомпонентных системах различного вида. Твердые растворы. Жидкие растворы. Способы выражения состава раствора. Растворимость. Энергетика процессов растворения, влияние энтальпийного и энтропийного факторов. Идеальные растворы. Закон Рауля. Кипение и замерзание растворов. Определение молекулярной массы в эбулиоскопическом и криоскопическом методе. Осмос. Осмотическое давление. Отклонения растворов от идеальности. Активность. Коэффициент активности. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент. Теория Дебая – Хюккеля для растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Диссоциация слабых электролитов. Константа и степень диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Равновесие между раствором электролита и осадком. Произведение растворимости. Условие выпадения осадка. Солевой эффект. Диссоциация воды. Водородный показатель. Расчет pH растворов кислот и оснований. Гидролиз солей, расчет pH растворов гидролизующихся солей, условия протекания «необратимого» гидролиза. Буферные растворы, расчет pH, буферная емкость. Основные положения протолитической теории Бренстеда-Лоури, применение к реакциям нейтрализации, диссоциации, гидролиза, протекающим в водных растворах; сопряженные пары кислот и оснований. Применение теории Бренстеда-Лоури к неводным растворам. Теория Льюиса. Основные понятия теории Пирсона, жесткие и мягкие кислоты и основания, применение теории к реакциям комплексообразования, объяснение устойчивости комплексов.

Жидкие растворы. Способы выражения состава растворов. Растворимость. Энергетика процессов растворения, влияние энтальпийного и энтропийного факторов.

Идеальные растворы. Закон Рауля. Кипение и замерзание растворов. Определение молекулярной масса в эбуллиоскопическом и криоскопическом методе. Осмос. Осмотическое давление.

Раствор – однофазная много-(двух-)компонентная система переменного состава

### Простейшая бинарная система A-B

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \gg E_{A-B}$  – механическая смесь  
(вода + бензол)

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \ll E_{A-B}$  – хим. соединение  
( $K + 2Na = KNa_2$ )

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \sim E_{A-B}$  – раствор  
(вода + спирт)



Рис. 1.42. Классификация дисперсных систем по размерам частиц

- Термин «раствор» является общим и означает в истиннослучае раствора распределение и распространение одного вещества в другом с формированием смешанной (на молекулярном / атомном уровне), однородной (гомогенной и изотропной) фазы, которая может быть газообразной, жидкой или твердой (ограничений на это нет).
- Отличие раствора от механической смеси (в которой **нет химического взаимодействия**) может отличаться уровнем (размером частиц), на котором происходит взаимодействие с сильными химическими связями, формированием химических связей в нем может наблюдаться без изменения «химической природы» и состава растворяемого вещества



Кока – кола = раствор Ж+Т (сахар в воде), Ж+Ж (фосфорная кислота в воде),  
Ж+Г (диоксид углерода в воде), коллоидный раствор

- Гетерогенные системы, которые содержат границу раздела между введенной в растворитель фазой и самим растворителем, не являются истинными растворами, однако могут быть стабильны в течение продолжительного времени. Такие системы рассматривает специальный раздел химии - коллоидная химия (а также нанохимия), и они имеют собственную классификацию в зависимости от типа и дисперсности образующих такой «неистинный» раствор фаз.



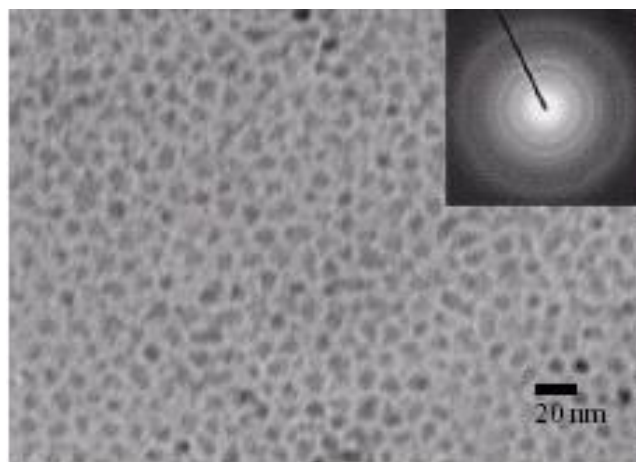
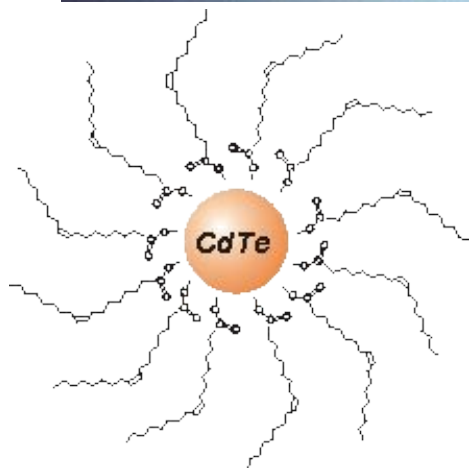
# На пути к новой фазе

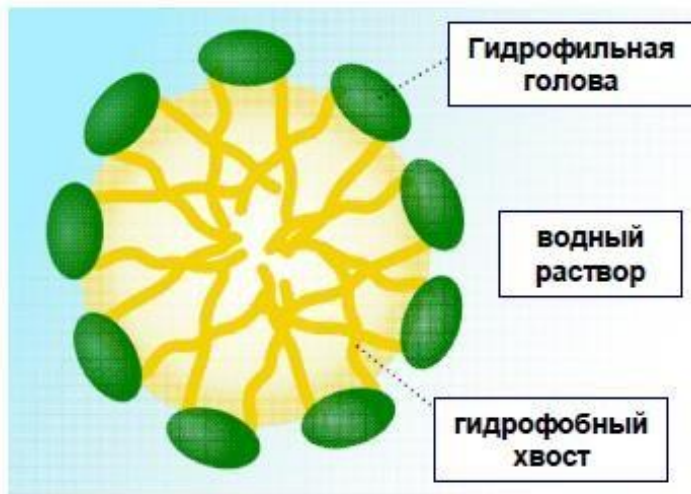
	I	II	III	IV	V	VI	
Типы металлических частиц							
Количество атомов, q	1	2	3-12	13-150	151-21100	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$> 10^6$
Средний диаметр, d, Å	2,4-3,4	4,5-6,0	5,5-8,0	8-20	20-100	100-300	$> 300$
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	$< 2$
Количество внутренних слоев в частице	0	0	0	1-3	4-18	$> 18$	много
Соединения, полученные при взаимодействии с лигандами	$ML_n$	$L_nM-ML_n$	$M_qL_n$ $q/n < 1$ малые	$M_qL_n$ $q/n \approx 1$ средние	$M_qL_n$ $q/n > 1$ большие	$M_qL(ad)_n$ $q \gg n$ гигантские	
	Моноядерные соединения металлов	Биядерные соединения со связями металл-металл	Кластерные соединения металлов			Коллоидные металлы, черни	Ультрадисперсные металлические частицы

1. Дисперсные (раздробленные) системы - **гетерогенные** системы, содержащие в своем составе **микроскопические** гомогенные части: малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна.
2. **Дисперсная фаза** – совокупность большого числа микроскопических гомогенных частей.
3. **Дисперсионная среда** – сплошная среда, окружающая дисперсную фазу.
4. **Монодисперсные/полидисперсные**: одинаковый/неодинаковый размер частиц дисперсной фазы.
5. **Свободнодисперсные/связнодисперсные**: отсутствие/наличие взаимодействия частиц в дисперсной фазе.

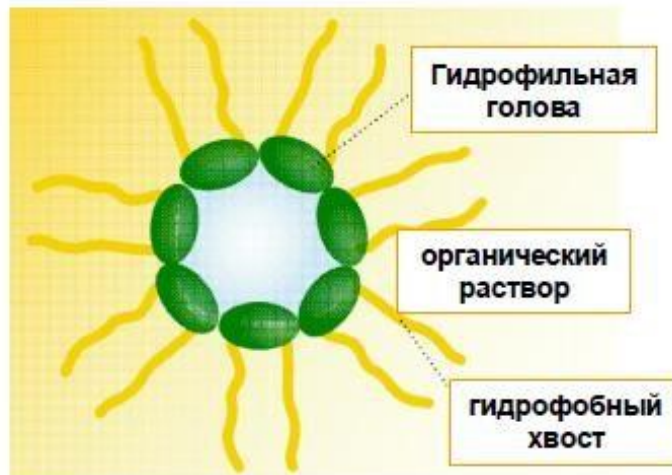


«Раствор» квантовых точек –  
золь (наноТ + Ж)



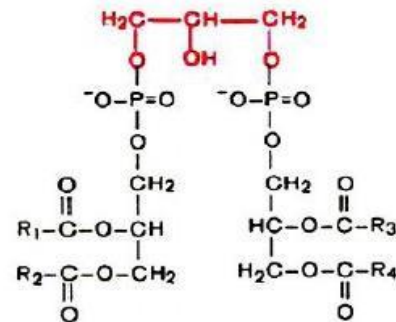
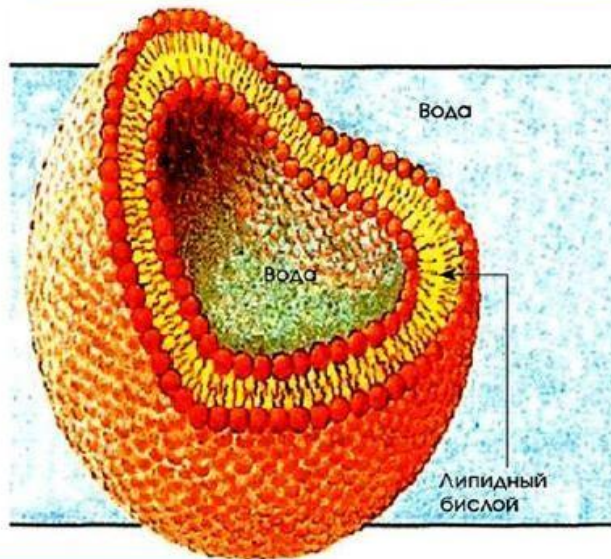


**Мицелла**



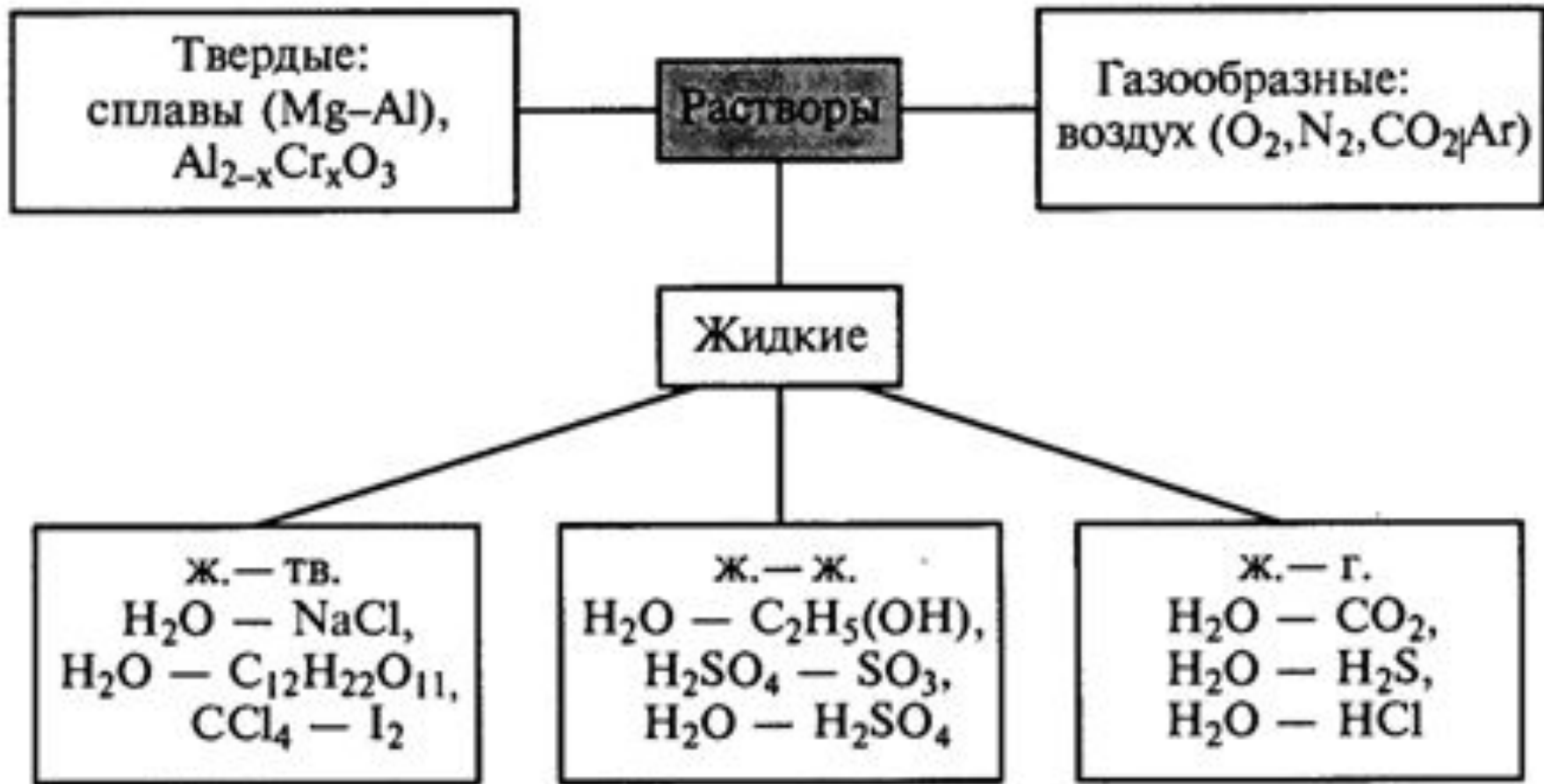
**Обращенная мицелла**

1. Липосома – сфера с толстой стенкой, снаружи и внутри – вода.
2. Стенка – двойной слой, состоящий из амфифильных молекул, например фосфолипидов (производных глицерина).



кардиолипин –  
типичный фосфолипид

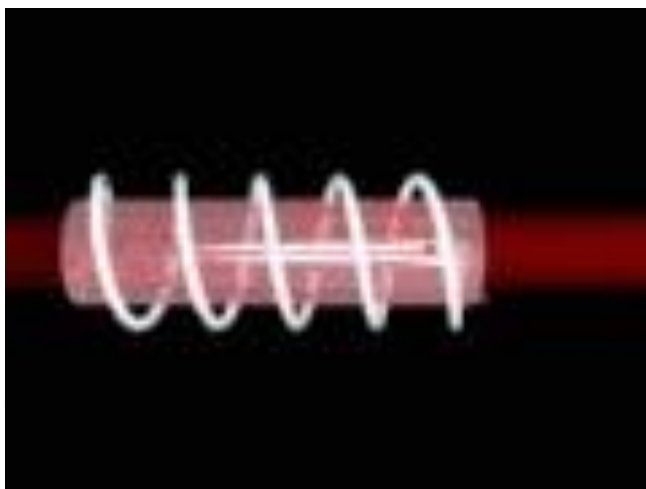
- Коллоидные системы имеют важное значение в химии, биологии, технологии
- Истинные растворы полезны тем, что в них происходит быстрая объемная диффузия компонентов, поэтому многие химические реакции протекают существенно быстрее
- «Коллоидные растворы» имеют большую по площади границу раздела между фазами, поэтому во всех превращениях в такой гетерогенной системе имеют большое значение процессы, протекающие на границе раздела, которая часто имеет достаточно сложную организацию



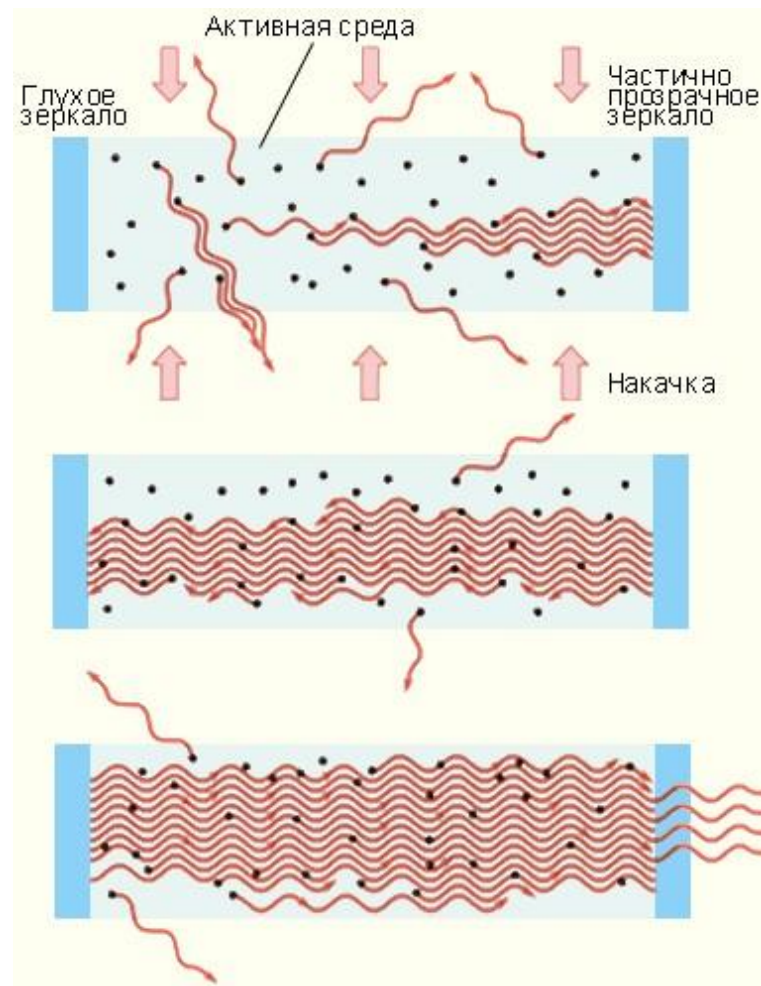
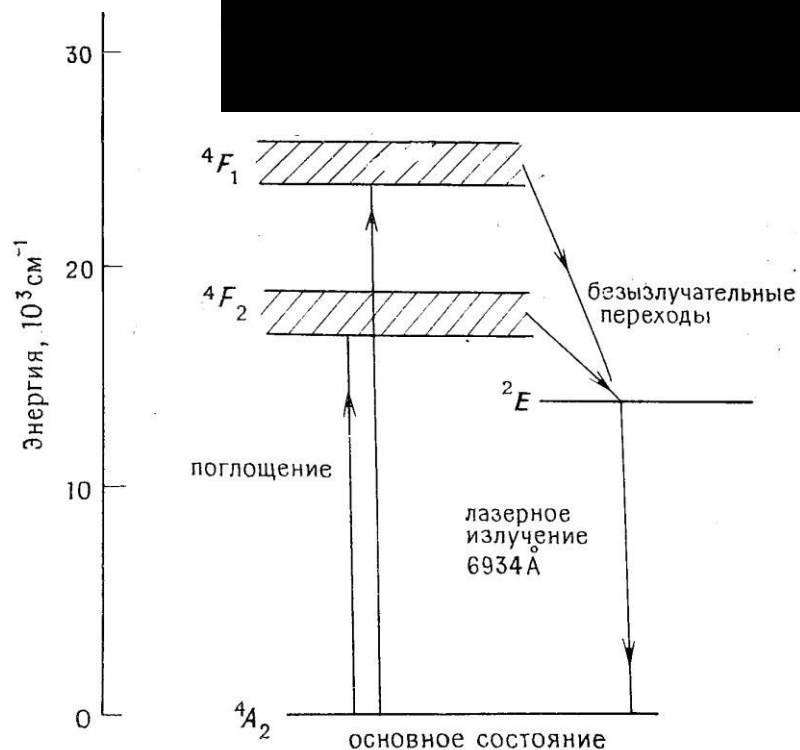
Классификация растворов

- Особенностью твердых растворов, как и любой твердой фазы, является наличие **точечных дефектов**, содержание которых зависит от нестехиометрии твердой фазы. В свою очередь, наличие таких дефектов способно существенно изменить физические свойства твердой фазы, чем часто пользуются при создании твердофазных материалов с заданными функциональными характеристиками.

# Рубиновый лазер (тв. р-р)



монокристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированный  
(~0,05 масс. %  $\text{Cr}^{3+}$ )



Энергетические уровни иона  $\text{Cr}^{3+}$  и лазерное излучение в кристалле рубина.



- Расплавы на фазовых диаграммах также являются «растворами» одних компонентов в других. При изменении температуры (или других условий) состав раствора компонентов в расплаве может также изменяться и приводить к формированию тех или иных твердых (кристаллических) фаз определенного состава.
- Фазовые диаграммы позволяют определить, при каких условиях из расплава какого состава получается твердая фаза заданного состава.
- Такие «надсолидусные» фазовые диаграммы часто применяют для проектирования оборудования для роста монокристаллов и поликристаллических функциональных и конструкционных материалов.



## Растворимость.

Определение насыщенного раствора Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое может раствориться при данной температуре в присутствии нерастворившейся части вещества, называют *насыщенным*. В насыщенном растворе между постоянно растворяющимися и постоянно осаждающимися частицами существует динамическое равновесие. Количество вещества, растворившегося при данной температуре в определенном количестве жидкости с образованием насыщенного раствора, называют *растворимостью*.

Существует несколько способов выражения растворимости: г или моль растворенного вещества в 1 дм<sup>3</sup> растворителя —  
Растворимость может быть выражена в различных единицах г·дм<sup>-3</sup> или моль·дм<sup>-3</sup>; молярная доля —

$$\text{Мол. доля} = \frac{\text{Моль вещества}}{\text{Моль вещества} + \text{Моль растворителя}}.$$

## Раствор – фаза переменного состава

Массовая доля	$w_i = g_i / \sum_i g_i$
Мольная доля	$x_i = n_i / \sum_i n_i$
Молярность	$C_i = n_i / V(\text{р-ра})$
Моляльность	$m_i = n_i / g(\text{р-ля})$

Все эти величины – **ИНТЕНСИВНЫЕ**,  
то есть не зависят от количества раствора

## Способы выражения состава растворов

### 1. **Массовая доля** (или процентная концентрация вещества)

– это отношение массы растворенного вещества  $m$  к общей массе раствора. Для бинарного раствора, состоящего из растворённого вещества и растворителя:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}$$

### 2. **Молярная концентрация** или **молярность** – это

количество молей растворённого вещества в одном [литре](#) раствора  $V$ :

$$C = \frac{n}{V}$$

### 3. **Моляльная концентрация** (моляльность)

раствора  $C(x)$  показывает количество молей  $n$  растворенного вещества в 1 кг растворителя  $m$ :

$$C_{(x)} = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}}$$

### 4. **Титр** – содержание вещества в граммах в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

### 5. **Мольная доля растворённого вещества** – безразмерная

величина, равная отношению количества растворенного вещества  $n$  к общему количеству веществ в растворе:

$$N = \frac{n}{n + n_{\text{р-ля}}}$$

### 6. **Нормальная концентрация растворов** (нормальность

или **молярная концентрация эквивалента**) – число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора.

$$C_H = \frac{z}{V_{\text{р-ра}}}$$

- Для описания состава фаз, в том числе растворов (расплавов) в трехкомпонентной системе используют набор бинарных соотношений компонентов, который на треугольнике Гиббса – Розебома отображает в «треугольных» координатах фигуративные точки состава.
- Для более сложных (многокомпонентных) систем используют координаты в  $n$ -мерном пространстве (в основном, для компьютерного моделирования), при этом для визуального восприятия дают сечения и проекции, которые можно отобразить на плоскости.

# Трехкомпонентные системы

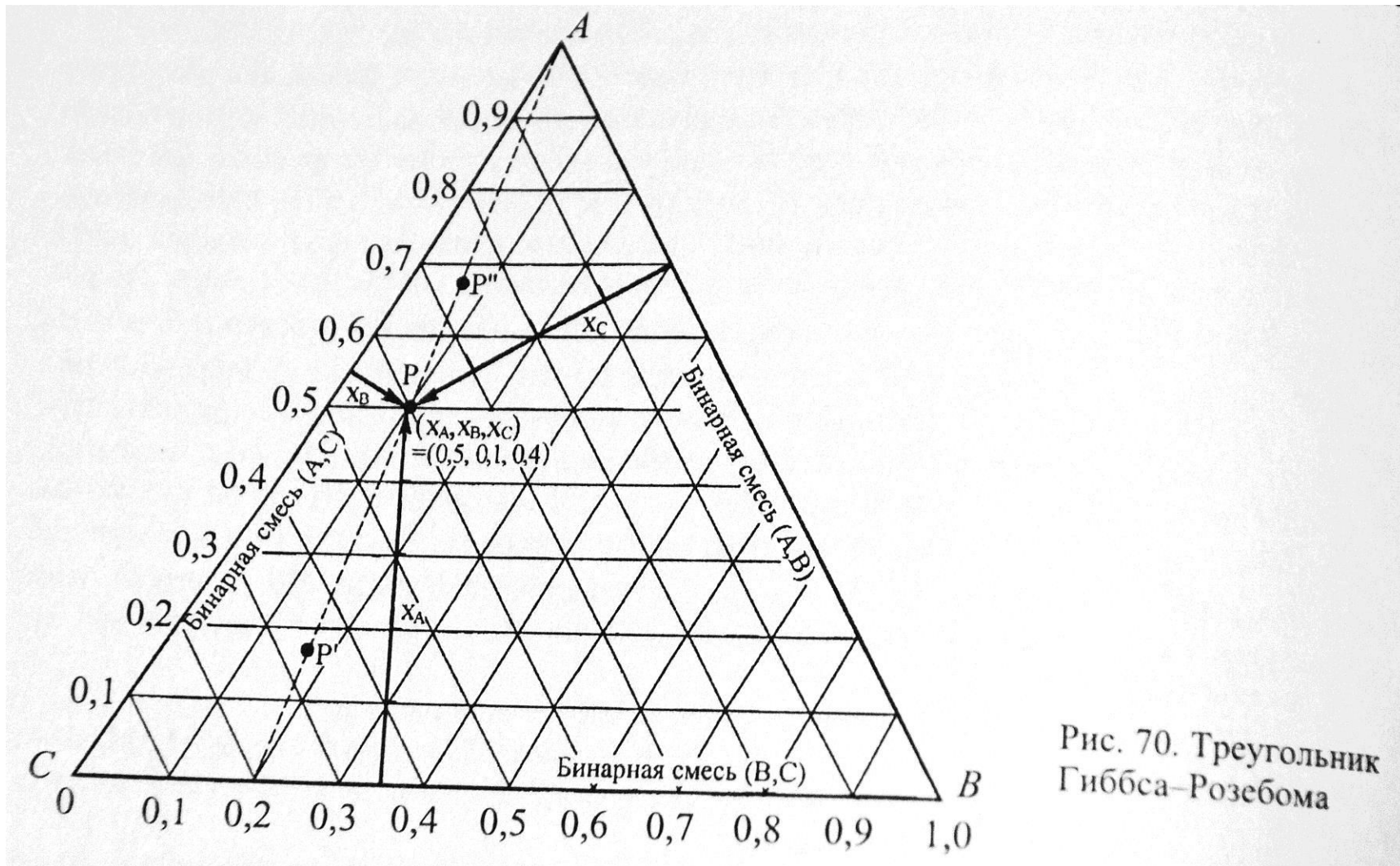


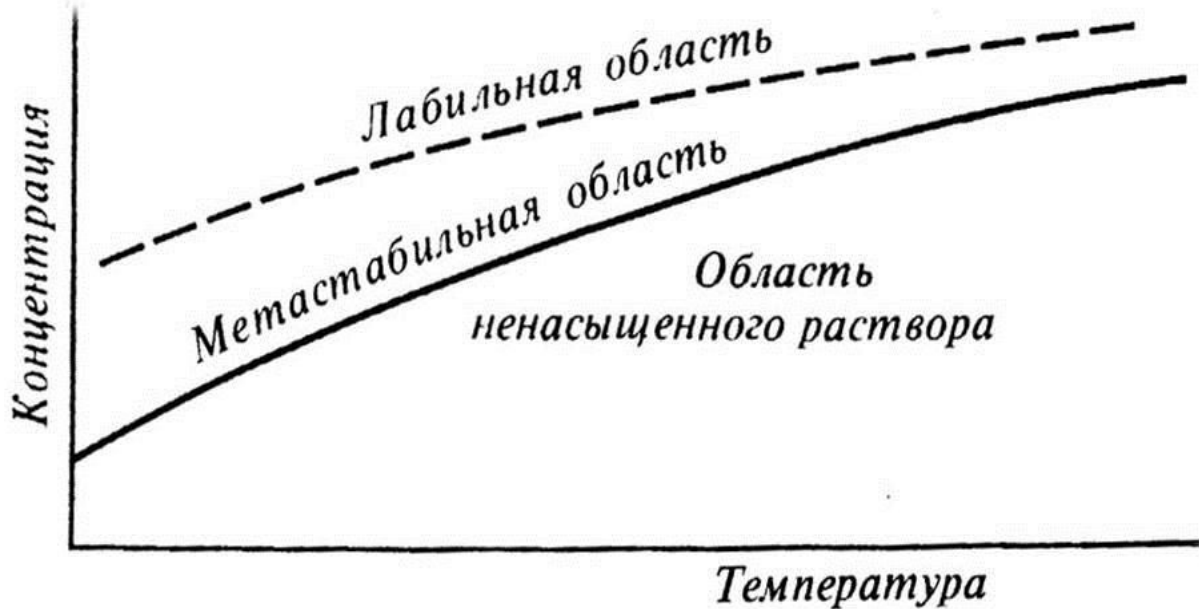
Рис. 70. Треугольник Гиббса-Розебома

Демонстрационные опыты:



# Пересыщение

Стеклянная мозаика:  
стекло как  
переохлажденный расплав



1. изменение температуры (обычно - охлаждение)
2. изменение состава раствора (обычно – испарение растворителя или добавление «высаливателя», а также изменение ионной силы и pH)
3. кристаллизация при химической реакции

- Осветлители:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ...
- Соединения  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  – зеленый
- $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – желтый, коричневый
- $\text{CuO}$  и  $\text{CoO}$  – синий
- $\text{NiO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – фиолетовый
- $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Se}$  – розовый
- Коллоидные  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$  – красно – рубиновый
- Молочное и опалесцирующее стекло – стеклокерамика или следы расслаивания
- 0.15-0.30%  $\text{AgCl}$  – фотохромные стекла

- Для **лабильной** системы происходит самопроизвольное выделение второй фазы, например, кристаллизация твердой фазы из жидкого раствора.
- **Метастабильное** состояние пересыщенного раствора может существовать бесконечно долго, если только систему искусственно из этого состояния не вывести и не довести до равновесного состояния, снимая пересыщение. Часто для растворов это достигается введением близкой по строению твердой фазы, выступающей в качестве затравок, на которой «релаксирует» пересыщение и происходит рост кристаллов твердой фазы, растворенной в растворе.

На рис. 9.1 приведена кривая растворимости в координатах растворимость ( $m$ ) — температура ( $t$ ). Раствор состава  $x$  содержит  $m_2$  г вещества

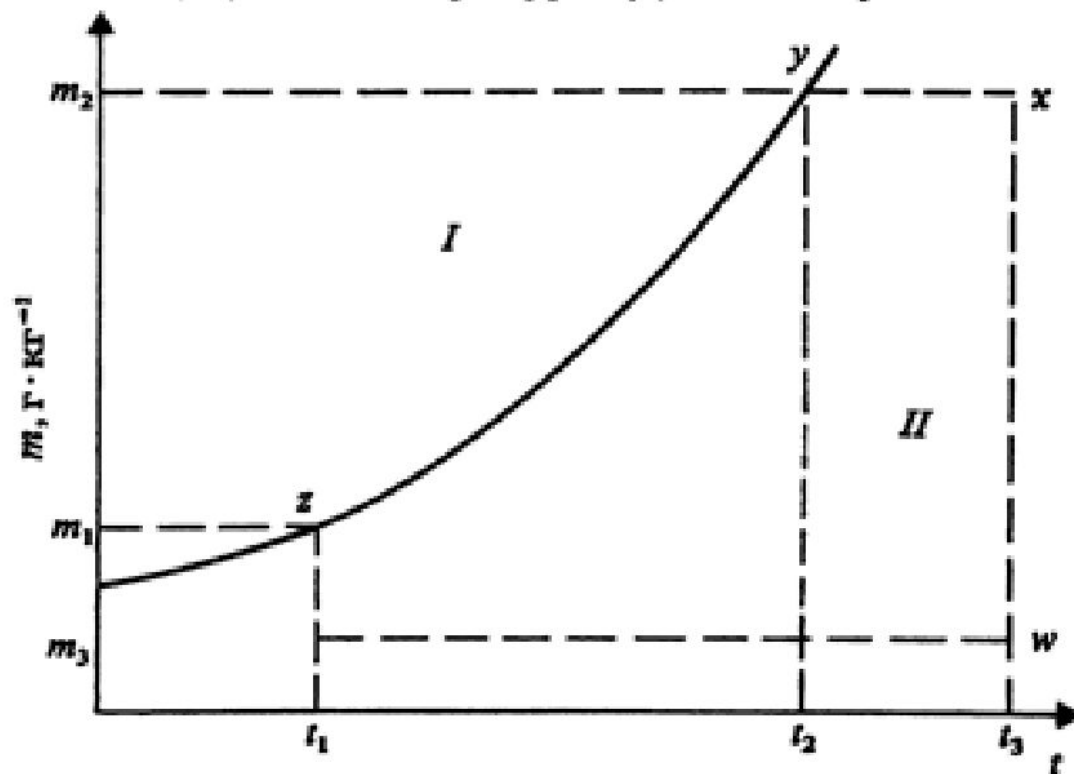


Рис. 9.1. Кривая растворимости. В области I (над кривой растворимости) при данных концентрациях и температурах образуются насыщенные растворы. В области II (под кривой растворимости) при данных концентрациях и температурах существуют ненасыщенные растворы.

перекристаллизация

**Пример 1.14.** Для очистки дихромата калия от незначительного количества сульфата калия методом перекристаллизации был приготовлен насыщенный при  $60^\circ\text{C}$  раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 100 мл воды. Затем этот раствор охладили до  $0^\circ\text{C}$ . Растворимость  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при  $60^\circ\text{C}$  равна 31,2 г, а при  $0^\circ\text{C}$  — 4,43 г на 100 г раствора. Какое максимальное количество соли можно получить в этом случае? Укажите на схематической  $T-x$ -диаграмме  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  фигуративные точки, отвечающие началу и концу описанного процесса. На чем основано использование метода перекристаллизации для очистки веществ от растворимых примесей?

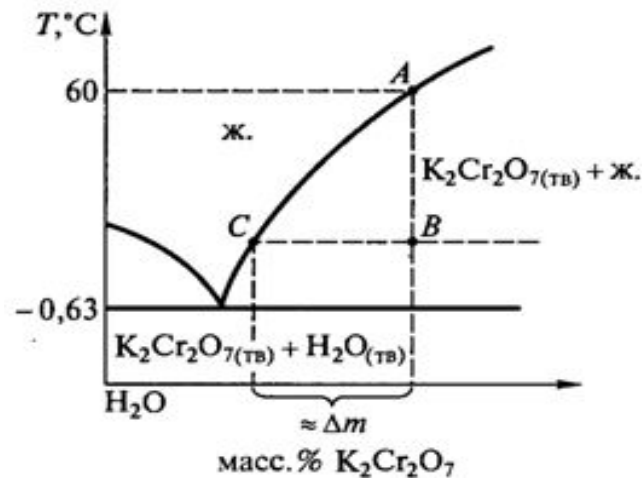


Рис. 1.48. Фрагмент  $T-x$ -диаграммы  $\text{H}_2\text{O—K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  к примеру 1.14

Решение. При  $60^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется  $31,2 \cdot 100 : 68,8 = 45,4$  г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . На  $T-x$ -диаграмме насыщенный при этой температуре раствор соответствует точке  $A$ , лежащей на линии ликвидуса (рис. 1.48). При  $0^\circ\text{C}$  в 100 г воды (ее количество неизменно) растворено  $4,43 \cdot 100 : 95,57 = 4,63$  г дихромата калия. Следовательно, в осадок выпало 40,8 г соли. При  $0^\circ\text{C}$  мы имеем гетерогенную смесь (точка  $B$ ), содержащую  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и насыщенный раствор (точка  $C$ ). Очистка от растворимых примесей возможна, так как раствор остается ненасыщенным по отношению к примеси, и она полностью остается в растворе.

Из условия задачи и определения растворимости при  $60^\circ\text{C}$  следует:

31,2 г соли растворимо в 68,8 г (мл) воды ( $100-31,2=68,8$ ),

$x_1$  г соли растворится в 100 мл (г) воды;      Отсюда:  $x_1 = 31,2 \cdot 100 : 68,8 = 45,4$

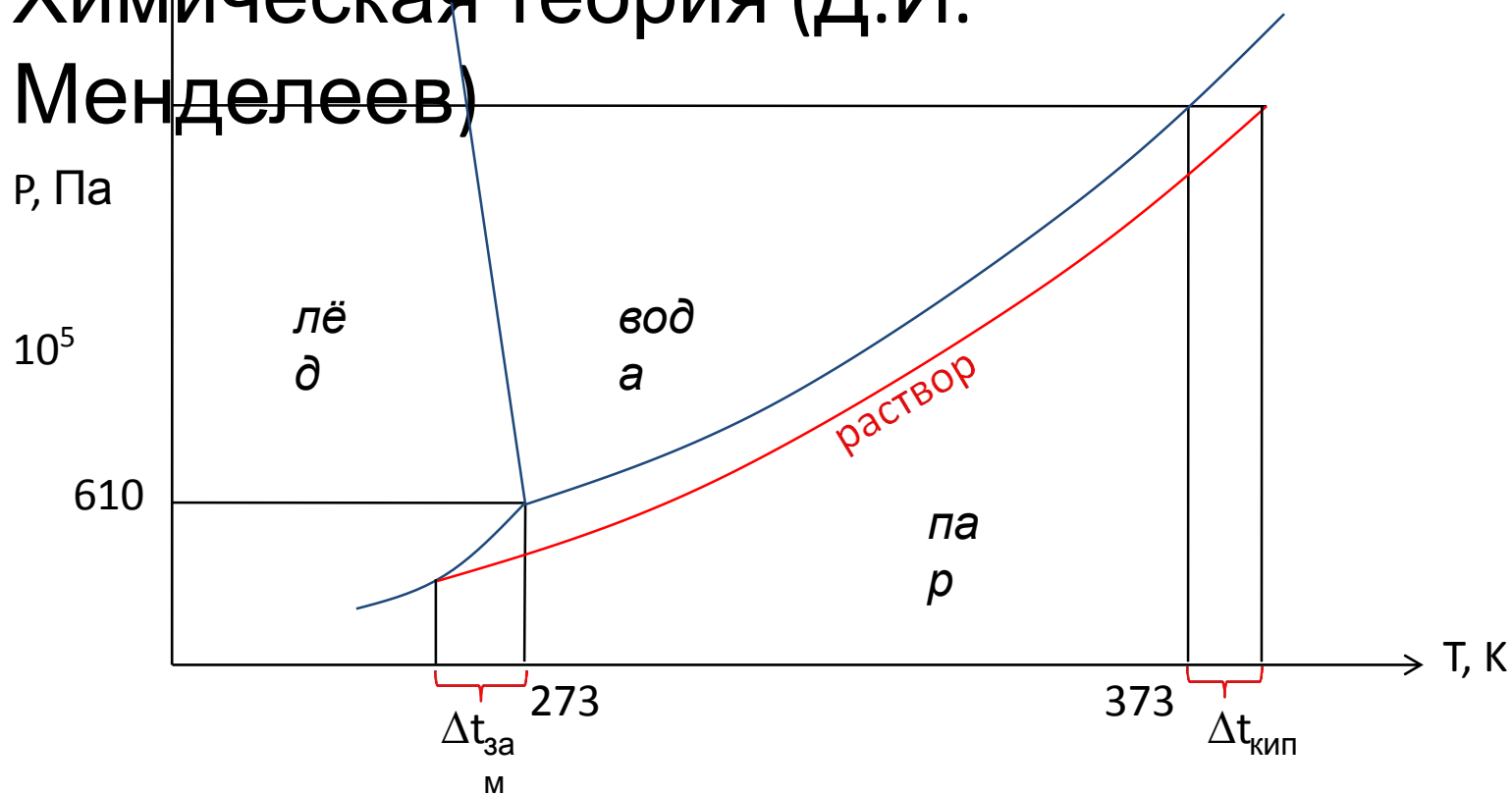
Аналогично для  $0^\circ\text{C}$  имеем:  $x_2 = 4,43 \cdot 100 : 95,57 = 4,63$  и

$\Delta m = x_1 - x_2 = 45,4 - 4,6 = 40,8$  г соли

# Теории растворов

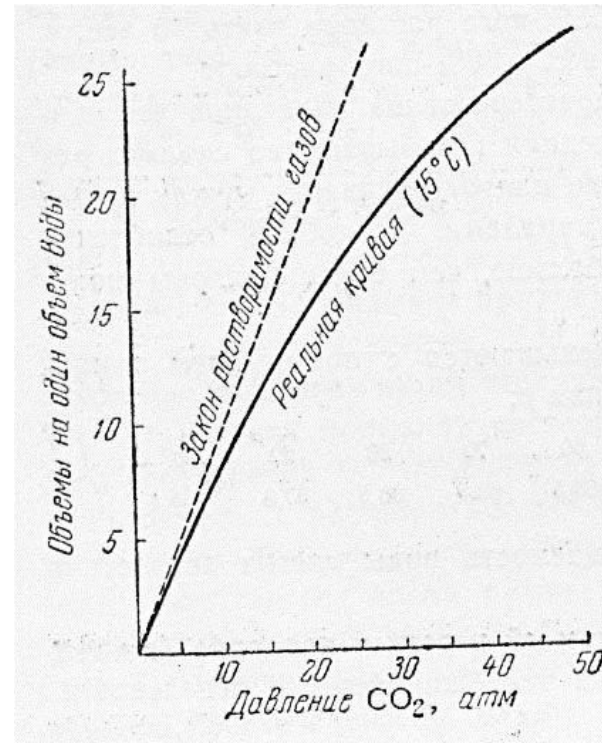
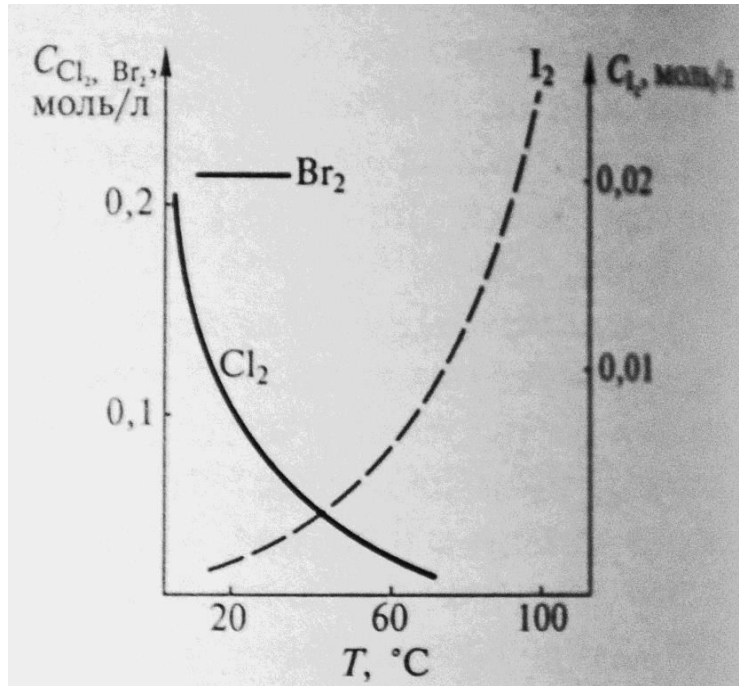
Физическая - идея  
индифферентности и подобия  
газовым системам

Химическая теория (Д.И.  
Менделеев)



- Идеи подобия индифферентным системам типа идеальных газов позволяет оперировать простыми уравнениями состояния и создавать простые и элегантные теории (тем не менее, весьма упрощенными).
- Введение возможности химических взаимодействий делает большинство систем реалистичными и позволяет учитывать химическую природу растворителя и растворенных веществ, однако такие взаимодействия в реальных системах существенно усложняют их математическое (физико – химическое) описание.

# Растворимость газов в воде



$$\Delta G_p < 0$$

$$\Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \rightarrow T\Delta S_p > \Delta H_p$$

$$\Delta S_p > \Delta H_p/T > 0$$

увеличение беспорядка

Падение растворимости **газов** с температурой: энтальпийные эффекты слабы, энтропия может уменьшаться! Как правило, увеличение растворимости **твердых тел** с температурой: затраты энергии на разрушение кристаллической решетки за счет возрастания энтропии

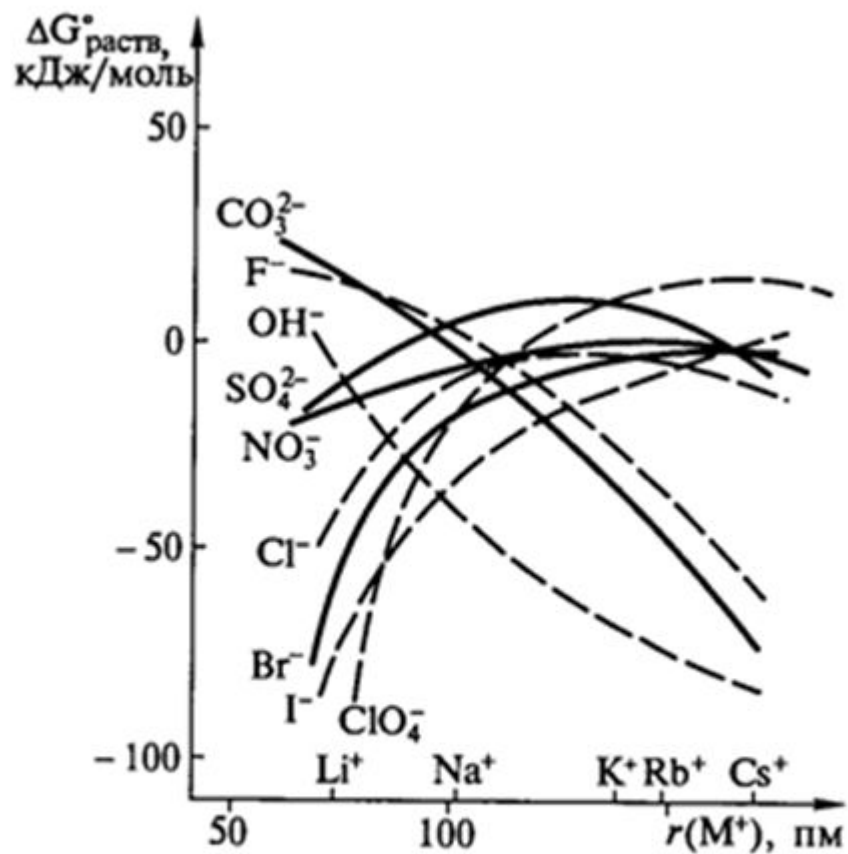
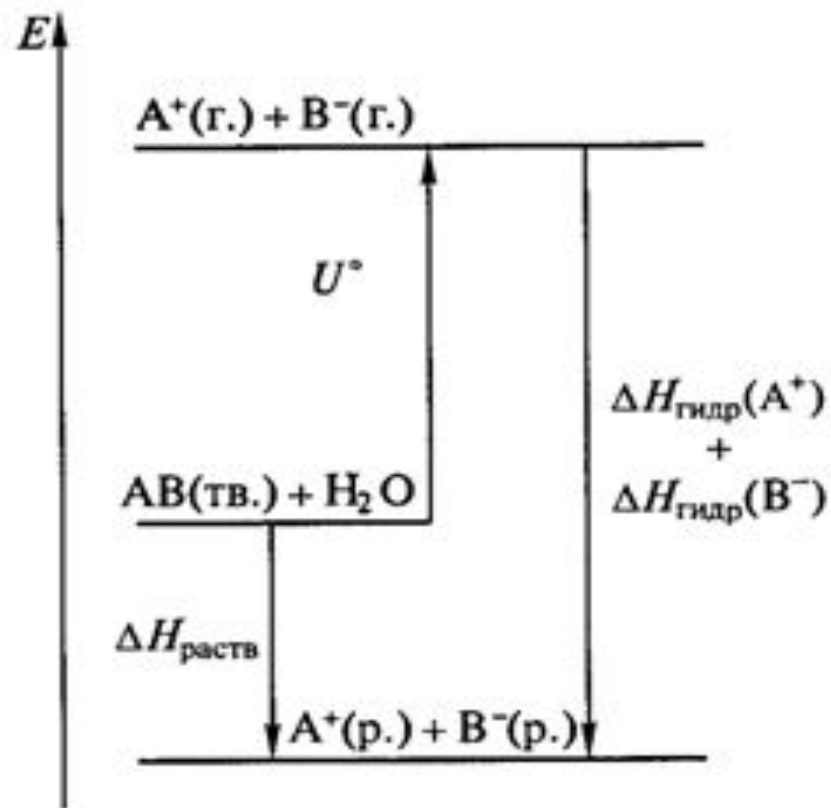


Рис. 1.46. Зависимость энергии Гиббса растворения ( $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$ ) некоторых солей щелочных металлов от радиуса иона





Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая растворение кристаллических веществ

$$\Delta G_{\text{раств}}^{\circ} = \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$$

При растворении твердых веществ энтропия, как правило, увеличивается ( $\Delta S_{\text{раств}}^{\circ} > 0$ ), так как возрастает неупорядоченность системы. Поэтому на величину и знак  $\Delta G_{\text{раств}}^{\circ}$ , а следовательно, и на величину растворимости в целом значительное влияние оказывает изменение энтальпии.

Система А—В

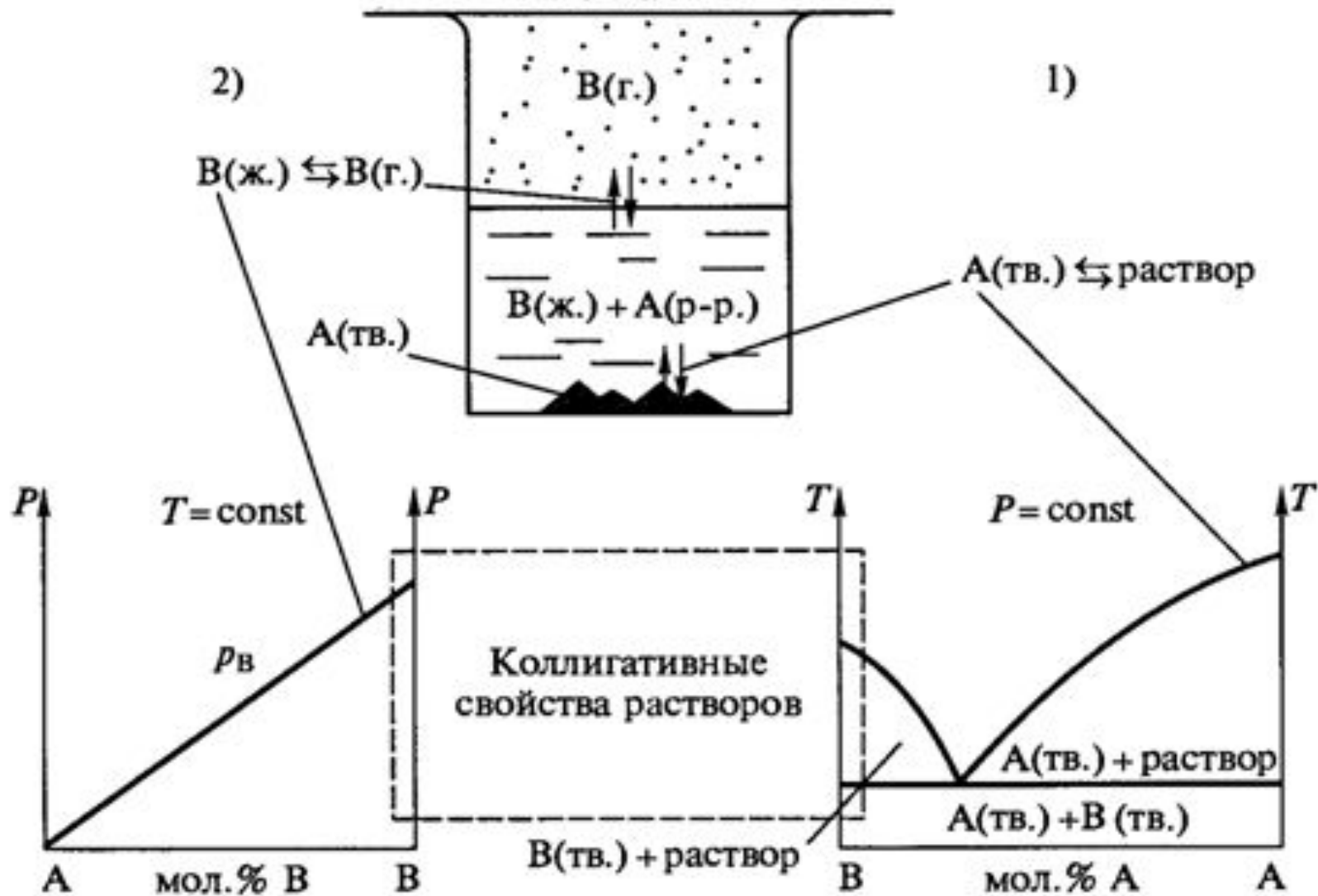
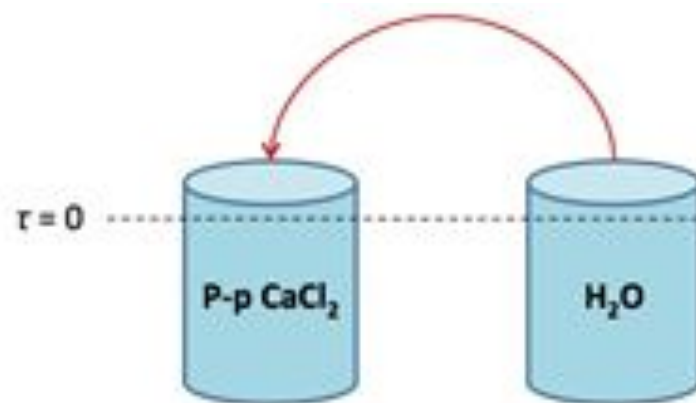
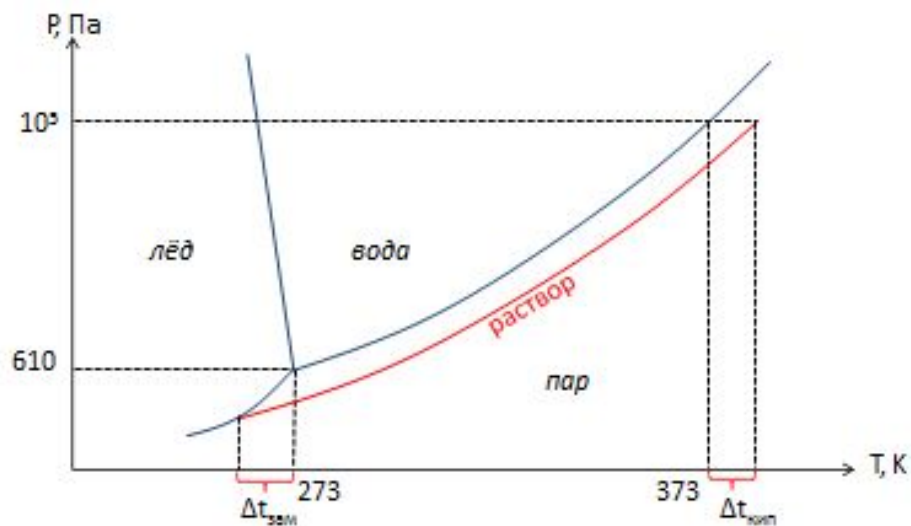


Схема равновесий, существующих в насыщенном водном растворе соли  
 А – соль; В - растворитель



$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$$

$$M = \frac{K \cdot b \cdot 1000}{V \cdot \Delta T_{\text{зам}}} = \frac{E \cdot b \cdot 1000}{V \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

$m$  – молярная концентрация  
 $E$  – эбулиоскопическая константа  
 $K$  – криоскопическая константа  
 $b$  – масса растворенного вещества,  
 $V$  – масса растворителя

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} - p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}} = N_j$$

Первый закон Рауля

# ПОНИЖЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ В НЕМ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Для раствора двух жидкостей **A** и **B** закон Рауля (разд. 8.4.1) дает:

$$p = x_A p_A^0 + x_B p_B^0,$$

где  $x_A$  и  $p_A^0$  — мол. доля компонента **A** и давление насыщенного пара его,  $x_B$  и  $p_B^0$  — то же для компонента **B**.

В растворе твердого **B** в жидком **A** при условии нелетучести **B** давлением  $p_B^0$  можно пренебречь, тогда:

$$p = x_A p_A^0.$$

Растворимое вещество  
понижает давление  
насыщенного пара  
растворителя...

Поскольку  $x_A < 1$ , постольку  $p < p_A^0$ . Присутствие  
растворенного вещества понизило давление насы-  
щенного пара растворителя

Следовательно, понижение давления пара  
 $p_A^0 - p$  равно мол. доле растворенного вещества. Этот  
вывод справедлив для идеальных растворов и его можно представить  
точным выражением:

$$\frac{p^0 - p}{p} = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где  $p^0$  — давление пара чистого растворителя;  $p$  — давление пара раствора;  $n_1$  — число  
моль растворенного вещества;  $n_2$  — число моль растворителя.

Такие свойства, как понижение давления пара, зависящие от концентрации растворенных частиц, а не от их природы, называют *коллигативными*.

Молекулярная масса растворенного вещества может быть найдена по понижению давления пара

В разбавленном растворе  $n_2 \gg n_1$ , так что уравнение принимает вид:

$$\frac{p^0 - p}{p} = \frac{n_1}{n_2}.$$

Отметим, что относительное понижение давления насыщенного пара зависит от молярной концентрации растворенного вещества, но не от его природы.

Подстановка  $n = m/M$ , где  $m$  и  $M$  — масса и молекулярная масса, дает:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{m_1/M_1}{m_2/M_2} = \frac{m_1 M_2}{m_2 M_1}.$$

Если массы растворяемого вещества и растворителя известны, и известна также молекулярная масса растворителя, то это уравнение позволяет найти молекулярную массу растворенного вещества.

**Пример.** При  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара над раствором, содержащим в  $1,00\text{ дм}^3$   $0,100\text{ г}$  вещества, равно  $2,27 \cdot 10^3\text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$ . Давление насыщенного пара воды при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  равно  $2,34 \cdot 10^3\text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$ . Вычислите молекулярную массу растворенного вещества.

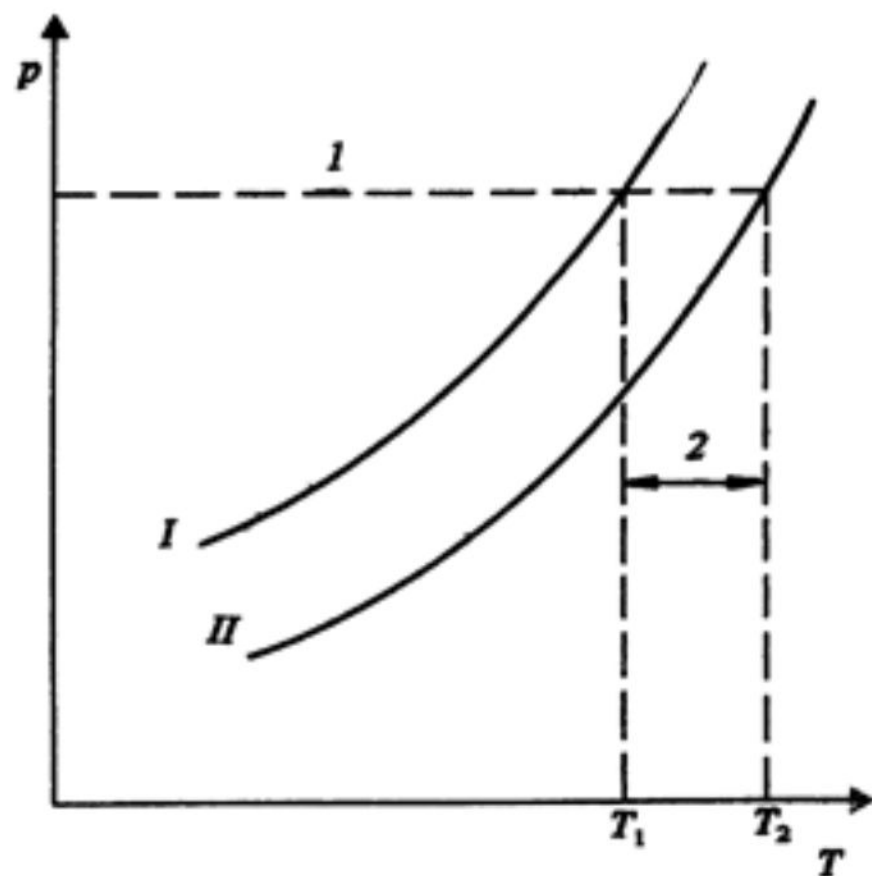
**Решение.**

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{M_2}{M_1} = \frac{2,34 - 2,27}{2,34} = \frac{100}{1000} \frac{18}{M_1};$$

$$M_1 = \frac{18 \cdot 2,34}{0,07 \cdot 10} = 60\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Рис. 9.3. Кривые давления пара над чистым растворителем (I) и раствором нелетучего вещества в этом растворителе (II):

I — внешнее давление; 2 — повышение температуры кипения;  $T_1$ ,  $T_2$  — температуры кипения растворителя и раствора



## ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Растворенное вещество повышает температуру кипения растворителя

Поскольку присутствие растворенного вещества уменьшает давление пара растворителя, постольку одновременно увеличивается температура кипения растворителя. На рис. 9.3 показано соотношение

между понижением давления пара и *повышением температуры кипения* (точки кипения).

## 9 4 1 ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ

Повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества; коэффициент пропорциональности — некоторая постоянная, имеющая определенное значение для каждого растворителя. Повышение температуры, создаваемое 1 моль растворенного вещества, находящегося в 1 кг воды, составляет 0,52 К. Это значение называют

Определение эбулиоскопической постоянной (постоянной температуры кипения)	<i>эбулиоскопической * постоянной</i> (или постоянной температуры кипения) воды:
	растворение 1 моль вещества в 1 кг воды повышает температуру кипения на 0,52 К

Для других растворителей повышение температуры кипения зависит от концентрации растворенного вещества в растворе и значения эбулиоскопической постоянной растворителя



$$\text{Повышение температуры кипения } (\Delta T_{\text{кип}}) = \text{Эбуллиоскопическая постоянная } (k) \times \frac{\text{Количество вещества, моль}}{\text{Масса растворителя, кг}} = k \frac{m}{M} \frac{1}{w},$$

Метод определения молекулярной массы вещества по повышению температуры кипения...

где  $k$  — эбуллиоскопическая постоянная растворителя (постоянная температуры кипения);  $m$  и  $M$  — масса и молекулярная масса вещества;  $w$  — масса растворителя.

Если  $w$  выражена в кг, то:

$$\text{Повышение } \Delta T_{\text{кип}} \text{ (К)} = k \frac{m \text{ (г)}}{M \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1})} \frac{1}{w \text{ (кг)}},$$

а размерность  $k$  —  $\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**Пример.** Раствор, содержащий 5,00 г вещества X в 100,0 г воды, кипит при 100,42 °С. Найдите молекулярную массу X.

**Решение.**

$$\Delta T_{\text{кип}} = k \frac{m}{M} \frac{1}{w}; \quad 0,42 = 0,52 \frac{5,00}{M} \frac{1}{0,100}; \quad M = 62 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

# ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Температура замерзания (точка замерзания) раствора ниже, чем чистого растворителя. На рис. 9.5 показано, каким образом *понижение температуры замерзания* обусловлено понижением давления пара растворителя при внесении в него растворяющегося вещества.

На рис. 9.5:  $T_1$  — это температура замерзания растворителя, т. е. точка пересечения кривых давления пара над чистым твердым (I) и жидким (II) растворителем;  $T_2$  — это температура замерзания раствора. Так как давление пара над раствором меньше давления пара над чистым растворителем, раствор замерзнет по сравнению с растворителем при более низкой температуре, т. е.  $T_2 > T_1$ .

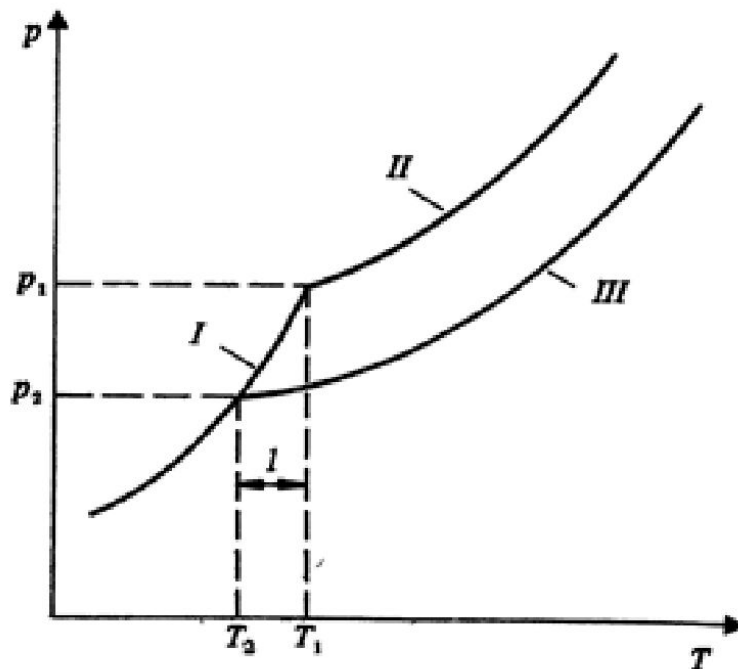


Рис. 9.5. Кривые давления пара для твердого (I) и жидкого (II) чистого растворителя, а также раствора (III):  $l$  — понижение температуры замерзания

## ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ И КРИОСКОПИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ

Понижение температуры замерзания — другое *коллигативное свойство*, т. е. оно зависит от концентрации частиц в растворе, а не от их природы. Понижение температуры замерзания 1 кг растворителя при внесении в него 1 моль растворяющихся частиц есть величина постоянная для каждого растворителя:

Определение криоскопической (постоянной температуры замерзания) постоянной

растворение 1 моль вещества в 1 кг воды понижает температуру замерзания на 1,86 К.

Молярное понижение температуры замерзания называют *криоскопической \* постоянной* (или постоянной температуры замерзания) растворителя:

$$\text{Понижение температуры замерзания } (\Delta T_3) = \text{Криоскопическая постоянная } (k) \times \frac{\text{Количество вещества, моль}}{\text{Масса растворителя, кг}} = k \frac{m}{M} \frac{1}{w},$$

где  $k$  — криоскопическая постоянная (постоянная температуры замерзания), ее размерность  $\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $m$  и  $M$  — масса и молекулярная масса вещества;  $w$  — масса растворителя, кг.

Определение  
молекулярной массы  
по понижению  
температуры замерзания

Измерения понижения температуры замерзания  
(так же, как и повышения температуры кипения)  
позволяют вычислять молекулярные массы веществ.  
Схема прибора для измерения температур замер-  
зания ( $T_3$ ) методом Бекмана приведена на рис. 9.6.

**Пример.** Какова молекулярная масса веществ **X**, если водный раствор его, содержащий 5,12 г в 100 г воды, замерзает при  $-0,280\text{ }^\circ\text{C}$ ; криоскопическая постоянная воды равна  $1,86\text{ K}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**Решение.**

$$\Delta T_3 = k \frac{m}{M} \frac{1}{w}; \quad M = \frac{k \cdot m}{\Delta T \cdot w} \quad M = \frac{1,86 \times 5,12}{0,28 \times 0,1} = 340\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Таким образом, *повышение температуры кипения раствора и понижение температуры замерзания* по сравнению с чистым растворителем, является следствием закона Рауля. Математически эти изменения температуры можно рассчитать по формулам

$$\Delta T_{\text{зам}} = Km;$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em,$$

#### Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{юп}}, ^\circ\text{C}$	$E$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$K$
Вода, $\text{H}_2\text{O}$	100	0,52	0	1,86
Бензол, $\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, $\text{CHCl}_3$	61,7	3,63	-63,5	4,70
Серовуглерод, $\text{CS}_2$	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, $\text{CCl}_4$	76,5	5,03	-23	30

## Осмоз

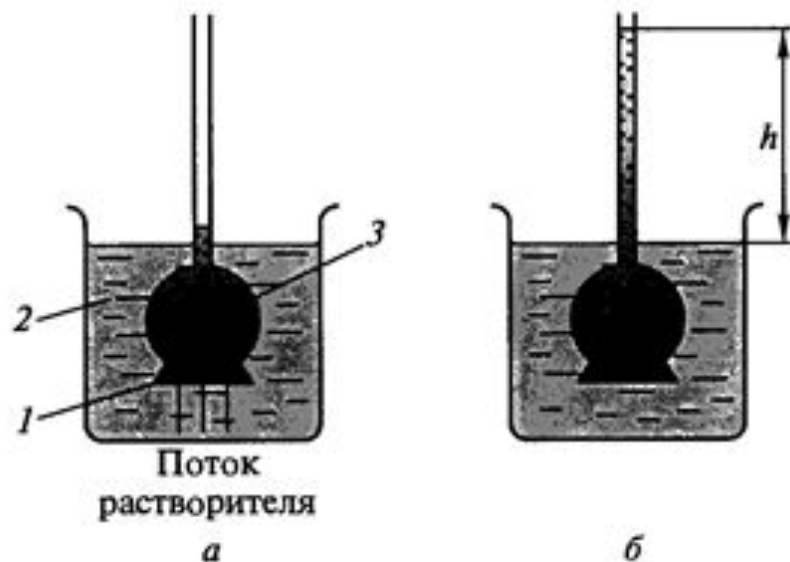
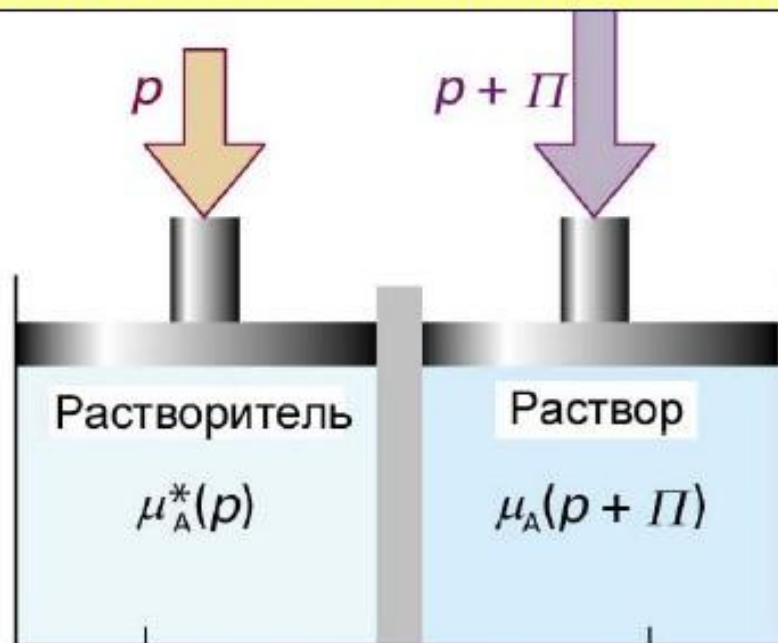


Рис. 1.50. Опыт, иллюстрирующий осмос:  
*a* — начало эксперимента; *1* — полупроницаемая мембрана; *2* — вода; *3* — концентрированный раствор; *б* — конец эксперимента; *h* — высота столба жидкости, соответствующего осмотическому давлению

**Осмоз** – перенос растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону более концентрированных растворов.

Примеры: 1) мацерация кожи в чистой воде; 2) высыхание растений на засоленных почвах.



Уравнение Вант-Гоффа  
для осмотического давления

$$\Pi = cRT$$

Приближения: 1) раствор – разбавленный ( $x_2 \ll 1$ );  
2) раствор – идеальный; 3) растворитель – несжимаемый.

## 9.6. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмоз — это переход растворителя из менее концентрированного раствора в более концентрированный

*Полупроницаемая мембрана* — это тонкая пленка, проницаемая для растворителя и непроницаемая для растворенного вещества. Когда два раствора разделены полупроницаемой мембраной, растворитель переходит из более разбавленного раствора в более концентрированный. Это явление названо *осмосом*.

Примерами полупроницаемых мембран могут быть клеточные перегородки животного или растительного происхождения. Искусственные полупроницаемые мембраны образуются, если два раствора «встречаются» в порах пористого материала. Соли меди (II) и гексацианоферрата (II) калия реагируют в порах керамики с образованием полупроницаемой мембраны гексацианоферрата меди (II)  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Когда раствор и его растворитель разделены полупроницаемой мембраной, то давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения проникания в него растворителя, называют *осмотическим давлением раствора*.



Определение осмотического давления

решенный в  $22,4 \text{ дм}^3$  растворителя, при  $0^\circ\text{C}$  развивает осмотическое давление  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Уравнение для осмотического давления похоже на уравнение для идеального газа

Есть определенная аналогия с давлением газа. 1 моль вещества А, испаряясь, занимает при  $0^\circ\text{C}$  и  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$  объем  $22,4 \text{ дм}^3$ , а 1 моль А, растворенный в  $22,4 \text{ дм}^3$  растворителя, при  $0^\circ\text{C}$  развивает осмотическое давление  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Выражение, связывающее осмотическое давление с концентрацией и температурой, подобно уравнению для идеального газа:

$$\pi V = nRT,$$

где  $\pi$  — осмотическое давление;  $V$  — объем;  $n$  — число моль раствора;  $T$  — температура, К;  $R$  — постоянная, значение которой то же, что и у газовой постоянной, а именно:  $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Это уравнение — *уравнение Вант-Гоффа* — применимо к идеальным растворам.

- Осмос важен для всего живого, поскольку мембраны клеток полупроницаемы, а клетка правильно функционирует, если физиологической среде с уровнем растворенных веществ соответствует их сжаться или, напротив, набухнуть и погибнуть.
- Осмос важен для жизни растений, в том числе, корневая система многих из них просто неспособна добыть воду из почвы на солончаках.
- В практическом плане мембраны и осмотические эффекты позволяют получать чистую (пресную) воду, без которой невозможна жизнь человека.

Осмоз играет важную роль во многих биологических процессах. Мембрана, окружающая нормальную клетку крови, проницаема лишь для молекул воды, кислорода, некоторых из растворённых в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности; для больших белковых молекул, находящихся в растворённом состоянии внутри клетки, она непроницаема. Поэтому белки, столь важные для биологических процессов, остаются внутри клетки.

Осмоз участвует в переносе питательных веществ в стволах высоких деревьев, где капиллярный перенос не способен выполнить эту функцию.

Клетки растений используют осмос также для увеличения объёма вакуоли, чтобы она распирала стенки клетки (тургорное давление). Клетки растений делают это путём запасания сахарозы. Увеличивая или уменьшая концентрацию сахарозы в цитоплазме, клетки могут регулировать осмос. За счёт этого повышается упругость растения в целом. С изменениями тургорного давления связаны многие движения растений (например, движения усов гороха и других лазающих растений).

Пресноводные простейшие также имеют вакуоль, но задача вакуолей простейших заключается лишь в откачивании лишней воды из цитоплазмы для поддержания постоянной концентрации растворённых в ней веществ.

Осмоз также играет большую роль в экологии водоёмов. Если концентрация соли и других веществ в воде поднимется или упадёт, то обитатели этих вод погибнут из-за пагубного воздействия осмоса.

Человечество с древних времен, хотя и не понимая физический смысл, использовало эффект *осмоса* в процессе [засаливания](#) пищи. В результате происходит [плазмолиз](#) клеток [патогена](#).

Осмоз широко используют в лабораторной технике: при определении молярных характеристик полимеров, концентрировании растворов, исследовании разнообразных биологических структур. Осмотические явления используются в промышленности, например при получении некоторых полимерных материалов, очистке высокоминерализованной воды методом [обратного осмоса](#) жидкостей.

Первая в мире [электростанция](#) — прототип, использующая для выработки электричества явление осмоса, запущена компанией Statkraft 24 ноября 2009 года в Норвегии вблизи города Тофте. Солёная [морская](#) и [пресная вода](#) на электростанции разделены [мембраной](#). Так как концентрация солей в морской воде выше, между солёной водой моря и пресной водой [фьорда](#) развивается явление осмоса — постоянный поток молекул воды через мембрану в сторону солёного раствора, в результате чего образуется давление пресной воды на мембрану. Это давление соответствует давлению столба воды в 120 метров высотой. Поток воды достаточен, чтобы приводить в действие [гидротурбину](#), вырабатывающую энергию. Производство носит ограниченный характер, основная цель — тестирование оборудования. Самый проблематичный компонент электростанции — мембраны. По оценкам специалистов Statkraft, мировое производство может составить от 1 600 до 1 700 TWh, что сравнимо с потреблением Китая в 2002. Ограничение связано с принципом действия — подобные электростанции могут быть построены только на морском побережье.

**Прямой** (также *естественный* или *обычный*) **осмос** — осмотический процесс, в котором растворитель, отделённый от раствора полупроницаемой мембраной, самопроизвольно переходит через мембрану в сторону раствора.

**Обратный осмос** — процесс, в котором, при определённом давлении, растворитель проходит через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор, то есть в обратном для осмоса направлении. При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает некоторые растворённые в нём вещества.

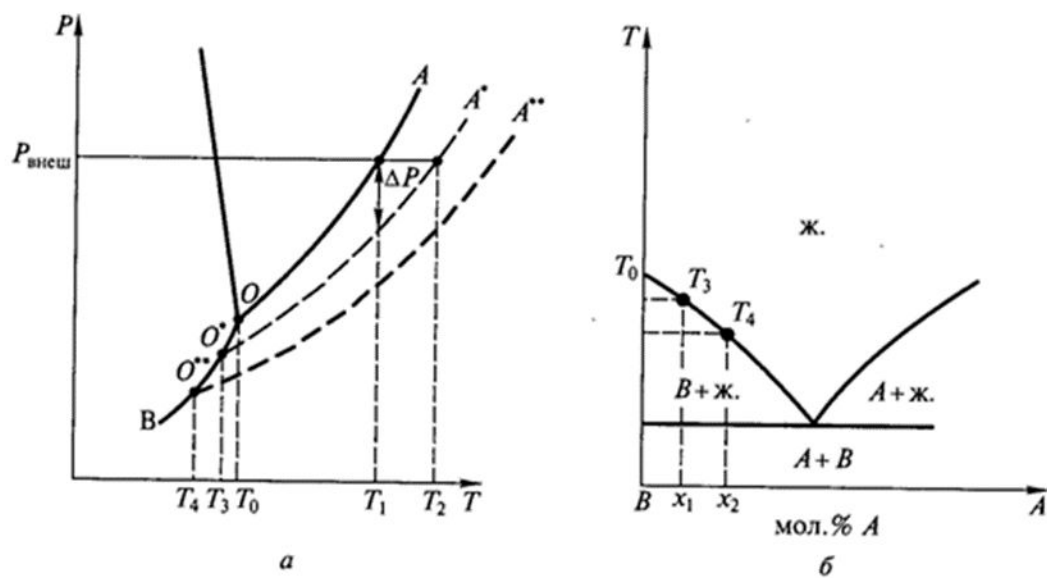
**Электроосмос** — это движение жидкости через капилляры или пористые диафрагмы (осмос) при наложении внешнего электрического поля. Электроосмос — одно из основных электрокинетических явлений.

**Аномальный осмос** — движение растворителя через полупроницаемую мембрану, не соответствующее размеру или направлению осмотического давления. Аномальный осмос наблюдается в растительных и животных тканях, например, при диффузии воды через мембраны клеток растений. Эффект аномального осмоса объясняется наличием противоположного электроосмотического давления.

# Основное

- Раствор – гомогенная фаза переменного состава, формирующаяся при растворении вещества в растворителе, при этом растворимое вещество и растворитель могут быть одной из возможных комбинаций жидких, газообразных или твердофазных веществ.
- Растворы – одно из ключевых понятий химии, биологии, технологии, поскольку, как правило, их использование позволяет существенно ускорить протекание химических (и биологических) процессов.
- Модели описания растворов многообразны, но отличаются для сильных и слабых электролитов. Алхимический принцип «подобное растворяется в подобном» имеет вполне конкретное физико-химическое содержание. Свойства растворов определяют концентрация растворенного вещества, компонентов. природой





з. 1.49.  $P-T$ - (а) и  $T-x$ - (б) диаграммы, иллюстрирующие закон Рауля ( $T_0$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  — температуры замерзания;  $T_1$ ,  $T_2$  — температуры кипения)



