Практическое занятие № 2

**Растворы неэлектролитов**

*Цель занятия* – изучить свойства неэлектролитов, освоить методику расчета коллигативных свойств неэлектролитов.

Теоретическое введение

*Общая характеристика растворов*

Раствором называют термодинамически устойчивую гомогенную систему переменного состава, состоящую из не менее двух компонентов, в молекулах (атомах, ионах) которых действуют физические (ван-дер-ваальсовы) и химические силы.

Растворы играют большую роль в природе и технике. К растворам относятся природные воды, биологические жидкости (плазма крови, спинно-мозговая жидкость, лимфа). в клетках растений и животных содержатся растворы различных солей. Использование растворов лежит воснове большинства технологических процессов: кристаллизации, перекристаллизации, перегонки, ректификации, экстрагирования идр.

Образование растворов является сложным физико-химическим процессом. Исторически сложились две теории образования растворов: физическая (Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Оствальд) и химическая (Д.И. Менделеев и др.). Согласно физической теории, растворенное вещество рассматривалось как газ, который заполняет инертный растворитель. В химической теории все свойства растворов пытались объяснить образованием в них химических соединений. В современной теории растворов признается важность как физических, так и химических сил между молекулами (атомами, ионами) в растворе.

Образование растворов является процессом самопроизвольным, сопровождающимся повышением энтропии (увеличивается беспорядок в системе) и уменьшением свободной энергии системы (Δ*G* < 0).

Свойства раствора существенно зависят от состава. Поэтому важнейшей характеристикой раствора является концентрация его компонентов. Способы выражения концентрации различны (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов (нормальность), массовая доля, молярная доля и т.д.).

*Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля*

Согласно закону Рауля, при постоянной температуре *относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного нелетучего вещества:*

,

где *х*А – молярная доля растворенного вещества.

Закон Рауля соблюдается для идеальных растворов и для реальных предельно разбавленных растворов: чем разбавленнее раствор, тем более он приближается к идеальному.

*Температура кристаллизации разбавленных растворов*

Раствор не затвердевает полностью при одной температуре. Кристаллы растворителя начинают выделяться при какой-то одной температуре. По мере понижения температуры количество их возрастает до полного затвердевания раствора. Температурой начала кристаллизации (температурой замерзания) называют температуру, при которой кристаллы растворителя находятся с раствором данного состава.

На рис. 1. представлены температурные зависимости давления пара над чистым растворителем и двумя растворами различной концентрации.

*Р*

*Т*

*О*

*Р*0

*Р'*

*Р''*

*С*

*А*

*А'*

*А''*

*Т*з*''*

*Т*з*'*

*Т*з0

*О'*

*О''*

Рис. 1. Зависимость давления пара растворителя над раствором и

температуры замерзания от концентрации растворенного

вещества: *ОА* – чистый растворитель,

*О'А'* – разбавленный раствор (1),

*О''А''* – более концентрированный раствор (2)

Кривая *СО* представляет температурную зависимость давления насыщенного пара для твердого растворителя, а кривая *ОА* описывает аналогичную зависимость для чистого жидкого растворителя. Кривые *О'А' О''А''* отражают температурную зависимость давления пара растворителя над растворами с различными концентрациями.

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда значение давления насыщенного пара растворителя над кристаллами и над раствором одинаково, т.е. когда кривая *ОС* пересечет кривую давления насыщенного пара над раствором данной концентрации. Точка *О* является точкой плавления (замерзания чистого растворителя), а точки *О'* и *О''* – точки замерзания растворителя в растворах (1) и (2) соответственно, если из растворов кристаллизуется чистый растворитель. Растворы замерзают при более низких температурах *T*з*'*, *T*з*''*, чем чистый растворитель (*T*з0).

Разница между температурами замерзания чистого растворителя () и раствора () называется понижением температуры замерзания:

Δ =  – .

Из рассмотрения рис.1 следует, что понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара и, следовательно, понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе

Δ = *K*з∙ *m*. (1)

где *m* – моляльная концентрация раствора, *K*з – криоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания 1 М раствора.

Для предельно разбавленных растворов справедливо уравнение:

, (2)

где *М*р-ля – молярная масса растворителя, Δ*Н*пл, р-ля – теплота плавления чистого растворителя.

Изменение температуры замерзания растворов электролитов можно рассчитать после введения изотонического коэффициента Вант-Гоффа (*i*), учитывающего увеличение концентрации частиц, вызванное диссоциацией части молекул на ионы. С учетом этого коэффициента уравнение (1) приобретает следующий вид: Δ = *i* ∙*K*з∙ *m*, (3)

**Вопросы для самопроверки**

1. Что называется раствором, концентрацией раствора?

2. В чем суть сольватной теории?

3. Что называется осмотическим давлением?

4. Объясните, чем вызвано у растворов понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения по сравнению с чистым растворителем.

5. Что называется криоскопией и эбулиоскопией?

6. Сформулируйте закон Рауля для бинарных жидких систем.

7. Как зависит давление пара идеальных систем от их состава?

8. Назовите причины отклонения давления пара от закона Рауля для реальных систем.

9. Сформулируйте закон Коновалова. Приведите примеры.

10. Объясните на каком принципе основана фракционная перегонка.

11. Сформулируйте закон распределения и обсудите его ограничения.

12. Какие причины отклонения свойств жидких смесей от идеальных?

13. Что такое азеотропные смеси?

*Задачи для самостоятельного решения*

1. Смесь нитробензола и воды при давлении 760 мм рт. ст. начинает кипеть при 99 ºС. Давление паров нитробензола при заданной температуре равно 27 мм рт. ст., а воды – 733 мм рт. ст. Жидкости нерастворимы друг в друге. Какое количество нитробензола отгонится с водяным паром, если общее количество дистиллята составит 10 кг.

**2.**Жидкость, не смешивающаяся с водойперегоняется с водяным паром при 70 ºС и 240,7 мм рт.ст. При этом полученный дистиллят содержит 19,42 вес. % жидкости. Вычислить молярную массу этой жидкости, если вода при 70 ºС имеет давление паров 233,7 мм рт.ст.

**3.**При 30 ºС давление паров чистого бензола равно 120,2, а толуола – 36,7 мм рт. ст. Какой состав имеет парообразная фаза (в мол. %), если парциальные давления компонентов равны между собой.

**4.**При 80 ºС бензол имеет давление паров 753, а толуол – 290 мм рт.ст. Каков весовой состав паров этой смеси веществ, если жидкая смесь содержит 25% бензола?

**5.**Вода и хлорид водорода образуют азеотропную смесь, кипящую при 108,5 ºС и состоящую из 79,75% воды и 20,24% хлорида водорода. Температура кипения хлорида водорода равна 85 ºС. Какой компонент будет отгоняться и что останется в остатке, если подвергнуть перегонке смеси, содержащие: а) 50% воды и 50% хлористого водорода, б) 85% воды и 15% HCl?

**6.**  Вода и азотная кислота образуют азеотропную смесь, состоящую из 32% воды и 68% кислоты и кипящую при 120,5 ºС. Какой компонент будет преимущественно отгоняться при перегонке смесей, содержащих: а) 20% воды и 80% кислоты, б) 40% воды и 60 % кислоты? каковы будут составы остатков? Температура кипения чистой воды 100 ºС, а азотной кислоты 86 ºС.

**7.** Вода и этиловый спирт образуют азеотропную смесь с температурой кипения 78,13 ºС, и состоящую из 95,57% спирта и 4,43% воды. Температура кипения воды 100 ºС и спирта 78,3 ºС. Что будет отгоняться и что останется в остатке при дистилляции смесей, содержащих: а) 40% спирта и 60% воды; б) 98% спирта и 2% воды?

**8.** Температура кипения ацетона 56 ºС, а метилового спирта 65 ºС. Эти вещества образуют азеотропную смесь с температурой кипения 55,95 ºС, содержащую 86,5% ацетона. Что будет перегоняться при дистилляции смесей, содержащих: а) 20% ацетона и 80% спирта; б) 80% ацетона и 20% спирта, и что останется в остатках?

**9.** Пиридин и вода образуют азеотропную смесь, содержащую 59% пиридина и 41% воды и кипящую при 92 ºС. Что будет перегоняться и что останется в остатке при дистилляции смесей, содержащих: а) 40% пиридина и 60% воды; б) 60% пиридина и 40% воды? Температура кипения воды 100 ºС, а пиридина 115 ºС.

**10.** Концентрация янтарной кислоты в водном слое равна 2,2 г/л, а в эфирном – 1,21 г/л. Чему равен коэффициент распределения янтарной кислоты между водой и эфиром?

**Пример теста «Растворы неэлектролитов»**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1. Неорганиченно смешивающиеся друг с другом жидкости: | | | |
| А) вода и масло | Б) вода и этанол | В) бензол и ртуть | Г) вода и бензол |
| 2. С повышением температуры растворимость твердых веществ в воде : | | | |
| А) проходит через максимум, а затем резко уменьшается | Б) не изменяется | В) уменьшается | Г)увеличивается |
| 3. Зависимость растворимости газов от давления определяется законом: | | | |
| А) Менделеева-Клапейрона | Б) Рауля | В) Генри | Г) Вант-Гоффа |
| 4. Закон Генри справедлив для: | | | |
| А) концентри-рованных растворов | Б) однокомпоне-нтных систем | В) разбавленных растворов и низких давлений | Г) всех растворов |
| 5. Количественный состав раствора выражают с помощью: | | | |
| А) плотности | Б) концентрации | В) массы раствора | Г) объема раствора |
| 6. Закон Рауля гласит: | | | |
| А) растворимость газов, находящихся в смеси, прямо про-порциональна их парциональным давлениям, а не общему давлению смеси | | Б) "подобное" растворяется в "подобном" | В) растворимость газа прямо пропорциональна давлению газа над раствором |
| 7. Две основных теории растворов: | | | |
| А) химическая и физическая | Б) кинетическая и каталитическая | В) химическая и электролитическая | Г) ионная и молекулярная |