

Министерство образования и науки РФ
Федеральное агентство по образованию
Саратовский государственный
технический университет

ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Методические указания
к лабораторным работам
по курсу «Общая и физическая химия»
для студентов всех специальностей

Электронное издание локального распространения

*Одобрено
редакционно-издательским
советом Саратовского
государственного
технического университета*

Саратов 2006

Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.

Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.

Составители: АРХИПОВА Наталия Викторовна,
ГОРОХОВСКИЙ Александр Владиленович,
МАЗУР Вадим Владимирович

Под редакцией Н.В. Архиповой

Рецензент Е.В. Третьяченко

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
Научно-техническая библиотека СГТУ
тел. 52-63-81, 52-56-01
<http://lib.sstu.ru>

Регистрационный номер 060035 Э

© Саратовский государственный
технический университет, 2006

Цель работы: Ознакомиться с основными закономерностями поведения идеальных растворов. Изучить экспериментальные методы определения концентрации идеальных растворов на основании изменения свойств раствора относительно свойств растворителя.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Смеси веществ и растворы

Если привести в соприкосновение два вещества, то можно получить либо их механическую смесь, либо новое химическое соединение, образующееся за счет их химического взаимодействия. Процесс растворения представляет собой промежуточный процесс между приведенными случаями. Состав растворов в определенных интервалах изменения температуры и концентраций может меняться непрерывно. Отсутствие постоянных соотношений между компонентами, образующими раствор и неприменимость к процессу растворения закона эквивалентов приближает растворы к механическим смесям. С химическими же соединениями их роднит однородность растворов на молекулярном уровне, а также наблюдаемые при растворении тепловые и объемные эффекты.

Понятие растворителя и растворенного вещества в значительной степени условны. Выбор одного из компонентов за растворитель обычно связано с преобладанием его концентрации в растворе. Иногда за растворитель принимают то вещество, которое при охлаждении первым кристаллизуется из раствора.

При образовании раствора в общем случае происходит изменение свойств, как растворителя, так и растворенного вещества. Совокупность всех процессов, протекающих в результате введения в растворитель растворенного вещества, называется сольватацией. В результате сольватации в растворе могут возникнуть различные соединения переменного состава, включающие в себя частицы, как растворителя, так и растворенного вещества. Такие соединения называют сольватами.

В результате образования в растворе сольватов изменяется структура растворителя и, соответственно, свойства раствора должны отличаться от свойств чистого растворителя. Образование сольватов может быть рассмотрено как протекание химических реакций и, как и любой химический процесс, оно сопровождается тепловыми и (или) объемными эффектами. Однако в ряде случаев тепловые и объемные эффекты при образовании раствора отсутствуют. Такие растворы называют идеальными.

Идеальные растворы

Следует иметь в виду, что понятие идеального раствора является абстрактным, так как в реальной ситуации, пусть незначительные, тепловые и объемные эффекты при растворении присутствуют всегда и можно говорить только о том, в какой степени раствор приближается к идеальному. Если тепловые и объемные эффекты пренебрежимо малы, то для описания такого раствора можно использовать понятие идеального раствора.

Идеальные растворы по своим свойствам близки к идеальным газам, то есть системам, получаемым простым механическим перемешиванием компонентов на молекулярном уровне. В этом случае силами взаимодействия между частицами разных веществ (А и В) можно пренебречь по сравнению с силами взаимодействия между частицами каждого из компонентов (А и А или В и В). Наиболее близкими по своим свойствам к идеальным растворам являются растворы веществ, близких по своему строению и свойствам (например: растворы толуола в бензоле, метилового спирта в этиловом и т.д.). Кроме того, как идеальные можно рассматривать сильно разбавленные растворы неэлектролитов. В первом случае взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя примерно одинаково, а во втором - незначительность концентрации растворенного вещества и отсутствие электростатических зарядов у продуктов его взаимодействия с растворителем - приводят к тому, что изменения в строении растворителя носят локальный и незначительный характер. Частицы растворенного вещества в сильно разбавленном растворе неэлектролита находятся друг от друга на значительном расстоянии, их взаимодействием между собой можно пренебречь, и растворитель практически не изменяет своего строения и свойств.

Влияние растворенного вещества на давление пара над идеальным раствором

С поверхности жидкого или твердого тела при любой температуре происходит испарение частиц (молекул). С другой стороны, происходит и обратный процесс захвата поверхностью частиц из газопаровой фазы (адсорбция). Между этими процессами устанавливается динамическое равновесие и давление паров над жидкостью или твердым телом при фиксированной температуре является вполне определенной величиной. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью (твердым телом) называется насыщенным. Общее давление паров над раствором (как твердым, так и жидким) складывается из давления паров всех компонентов, испаряющихся с поверхности (парциальных давлений). Эта закономерность известна как закон Дальтона

$$P = \sum P_i, \quad (1)$$

где P_i – парциальные давления паров всех компонентов раствора. Для идеального раствора парциальное давление каждого компонента пропорционально его мольной доле в растворе (N_i)

$$P_i = P_0 \cdot N_i, \quad (2)$$

где P_0 – общее давление насыщенных паров над раствором.

Для бинарного идеального раствора (раствора, состоящего из двух компонентов)

$$P_1 = P_0 \cdot N_1, \quad P_2 = P_0 \cdot N_2, \quad (3)$$

Эта зависимость известна как одна из формулировок закона Рауля. Графически этот закон можно представить в виде, приведенном на рис. 1.

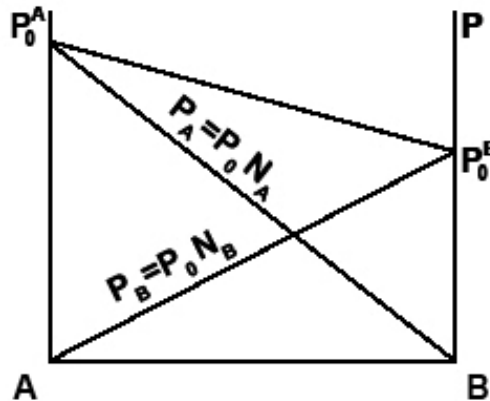


Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров над раствором от его состава

Точка P_0^A отвечает давлению пара над чистым компонентом А, а точка P_0^B – давлению пара над чистым компонентом В. Верхняя прямая получается путем сложения кривых, определяющих парциальное давление каждого из компонентов.

Отклонения от закона Рауля проявляются в искажении прямых на рис. 1. Эти отклонения могут быть положительными (выпуклые кривые) или отрицательными (вогнутые кривые на рис.2).

Для неидельных растворов уравнение (3) применимо только в случае, если концентрация растворенного вещества в растворе очень мала. Отклонения от идеальности вызываются химическими и физическими эффектами, сопровождающими образование реального раствора (ассоциация, диссоциация, сольватация и др.). По отклонению свойств раствора от идеальности судят об интенсивности взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества в растворе. Положительные отклонения от закона Рауля объясняются тем, что сила взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя (А - В) по сравнению с си-

лами взаимодействия между частицами одного и того же вещества (А - А или В - В). В этом случае связывание компонентов в растворе уменьшается, а летучесть - возрастает. Образование такого раствора обычно сопровождается увеличением объема и выделением тепла (пример – растворы этилового спирта и диэтилового эфира).

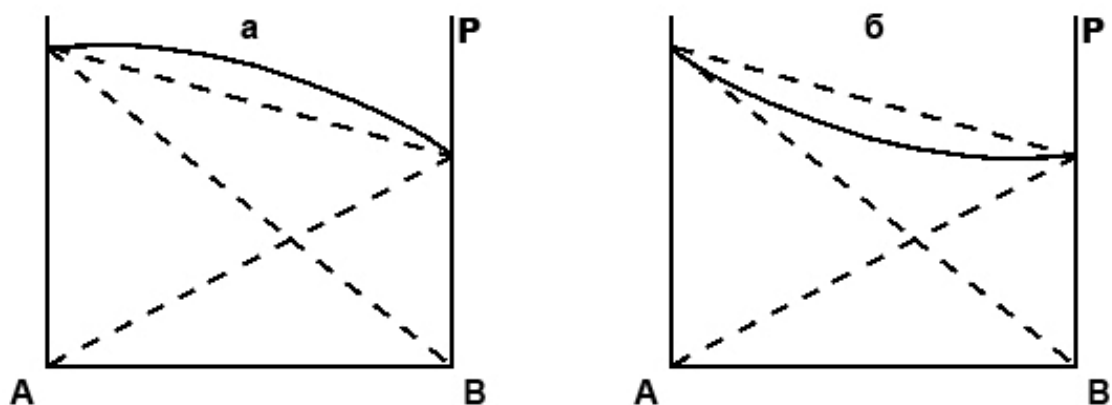


Рис. 2. Отклонения зависимости давления насыщающих паров для бинарных растворов от закона Рауля: а – положительное отклонение, б – отрицательное отклонение.

Для растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля характерно уменьшение давления паров над раствором по сравнению с идеальными растворами. Эти отклонения связаны с более сильным взаимодействием между частицами компонентов раствора по сравнению с чистыми компонентами. Отрицательные отклонения наблюдаются для растворов, склонных к образованию ассоциатов, сольватов и т.п. (например – водные растворы кислот, солей и оснований). Образование таких растворов сопровождается обычно уменьшением объема и выделением тепла. Парообразование с поверхности такого раствора затруднено, что и вызывает отрицательные отклонения.

Если растворенное вещество нелетучее или малолетучее, то при относительно невысоких концентрациях в растворе можно пренебречь давлением его паров над раствором. Следовательно,

$$P_0 = P_1 + P_2 = P_0 \cdot N_1, \quad N_1 + N_2 = 1. \quad (4)$$

То есть давление паров растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, так как его доля в растворе всегда меньше единицы.

Данная закономерность известна как другая формулировка закона Рауля, согласно которой относительное понижение давления паров растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем (ΔP) равно мольной доле растворенного вещества (N_2):

$$\frac{\Delta P}{P} = N_2. \quad (5)$$

На рис. 3 приведены кривые, иллюстрирующие влияние концентрации растворенного вещества на давление насыщенного пара над поверхностью раствора. Известно, что жидкость закипает при той температуре, когда давление насыщающих паров над ней достигает внешнего (например – атмосферного) давления.

Следовательно, чем ниже давление насыщающих паров над раствором, тем при более высокой температуре он будет закипать (дополнительное повышение температуры необходимо для того, чтобы достичь внешнего давления).

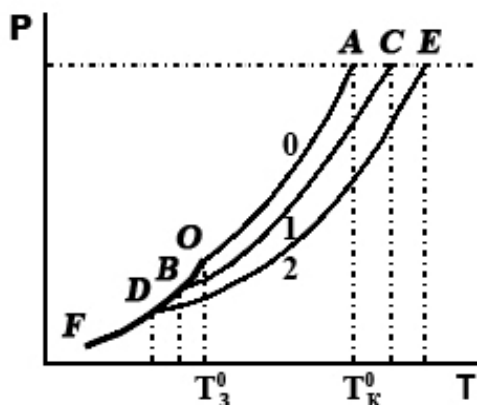


Рис. 3. Зависимость температуры кипения и отвердевания растворов от их концентрации

Кривая 0 соответствует зависимости давления насыщающих паров растворителя от температуры для чистого растворителя, а кривые 1 и 2 – для различных растворов. При этом концентрация 2-го раствора (кривая 2) выше концентрации 1-го раствора (кривая 1).

Температуры кипения и отвердевания

Из рис. 4 следует, что для того, чтобы давление пара над раствором было таким же, что и над чистым растворителем, необходимо нагреть раствор до более высокой температуры. В соответствии с этим раствор при одинаковом атмосферном давлении закипает при более высокой температуре, чем чистый растворитель. При этом смещение температуры кипения пропорционально содержанию растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_{\text{кипения}} = T_{\text{кипения раствора}} - T_{\text{кипения растворителя}} = E \cdot C, \quad (6)$$

где C – концентрация раствора, E – коэффициент пропорциональности.

На рис. 4 кривая OF характеризует зависимость давления насыщенного пара над твердой фазой от температуры. Кристаллизация растворителя начинается при условии, что давление насыщенных паров над жидкостью снизится до величины, соответствующей давлению паров над его

кристаллами. При замерзании (кристаллизации) идеального раствора процесс начинается с выпадения из него кристаллов чистого растворителя. Именно температура появления первых кристаллов и принимается за температуру кристаллизации (замерзания) раствора. Как видим из рисунка, понижение температуры кристаллизации раствора пропорционально понижению давления паров чистого растворителя. Поэтому раствор всегда замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель:

$$\Delta T_{\text{замерз.}} = T_{\text{замерз. растворителя}} - T_{\text{замерз. раствора}} = K \cdot C, \quad (7)$$

где C – концентрация раствора, K – коэффициент пропорциональности.

Обычно концентрация раствора при проведении измерений изменения температуры фазовых переходов в растворах определяется в виде моляльной концентрации.

Моляльная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 кг растворителя. Если g граммов растворенного вещества с молекулярной массой M растворены в G граммах растворителя, то моляльная концентрация такого раствора определяется по формуле

$$\tilde{N} = \frac{1000 \cdot g}{M \cdot G}, \quad (8)$$

Физический смысл коэффициентов пропорциональности E и K ясен из приведенных выше выражений для изменения температуры фазовых переходов. K и E – представляют собой моляльные изменения температуры соответствующих фазовых переходов (то есть, изменения, происходящие при введении в раствор 1 моля вещества на 1 кг растворителя).

Константа K называется криоскопической постоянной, а константа E – эбуллиоскопической постоянной. Значения K и E зависят только от природы растворителя и не зависят от того, какое вещество мы в нем растворяем. Это - очевидно, если учесть, что все рассматриваемые законы относятся к идеальным растворам, то есть растворам, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества.

Теоретически значение констант K и E может быть вычислено из уравнений:

$$\hat{E} = \frac{R \cdot T_C^2}{1000 \cdot F}, \quad (9)$$

$$\hat{A} = \frac{R \cdot T_V^2}{1000 \cdot L}, \quad (10)$$

где T_C – температура кристаллизации чистого растворителя,
 T_V – температура его кипения,

R – универсальная газовая постоянная,
 F – удельная теплота плавления чистого растворителя,
 L – удельная теплота его парообразования.

Изотонический коэффициент

В случае рассмотрения разбавленных растворов слабых электролитов, которые при растворении за счет протекания процесса электролитической диссоциации дают относительно малое количество заряженных частиц, уравнения, описывающие закономерности поведения идеальных растворов и рассмотренные выше, также могут быть использованы. Однако для этого в них необходимо ввести поправочный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом.

Таким образом, для растворов разбавленных электролитов имеем:

$$P_j = i \cdot P_0 \cdot N_1, \quad (11)$$

где P_0 – общее давление насыщающих паров над раствором,
 N_1 – мольная доля соответствующего компонента в растворе.

Величина изотонического коэффициента всегда больше 1, но, как правило, является дробной величиной. Если пренебречь наличием электрического заряда у частиц, образующихся в результате электролитической диссоциации слабых электролитов, а учитывать только увеличение их количества, то значение изотонического коэффициента можно связать с величиной степени диссоциации электролита

$$i = 1 + \alpha (n - 1), \quad (12)$$

где n – число ионов, образующихся из одной молекулы растворенного вещества, α – степень его диссоциации в растворе (доля распавшихся молекул).

Откуда имеем

$$\alpha = \frac{(i - 1)}{n - 1}. \quad (13)$$

Применение законов идеальных растворов

Из приведенных в предыдущем разделе соотношений, в зависимости от того, какие характеристики раствора известны, а какие нет, можно получить следующую информацию:

1) определить молекулярную массу растворенного вещества

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_{\text{замерзания}}} = \frac{A \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_{\text{эбулиоскопической}}}$$

2) определить значение криоскопической или эбулиоскопической постоянной для растворителя

$$K = \frac{\Delta T_{\text{замерзания}}}{\tilde{N}_i}, \quad E = \frac{\Delta T_{\text{эбулиоскопической}}}{\tilde{N}_i}.$$

3) значение изотонического коэффициента, характеризующего поведение данного растворенного вещества в данном конкретном растворителе,

$$i = \Delta T \cdot K \cdot C.$$

4) степень диссоциации растворенного вещества

$$\alpha = \frac{(i - 1)}{n - 1}.$$

5) молярную концентрацию растворенного вещества в растворе

$$C = \frac{\Delta T_{\text{замерзания}}}{K}.$$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

При выполнении работы следует руководствоваться правилами работы в химической лаборатории, представленными на экспериментальном стенде.

ЗАДАНИЕ 1

Криоскопия

Криоскопический метод определения молекулярной массы растворенных веществ основан на измерении понижения температуры замерзания раствора с известной молярной концентрацией относительно температуры замерзания чистого растворителя.

Криоскопический метод обычно применяют для сильно разбавленных растворов в бинарных системах. При замерзании таких растворов сначала выпадают кристаллики растворителя, и раствор становится более концентрированным, температура кристаллизации оставшегося раствора еще больше понижается. Поэтому при определении температуры кристаллизации раствора следует отмечать момент начала его затвердевания.

В некоторых случаях возможно переохлаждение раствора ниже температуры истинной температуры кристаллизации. В результате, после снижения температуры ниже температуры кристаллизации и при начале выпадения из него кристаллов температура может начать увеличиваться за счет выделяющегося при этом процесса тепла. Однако после повышения температуры до определенного предела температура вновь начинает уменьшаться. В этом случае за температуру кристаллизации следует принимать температуру предела повышения температуры после выпадения первых кристаллов.

Оборудование и принадлежности

Пробирки и стаканы химические по ГОСТ 20292-74, термометр по ГОСТ 215-75.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить охлаждающую смесь из льда и нитрата калия (примерное соотношение 10 : 1) и наполнить ею основную емкость криоскопа.
2. Отмерить с помощью мерного цилиндра 20 мл воды.
3. Перелить воду в пробирку криоскопа.
4. Поместить пробирку с водой в охлаждающую смесь.

5. Постоянно перемешивая жидкость, довести ее до температуры замерзания. Зафиксировать температуру замерзания растворителя.
6. Повторите измерения по пп 2-5 еще 2 раза для определения погрешности.
7. Повторите п.2, добавив в растворитель заранее приготовленную навеску растворяемого вещества, перемешивая жидкость до полного растворения.
8. Повторите действия по пп 3-6 с целью определения температуры кристаллизации раствора.
9. Полученные данные занесите в таблицу

Чистый растворитель		
	Масса растворителя	Температура кристаллизации
1.		
2.		
3.		
	Среднее значение	

Раствор						
	Масса растворителя	Масса растворенного вещества	Температура кристаллизации	Понижение температуры кристаллизации	Молекулярная масса вещества	Изотонический коэффициент
	(G)	(g)	(T)	($\Delta T_{зам.}$)	(M)	(i)
1.						
2.						
3.						
	Среднее значение					

10. Рассчитать по приведенным ниже формулам и внести в таблицу значения молекулярной массы растворенного вещества (M) и изотонического коэффициента (i).

$$M = 1000 \cdot K \cdot g \cdot G \cdot \Delta T_{зам.}, \quad C = \Delta T_{зам.} \cdot K, \quad i = \Delta T_{зам.} \cdot K \cdot C,$$

где C – молярная концентрация растворенного вещества,
 K – криоскопическая постоянная растворителя.

ЗАДАНИЕ 2

Эбуллиоскопия

Метод эбуллиоскопии заключается в определении характеристик растворенного вещества по его влиянию на температуру кипения растворителя. Эбуллиоскопический метод определения молекулярной массы растворенных веществ обычно используют при анализе только водных растворов, избегая испарения токсичных органических растворителей. При этом концентрация растворенного вещества должна быть относительно невелика для того, чтобы исследуемый раствор мог рассматриваться как близкий к идеальному по своим свойствам.

Оборудование и принадлежности

Пробирки по ГОСТ 20292-74, термометр по ГОСТ 215-75, глицериновая баня по ГОСТ 237-78.

Порядок выполнения работы и обработка результатов эксперимента

1. В коническую пробирку, соединенную с термометром, налить 0,5 мл растворителя (вода), так, чтобы жидкость находилась на уровне ртутного шарика.
2. Поместите в пробирку с жидкостью гранулу цеолита.
3. Термометр с пробиркой поместить в глицериновую баню и равномерно нагреть до тех пор, пока с поверхности цеолита не начнут непрерывно выделяться пузырьки воздуха (начало процесса кипения).
4. Повторите опыт с целью определения погрешности.
5. Зафиксируйте температуру кипения растворителя.
6. Приготовьте в отдельной пробирке исследуемый раствор из навески исследуемого вещества (выдается преподавателем) и растворителя.
7. Налейте в коническую пробирку 0,5 мл исследуемого раствора и повторите измерения по пп 2-4 еще 2 раза.
8. Пересчитайте полученное значение температуры кипения к нормальным условиям по уравнению

$$\Delta T_{\text{кип.}} = 0,00012(760 - P) \cdot (273 + T_0),$$

где $T_{\text{кип.}}$ и T_0 – соответственно температуры кипения в условиях эксперимента (при давлении P) и при нормальном давлении.

9. Заполните по результатам измерений таблицу:

Параметры		Растворитель	Раствор	Погрешность
Температура кипения, °С	1.			
	2.			
	3.			
Среднее значение, °С				
Среднее значение, приведенное к нормальным условиям, °С				
Расчетное значение, °С				
Молекулярная масса растворенного вещества, г/моль				

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчет погрешностей измерений проводится в соответствии с методическими указаниями для лабораторных работ по общей и физической химии "Обработка результатов физико-химического анализа".

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Отчет по работе должен включать описание объекта исследований, используемого метода исследований, цели исследования, используемого оборудования с приведением его метрологических характеристик, используемых веществ с указанием степени их чистоты, описание всех подготовительных операций, последовательности проведения измерений, данные о результатах измерений, результаты расчетов, проведенных с использованием измерений (с обоснованием использования для расчетов именно этих формул), результаты расчета погрешностей измерений и выводы по результатам исследования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие растворы называются идеальными. Какие реальные растворы приближаются по своим свойствам к идеальным?
2. Как изменяется давление паров над раствором по мере увеличения концентрации растворенного вещества?
3. Сформулируйте закон Рауля. Какие ограничения он имеет?
4. Объясните закономерности изменения температуры замерзания и кипения раствора при изменении их концентрации. Как эти закономерности проявляются на диаграммах давление – температура?
5. Что такое криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные? От чего зависит их величина?
6. Каков физический смысл изотонического коэффициента?
7. В чем суть методов криоскопии и эбуллиоскопии?

Литература

1. Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1969. 592 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. М.: Химия, 1975. 564 с.
3. Практикум по физической химии / под ред. Н.К. Воробьева. М.: Химия, 1975. 368 с.
4. Практикум по физической химии / под ред. С.В. Горбачева. М.: Химия, 1974. 318 с.