

Коллигативные свойства растворов (*не электролитов*)

Лекция 4

Основные понятия и определения

Для количественного описания свойств растворов используют модель идеального раствора, в котором нет химического взаимодействия между компонентами, и каждый компонент ведет себя независимо от других.



Коллигативные свойства - свойства растворов, которые определяются только количеством растворенного вещества (зависят только от количества частиц в растворе) и не зависят от природы этих частиц.

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления.



Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при 100° С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа.

Законы Рауля

I Закон Рауля:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного

вещества

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

где P_A^0 и P_A – давление насыщенного пара растворителя над растворителем и раствором соответственно;

n_A – число молей растворителя;

n_B – число молей вещества в растворе.

I Закон Рауля

Из закона Рауля следует, что при некоторой температуре T давление насыщенного пара растворителя P^0 над чистым растворителем всегда больше, чем над раствором P .

Т.О. если растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится.

При этом разность $\Delta P = P^0_A - P_A$ тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества.

Пример 1. При $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление воды равно $2,5 \cdot 10^4$ Па. Вычислите давление насыщенного пара над 5%-ым раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при той же температуре.

Решение.

В 100 г раствора содержится 5 г мочевины и 95 г воды.

$$n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = m/M = 0,083 \text{ моль}$$

где $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60,05$

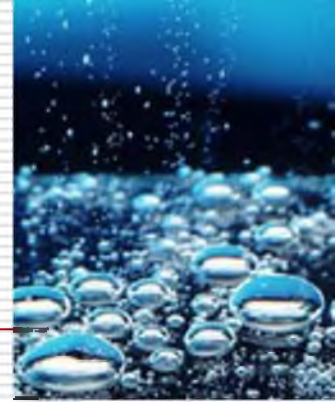
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 95/18 = 5,27 \text{ моль}$$

Находим мольную долю растворителя в растворе:

$$N = n(\text{H}_2\text{O}) / (n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) + n(\text{H}_2\text{O})) = 0,958.$$

Следовательно, $P_1 = 0,958 \cdot 2,5 \cdot 10^4 \text{ Па} = 24,6 \text{ кПа}$.

II Закон Рауля:



Следствием снижения давления насыщенного пара растворителя над раствором является повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения ($t_{кип.}$) и понижение температуры замерзания ($t_{зам.}$) пропорционально числу молей растворенного вещества n (моляльной концентрации раствора C_m):

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

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{Э}} \cdot C_{\text{м}} = \frac{K_{\text{Э}} m_{\text{вещества}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{растворителя}}}$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения;

$K_{\text{Э}}$ – эбуллиоскопическая постоянная;

$C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация;

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{К}} \cdot C_{\text{м}} = \frac{K_{\text{К}} m_{\text{вещества}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{растворителя}}}$$

$K_{\text{К}}$ – криоскопическая постоянная;

Значения $K_{\text{Э}}$ и $K_{\text{К}}$ зависят только от природы растворителя

Криоскопические ($K_{\text{К}}$) и эбуллиоскопические ($K_{\text{Э}}$) константы растворителей

Растворитель	$K_{\text{К}}$	$K_{\text{Э}}$
Ацетон	2,4	1,48
Бензол	5,1	2,57
Вода	1,86	0,52
Ментол		0,84

используются для расчета молярных масс неэлектролитов.

$$C = 1000m_2/M_2 \cdot m_1 ,$$

где M_2 – молярная масса растворенного вещества,
 m_1 – масса растворителя,
 m_2 – масса растворенного вещества.

Практическое применение уравнения заключается в расчете состава ***антифризов – незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях.***

Пример 2. Вычислите молярную массу глицерина, зная, что раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279^{\circ}\text{C}$.

Решение.

Температура кристаллизации чистой воды 0°C , по закону Рауля понижение температуры кристаллизации

$$\Delta T_{\text{зам}} = 0 - (-0,279) = 0,279$$

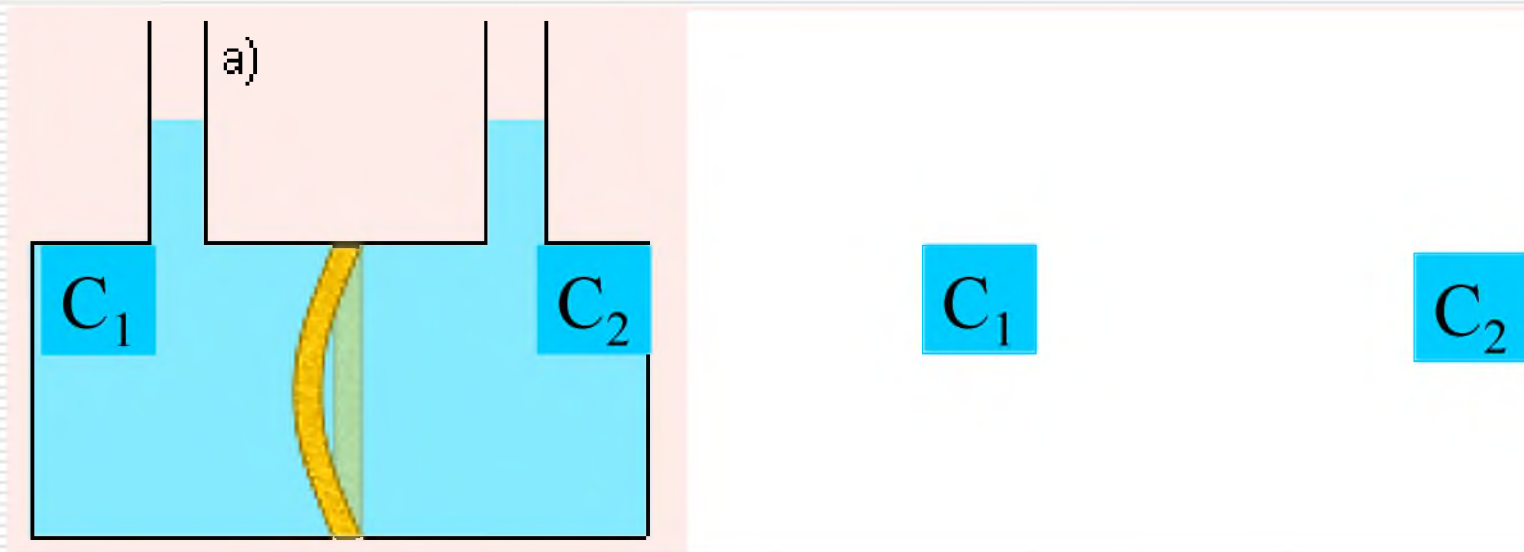
$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m = \frac{K_K \cdot m_{\text{вещества}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{растворителя}}}$$

$$M = \frac{K_K \cdot m_{\text{вещества}} \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{растворителя}}}$$

, откуда

$$= 1,86 \cdot 11,04 \cdot 1000 / 0,279 \cdot 800 = 92 \text{ г/моль.}$$

Если мембрана жесткая, то в отсеке с большей концентрацией количество растворителя будет возрастать до тех пор, пока гидростатическое давление h не станет равным осмотическому давлению и не прекратит осмос.



Осмотическое давление

Для количественной характеристики осмотических свойств растворов по отношению к чистому растворителю вводится понятие об осмотическом давлении, (изменение давления по обе стороны мембраны)

осмотическое давление раствора численно равно тому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, если его перевести в газообразное состояние в том же объеме и при той же температуре.

Для разбавленных растворов неэлектролитов

зависимость осмотического давления от температуры и концентрации выражается **законом Вант-Гоффа**:

$$P_{осм} = C_M RT,$$

где C_M – молярная концентрация раствора неэлектролита, моль/л;

R – газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T – температура К.

Это уравнение используется для определения молярной концентрации и молярной массы веществ.

Пример 3. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 350 г воды при 20 °С. Плотность раствора считать равной единице.

Решение.

осмотическое давление зависит от молярной концентрации раствора.

$$P_{осм.} = C_M RT$$

$$M_{сахарозы} = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ г/моль.}$$

$$V = 0,366 \text{ л, т.к. } \rho = 1 \text{ г/см}^3.$$

$$\text{Отсюда } C_{M сахарозы} = 16 / 342 \cdot 0,366 = 0,136 \text{ М.}$$

Вычисляем осмотическое давление:

$$P_{осм.} = C_M RT = 0,136 \cdot 8,31 \cdot 293 = 331,13 \text{ кПа.}$$

Растворы электролитов

Электролитическая диссоциация.

Вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток, называют электролитами.

для растворов электролитов наблюдаются отклонения от закона Рауля.

Например,

для раствора 1 моль NaCl в 1000 г воды понижение температуры замерзания составляет 3,36 °C вместо расчетной величины 1,86 °C.

Теория электролитической диссоциации

С. Аррениус (1887 г).

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролитов на ионы в водных растворах и расплавах.

Основные положения:

- 1) При растворении в воде (и других полярных растворителях) электролиты подвергаются **ионизации**, т.е. распадаются (диссоциируют) на ионы.

Положительно заряженные ионы называются **катионами** (Na^+ , Ca^{2+}), поскольку под действие электрического тока они движутся к катоду,

отрицательно заряженные – **анионами** (ионы кислотных остатков и OH^-), т.к. под действием электрического тока они движутся к аноду.

Основные положения:

2) Диссоциация – обратимый процесс, наряду с диссоциацией, как правило, протекает обратный процесс – образование исходных молекул - **моляризация**.

3) В растворе ионы находятся в хаотическом движении. Если в раствор электролита опустить электроды и приложить к ним электрическое напряжение, то ионы приобретают направленное движение , катионы к катоду, анионы к аноду.

Доказательства существования ионов в растворах электролитов

- 1) способность электролитов проводить электрический ток (поскольку в них присутствуют носители электрического заряда – ионы)
- 2) отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа (в результате электролитической диссоциации увеличивается число частиц растворенного вещества и, следовательно, их концентрация, поэтому и возрастает и отклонение свойств раствора от свойств чистого растворителя).

Изотонический коэффициент

Чтобы распространить законы Рауля и Вант-Гоффа на растворы электролитов, введено понятие изотонического коэффициента i

i – это отношение числа всех частиц к числу растворенных молекул:

$$i = \frac{\text{число частиц в растворе}}{\text{число молекул в растворе}}$$

$$P_{осм} = i C_M RT$$

$$\Delta T = i K_{\ominus} C_m$$

$$\Delta T = i K_K C_m$$