



Лекция 6

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ



Содержание

- Общие понятия
- Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля
- Температуры кипения и кристаллизации растворов
- Осмотическое давление



Основные понятия

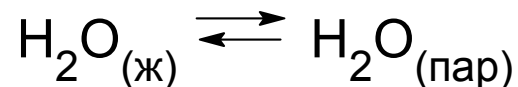
- **Коллигативные свойства** - свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Такие свойства в полной мере проявляются в идеальных растворах
- **Идеальный раствор** – раствор, в котором химическое взаимодействие между компонентами отсутствует, а силы межмолекулярного взаимодействия между ~~компонентами одинаковы~~

К идеальным растворам по своим свойствам приближаются очень разбавленные растворы



Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля

Насыщенный пар находится в равновесии с жидкостью



Давление насыщенного пара любого чистого вещества при данной температуре постоянно

Закон Рауля:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного нелетучего вещества

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{V}{V + V_0}$$

p_0 и p - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и раствором

V_0 и V - количество растворенного вещества и растворителя



Расчеты по закону Рауля

Задача. Рассчитайте давление насыщенного пара воды над раствором, в 450 г которого содержится 90 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, при $25^{\circ}C$. Давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 3167 Па

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{v}{v + v_0} \quad \longrightarrow \quad p = p_0 \left(1 - \frac{v}{v + v_0}\right)$$

$$v_0 = v_{H_2O} = \frac{m_p - m_{гл}}{M_{H_2O}} = \frac{450 - 90}{18} = 20 \text{ моль}$$

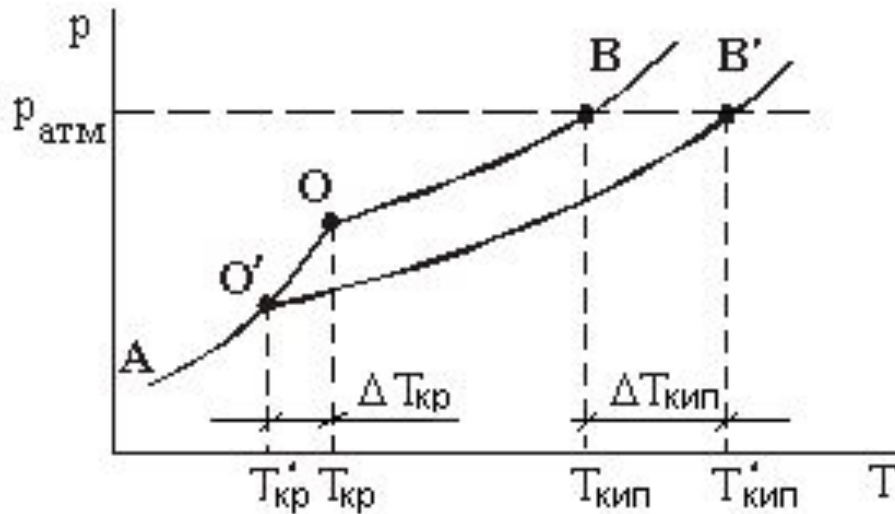
$$v = v_{гл} = \frac{m_{гл}}{M_{гл}} = \frac{90}{180} = 0,5 \text{ моль} \quad p_0 = 3167 \text{ Па}$$

$$p = 3167 \left(1 - \frac{0,5}{20 + 0,5}\right) = 3090 \text{ Па}$$

Температурная зависимость давления насыщенного пара

над чистым растворителем - кривая АОВ

растворителя над раствором - кривая АО'В'



Температура кристаллизации

растворителя – $T_{кр}$

раствора – $T'_{кр}$

Температура кипения ($p = p_{атм}$)

растворителя – $T_{кип}$

раствора – $T'_{кип}$

$\Delta T_{кр}$ – понижение температуры кристаллизации при образовании раствора

$\Delta T_{кип}$ – повышение температуры кипения при образовании раствора



Температура кристаллизации растворов

- Жидкость кристаллизуется при температуре, которой соответствует одинаковое давление насыщенного пара над твердой и жидкой фазами
- Температура кристаллизации раствора ниже температуры кристаллизации чистого растворителя
- Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя

K_k - криоскопическая постоянная

C_m - молярная концентрация

$$C_m = \frac{m}{m_0}$$

v

- количество растворенного вещества



Температура кипения растворов

- Жидкость кипит при температуре, которой соответствуют равные значения давления насыщенного пара и атмосферного давления
- При постоянном атмосферном давлении температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя
- Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} C_m$$

$K_{\text{э}}$ - эбулиоскопическая постоянная

C_m - моляльная концентрация раствора



Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные

- Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные показывают, соответственно, на сколько градусов понижается температура кристаллизации и повышается температура кипения одномолярного раствора
- Значения K_k и $K_{\text{э}}$ определяются природой растворителя

Постоянные растворителей	Значения K_k и $K_{\text{э}}$ растворителей			
	вода	этанол	бензол	тетрахлорид углерода
K_k	1,86	1,99	5,12	29,8
$K_{\text{э}}$	0,52	1,22	2,53	5,02



Определение молярной массы криоскопическим методом

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{к}} C_{\text{м}} = K_{\text{к}} \frac{\nu}{m_0} = K_{\text{к}} \frac{m}{M m_0} \quad \longrightarrow \quad M = \frac{K_{\text{к}} m}{m_0 \Delta T_{\text{кр}}}$$

ν – количество растворенного вещества, моль

m_0 – масса растворителя, кг

m – масса растворенного вещества, г

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль

Пример. Температура кристаллизации раствора, содержащего 6,15 г нитробензола в 400 г бензола, равна 4,86⁰С. Определите молярную массу нитробензола. Температура кристаллизации бензола 5,5⁰С, криоскопическая постоянная бензола 5,12 (К · моль⁻¹ · кг)

$$\Delta T_{\text{кр}} = \Delta t_{\text{кр}} = 5,5 - 4,86 = 0,64 \text{ К}$$

$$M = \frac{5,12 \cdot 6,15}{0,4 \cdot 0,64} = 123 \text{ г/моль}$$



Определение молярной массы эбулиоскопическим методом

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} C_m = K_{\text{э}} \frac{\nu}{m_0} = K_{\text{э}} \frac{m}{M m_0} \quad \longrightarrow \quad M = \frac{K_{\text{э}} m}{m_0 \Delta T_{\text{кип}}}$$

ν – количество растворенного вещества, моль

m_0 – масса растворителя, кг

m – масса растворенного вещества, г

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль

Пример. Температура кипения 5%-го раствора бензойной кислоты в эфире равна $35,53^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу бензойной кислоты. Температура кипения эфира $34,6^{\circ}\text{C}$, эбулиоскопическая постоянная эфира $2,16$ ($\text{K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$)

$$\Delta T_{\text{кип}} = \Delta t_{\text{кип}} = 35,53 - 34,6 = 0,93 \text{ K}$$

$$M = \frac{2,16 \cdot 5}{0,095 \cdot 0,93} = 122 \text{ г/моль}$$

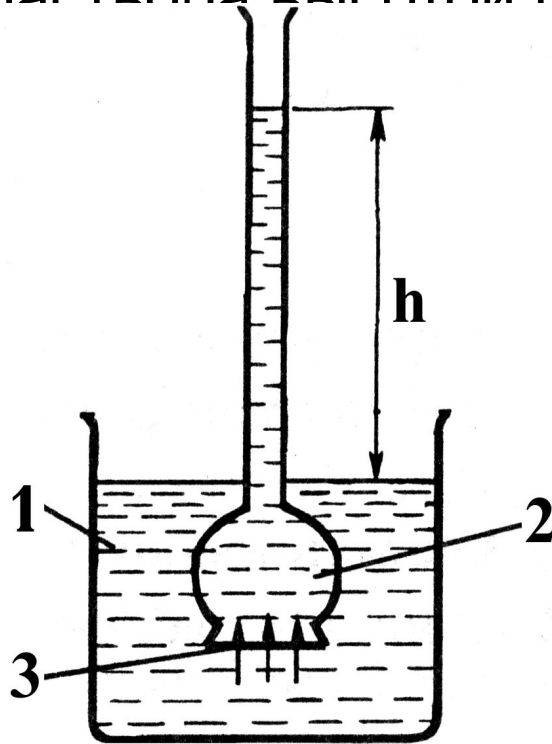


Осмотическое давление

- **Осмоз** - самопроизвольный процесс перехода растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора различной концентрации
- **Осмотическое давление** - равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану
- Осмотическое давление в растворе неэлектролита пропорционально молярной концентрации растворенного вещества
$$P_{\text{осм}} = CRT$$
- **Закон Вант-Гоффа**: осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при данной температуре, занимало объем раствора

Схема осмометра

Осмотическое давление равно давлению столба раствора высотой h в осмометре



1 – растворитель

2 – раствор

3 – полупроницаемая
мембрана



Расчет осмотического давления

Задача. Рассчитайте осмотическое давление при 27⁰С раствора сахара C₁₂H₂₂O₁₁, в 1,5 л которого содержится 136,5 г растворенного вещества

$$\rho_{\text{осм}} = CRT$$

$$C = \frac{m}{MV}$$



$$\rho_{\text{осм}} = \frac{mRT}{MV}$$

$$m = 136,5 \text{ г}$$

$$M = 342 \text{ г/моль}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$$

$$V = 1,5 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ К}$$

$$\rho_{\text{осм}} = \frac{136,5 \cdot 8,31 \cdot 300}{342 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}} = 663,3 \cdot 10^3 \text{ Па} = 663,3 \text{ кПа}$$



Заключение

- Свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ, называют коллигативными
- Давление насыщенного пара любого чистого вещества при данной температуре постоянно и определяется природой этого вещества. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного нелетучего вещества
- Температура кристаллизации раствора ниже температуры кристаллизации растворителя, а температура кипения раствора при $p_{\text{атм}} = \text{const}$ выше температуры кипения растворителя. Изменение температуры кристаллизации и кипения при образовании раствора пропорционально молярной концентрации раствора
- Самопроизвольный процесс перехода растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую растворитель и раствор или два раствора, называют осмосом. Равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя - осмотическое давление



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. - СПб.: Лань, 2000