

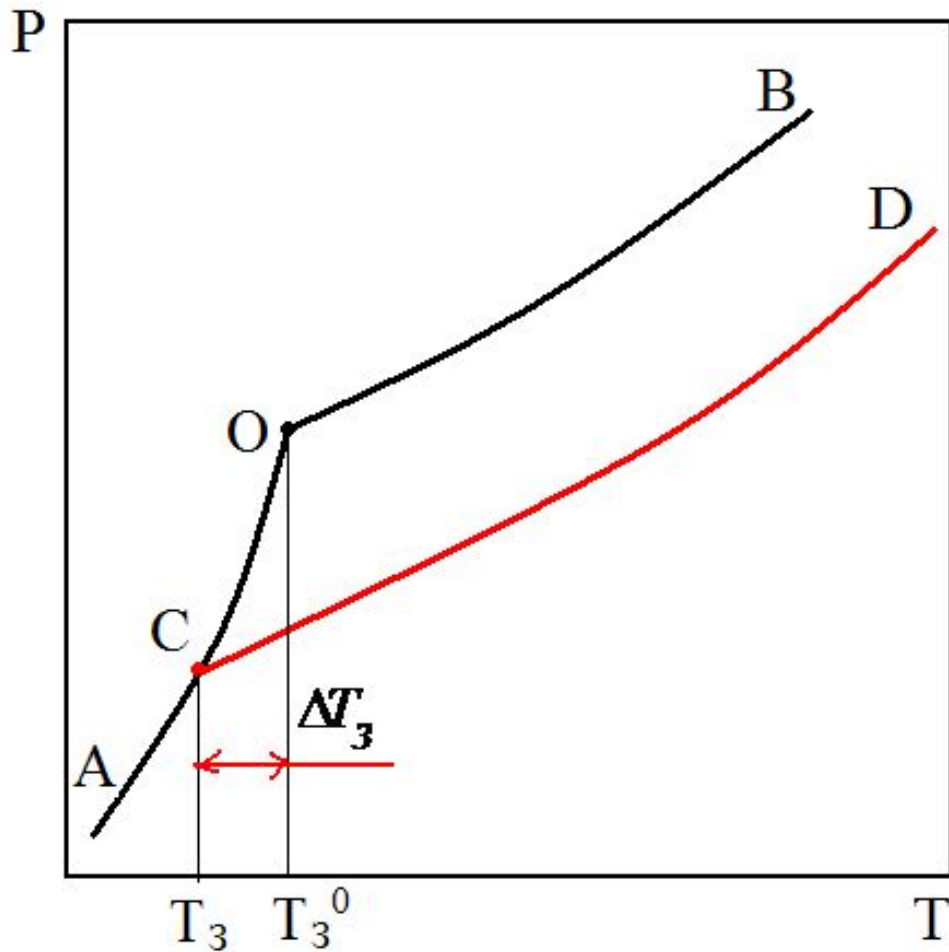
# Коллигативные свойства растворов

- ***Коллигативными*** называются свойства растворов, зависящие от типа растворителя и концентрации растворенного вещества, но не зависящие от природы частиц растворенного вещества.
- Коллигативные свойства проявляются в условиях равновесия двух фаз:
  - 1) относительное понижение давления пара растворителя над раствором;
  - 2) понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем;
  - 3) повышение температуры кипения раствора;
  - 4) осмотическое давление.

# Понижение температура замерзания растворов. Криоскопия.

- **Криоскопия** – метод изучения свойств растворов, основанный на измерении температур замерзания раствора и растворителя.
- При охлаждении разбавленного раствора до температуры замерзания из него начинает кристаллизоваться чистый растворитель.
- *Температура замерзания  $T_3$  ( $T_{пл}$ )* – температура, при которой раствор данного состава находится в равновесии с кристаллами чистого растворителя.
- Растворы замерзают при более низких  $T$ , чем чистый растворитель. Понижение  $T_3$  является следствием понижения давления пара растворителя над раствором.

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = x_2$$



OA – линия равновесия между твердым растворителем и его паром (возгонки);

OB – линия равновесия между жидким растворителем и его паром (испарения);

O – тройная точка;

$T_3^0$  – температура замерзания чистого растворителя ( $T_{пл1}$ );

CD – линия давления пара растворителя над раствором с мольной долей растворенного вещества  $x_2$ ;

$T_3$  – температура замерзания раствора;

$\Delta T_3$  – понижение температуры замерзания;

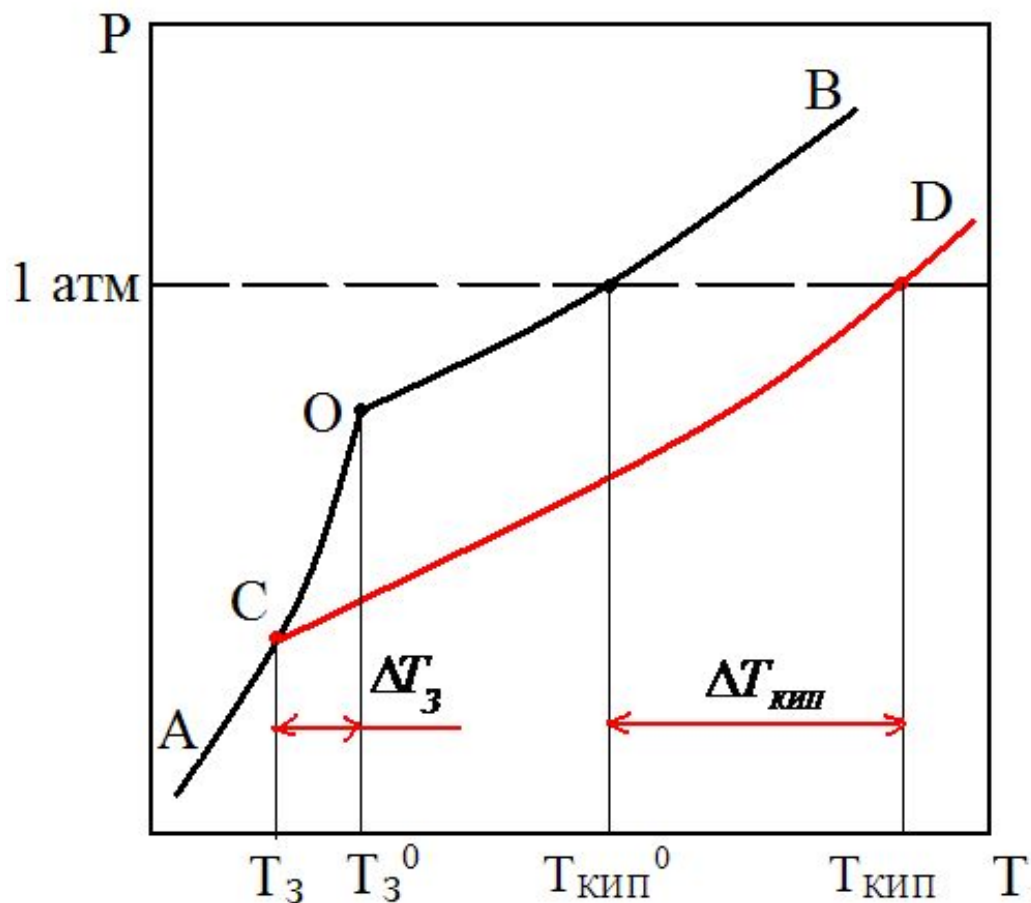
$$\Delta T_3 = K_{KP} \cdot m$$

$$K_{KP} = \frac{R \cdot T_{ПЛ_1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{ПЛ_1} \cdot 1000}$$

$$m = 1 \Rightarrow \Delta T_3 = K_{KP}$$

$$\Delta T_3 = K_{KP} \cdot m = K_{KP} \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2} \Rightarrow M_2 = \frac{K_{KP} \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta T_3}$$

# Повышение температуры кипения растворов. Эбулиоскопия.



- **Эбулиоскопия** – метод изучения свойств растворов, основанный на измерении температур кипения раствора и растворителя.
- Растворы, содержащие нелетучие растворенные вещества, кипят при более высоких температурах чем чистые растворители.

$$\Delta T_{\text{КИП}} = T_{\text{КИП}} - T_{\text{КИП}}^0$$

$$\Delta T_{\text{КИП}} = K_{\text{ЭБ}} \cdot m$$

$$K_{\text{ЭБ}} = \frac{R \cdot T_{\text{КИП}_1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{ИСП}_1} \cdot 1000}$$

$$m = 1 \Rightarrow \Delta T_{\text{КИП}} = K_{\text{ЭБ}}(E)$$

$$\Delta T_{\text{КИП}} = K_{\text{ЭБ}} \cdot m = K_{\text{ЭБ}} \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2} \Rightarrow M_2 = \frac{K_{\text{ЭБ}} \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{КИП}}}$$

*Для разбавленных растворов электролитов:*

$$\Delta T_3 = i \cdot K_{KP} \cdot m$$

$$\Delta T_{КИП} = i \cdot K_{ЭБ} \cdot m$$

$$i = 1 + \alpha(v - 1)$$

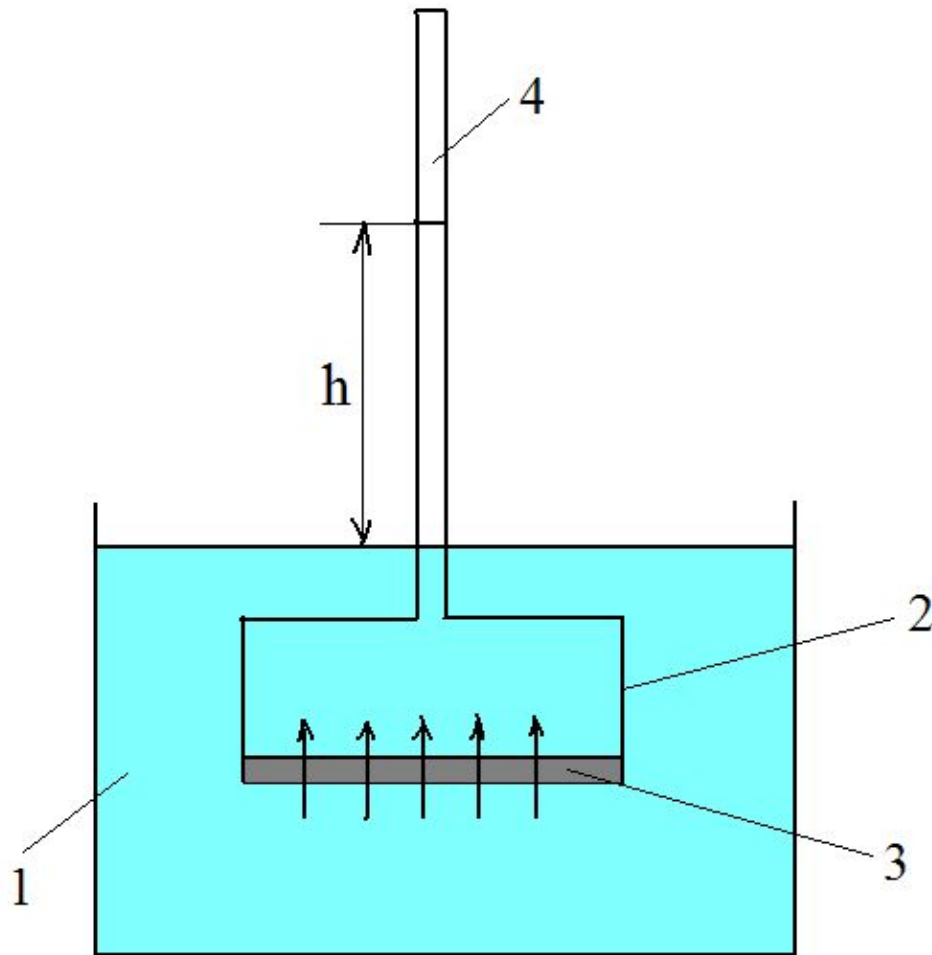
*Для реальных растворов :*

$$\Delta T_3 = K_{KP} \cdot a_m$$

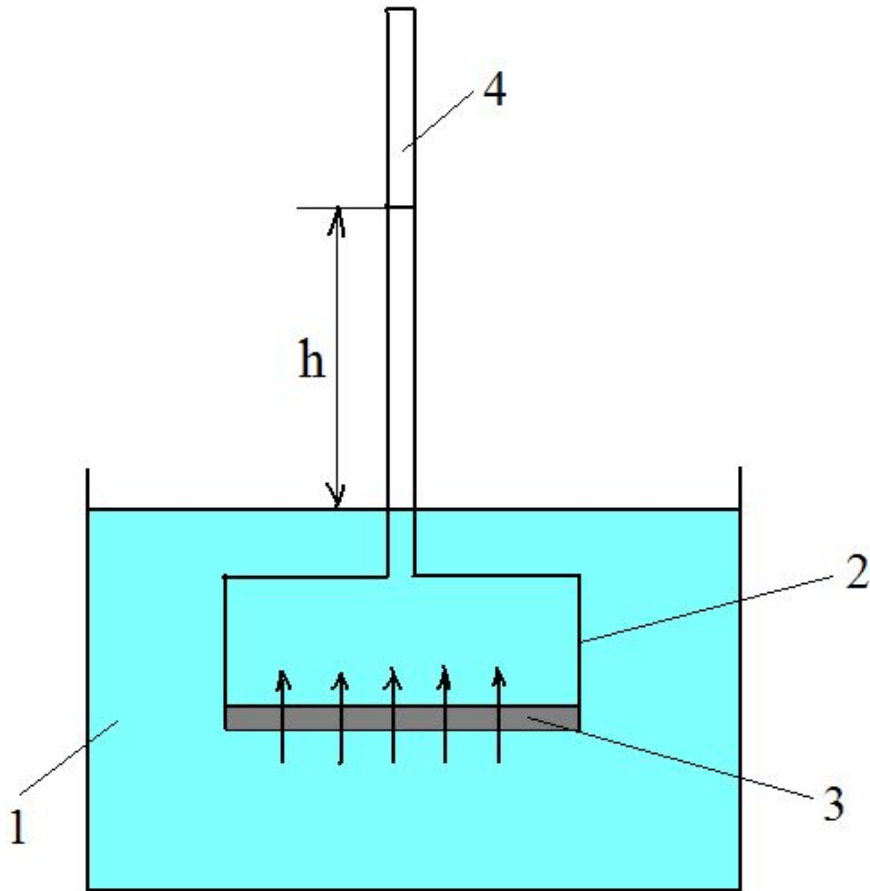
$$\Delta T_{КИП} = K_{ЭБ} \cdot a_m$$



# Осмос и осмотическое давление растворов



- 1 – сосуд с чистым растворителем;
- 2 – сосуд с раствором;
- 3 – полупроницаемая мембрана;
- 4 – капилляр



□ **Осмоз** – процесс самопроизвольного переноса растворителя через полупроницаемую мембрану из чистого растворителя в раствор или из более разбавленного раствора в концентрированный.

□ Система является **неравновесной**, т.к. химический потенциал растворителя в растворе (фаза II) меньше, чем в чистом растворителе (фаза I)

$$\mu_1^{II} < \mu_1^I$$

- Осмотическое давление ( $\pi$ ) равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой  $h$ :

$$\pi = \rho gh \quad (1)$$

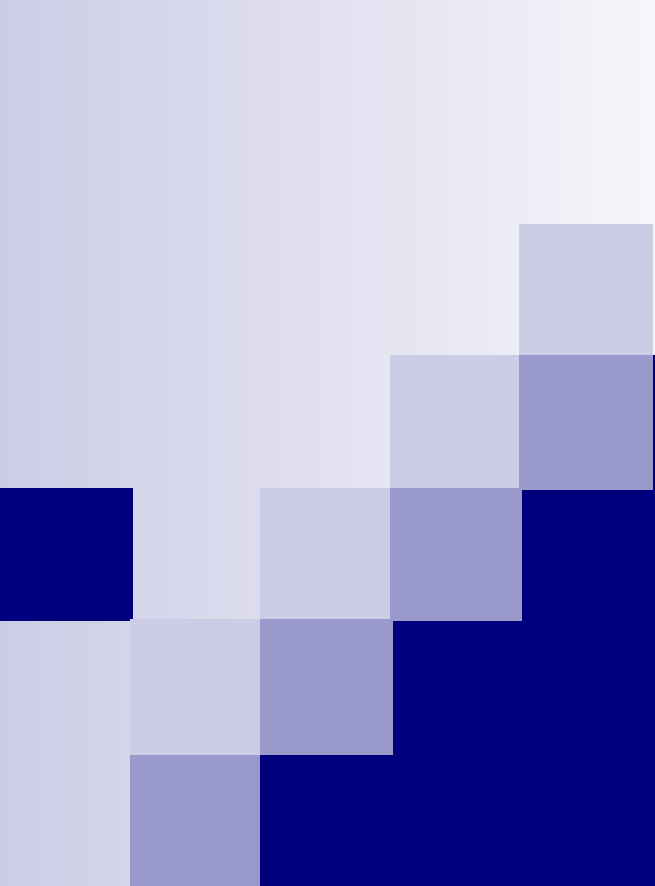
$$\pi = C_M RT \quad (2)$$

$$\pi = \frac{n_2}{V} RT = \frac{m_2}{M_2 V} RT \Rightarrow M_2 = \frac{m_2 RT}{\pi V} \quad (3)$$

$$\pi_{\text{эл}} = i C_M RT \quad i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (4)$$

$$\pi = a_c RT \quad (5)$$

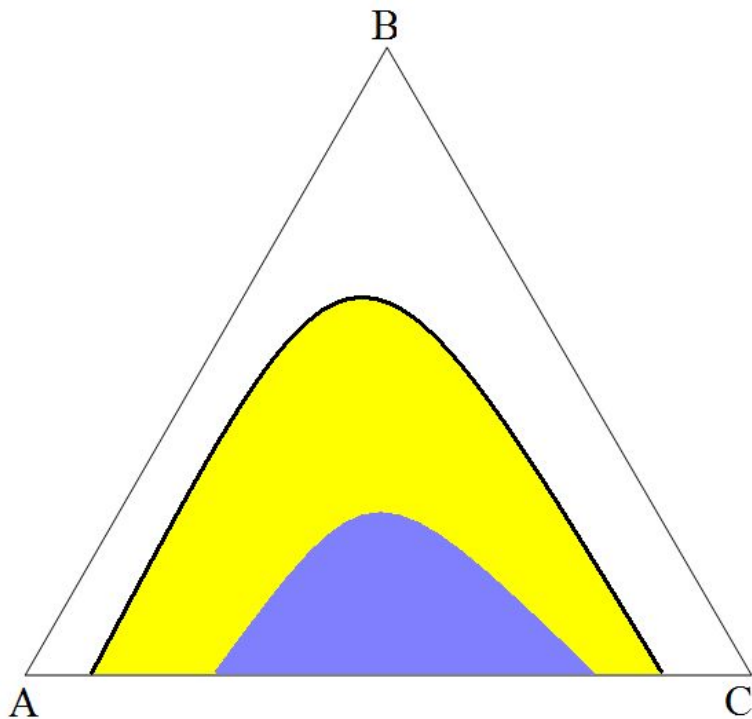
- Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изоосмотическими* или *изотоническими*.
- Раствор с большим осмотическим давлением – *гипертонический*, с меньшим – *гипотонический*.
- В тканях растений  $\pi = 5-20$  атм, у растений пустыни - до 170 атм.
- Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека имеют  $\pi = 7,7$  атм при  $37^{\circ}\text{C}$ . Физиологический раствор NaCl должен быть изоосмотичен крови и иметь концентрацию  $0,15$  моль/л =  $0,9\%$ .



Растворение вещества в  
двух несмешивающихся  
растворителях.

Закон распределения.  
Экстракция.

- Если растворимое вещество распределяется между двумя несмешивающимися растворителями, то по достижении равновесия оно образует растворы разной концентрации с каждым из них, причем, соотношение этих концентраций есть величина постоянная, называемая коэффициентом распределения.



$$K = \frac{C_3^I}{C_3^{II}}$$

I, II – несмешивающиеся растворители  
3 – растворимое вещество  
C – молярная концентрация

$$\mu_3^I = \mu_3^{II} \quad (1)$$

$$\mu_3^{0I} + RT \ln C_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln C_3^{II} \quad (2)$$

$$RT \ln C_3^I - RT \ln C_3^{II} = \mu_3^{0II} - \mu_3^{0I} \quad (3)$$

$$\ln \frac{C_3^I}{C_3^{II}} = \frac{\Delta\mu_3^0}{RT} \quad (4)$$

$$\frac{C_3^I}{C_3^{II}} = \exp \frac{\Delta\mu_3^0}{RT} = K \quad (5)$$

$K$  – константа равновесия процесса растворения вещества в двух растворителях, зависит только от температуры.

$$K = \frac{x_3^I}{x_3^{II}} \quad K = \frac{a_3^I}{a_3^{II}}$$

$$K = \frac{C^I(1 - \alpha^I)}{C^{II}(1 - \alpha^{II})} \quad (6)$$

$$K = \frac{(C^I)^n}{C^{II}} \quad (7)$$

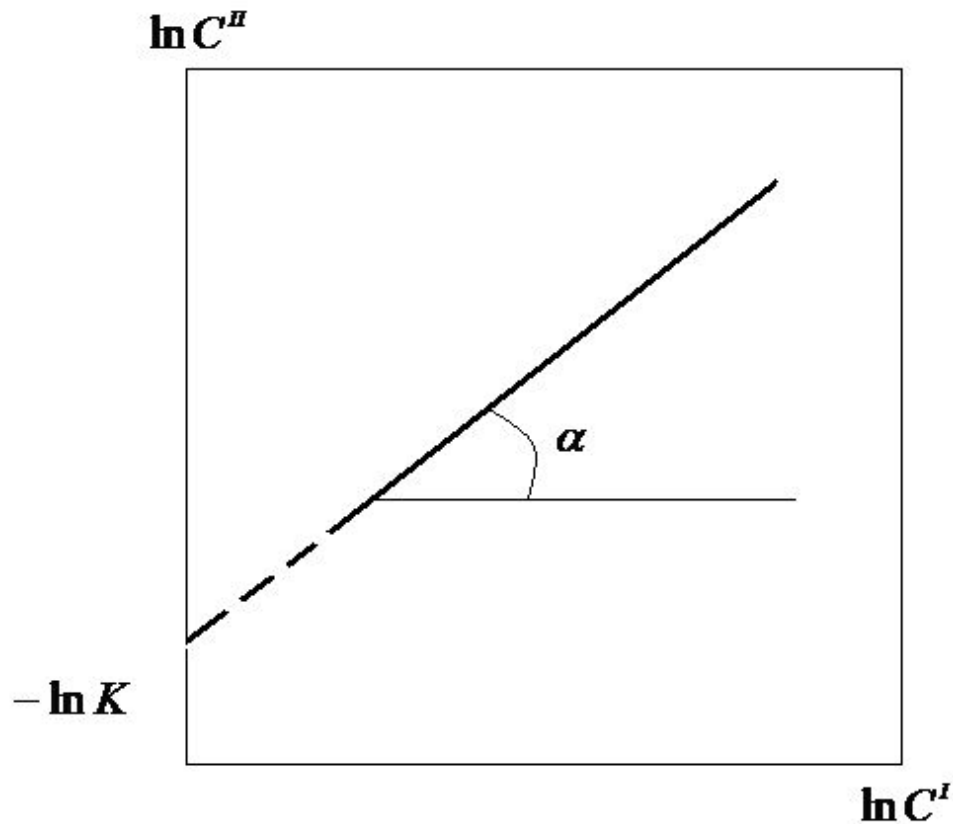
$$\ln C^{II} = n \ln C^I - \ln K \quad (8)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\ln C^{II})}{\partial(\ln C^I)} = n$$

$n > 1$  – диссоциация молекул

$n < 1$  – ассоциация молекул

$$n = \frac{M_3^{II}}{M_3^I} \quad (9)$$



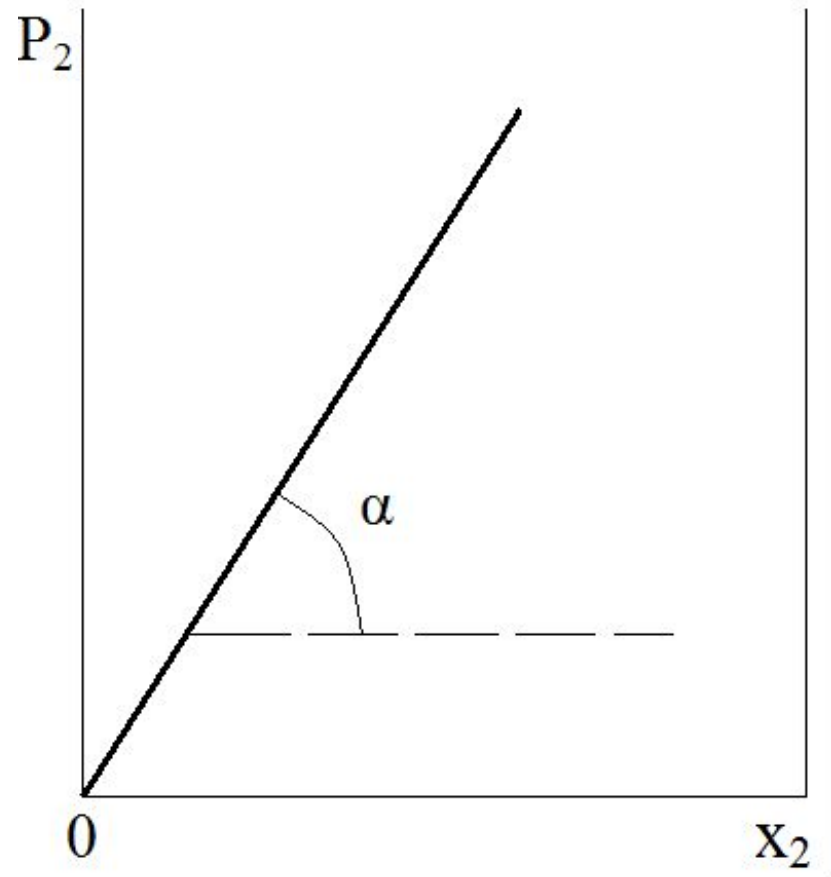


- Закон Генри – частный случай закона распределения, характеризующий растворимость газов в жидкостях.

$$K_{\Gamma} = \frac{P_i}{x_i^{\text{ж}}} \quad K_{\Gamma} = \frac{f_i}{x_i^{\text{ж}}}$$

$K_{\Gamma}$  – константа равновесия процесса распределения в системе жидкость – пар;

$x_i^{\text{ж}}$  – концентрация насыщенного раствора газа в жидкой фазе (растворимость).



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial P_2}{\partial x_2} = K_{\Gamma}$$

**Экстракция** – процесс извлечения растворенного вещества из раствора при помощи второго растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым.

Полнота экстрагирования возрастает:

- 1) при увеличении числа ступеней экстракции;
- 2) с ростом разницы в величинах коэффициентов распределения экстрагируемых веществ;
- 3) при использовании принципа противотока.



# Экспериментальные методы определения активности и коэффициента активности

## 1) Для растворителя:

- по закону Рауля

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0}; \quad \gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}$$

- криоскопически или эбулиоскопически

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{пл1} \cdot \Delta T_3}{RTT_{пл1}}$$

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{исп1} \cdot \Delta T_{кип}}{RTT_{кип1}}$$

- осмометрически

$$a_2 = C_M \cdot \gamma = \frac{\pi}{RT}$$

## 2) Для растворенного вещества:

- по давлению пара летучего растворенного вещества (закон Рауля)

$$a_2 = \frac{P_2}{P_2^0}; \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}$$

- по закону Генри

$$a_2 = \frac{P_2}{K_H}$$

- по закону распределения

$$K = \frac{a_2^I}{a_2^{II}}; \quad K = \frac{a_2^I}{C_2^{II}}$$