

Лекция №12 КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Основные понятия: идеальный раствор; снижение давления пара растворителя над раствором Δp ; снижение температуры кристаллизации (замерзания) Δt_3 и повышение t_k температуры кипения раствора; криоскопическая K_k и эбуллиоскопическая K_3 константы растворителя; осмос, осмотическое давление Π ; изотонический коэффициент i ; химический потенциал μ .

Перечень умений: используя законы Рауля и Вант-гоффа, рассчитывать давление пара растворителя над раствором p , температуру кристаллизации (замерзания) t_3 раствора, температуру кипения t_k раствора, осмотическое давление растворов Π , криоскопическую K_k и эбуллиоскопическую K_3 константы растворителя, молекулярную массу растворенного вещества, изотонический коэффициент i .

Растворы – гомогенные системы, которые состоят из двух или больше компонентов, состав которых в определенных пределах (часто – весьма значительных) может непрерывно изменяться.

Смешивание компонентов на атомно-молекулярном уровне – важнейшая особенность растворов как физико-химических систем. Процесс смешивания сопровождается значительным увеличением хаотичности распределения частиц и, следовательно – энтропии, которая объясняет повышенную термодинамическую стойкость растворов.

Многие свойства растворов непосредственно вытекают именно из этих фундаментальных особенностей. Отметим, что именно энтропией смешивания исходных веществ и продуктов определяется возможность кинетической обратимости химических реакций. В числе участников обратимой реакции обязательно должны быть фазы, которые являются растворами, – жидкими, твердыми или газообразными.

Величина энтропии смешивания зависит в первую очередь от концентрации компонентов, а не от их химической природы. Поэтому многие свойства растворов зависят от концентрации всех видов частиц растворенного вещества (молекул, атомов, ионов) и не зависят от природы этих частиц. Такие свойства называются коллигативными. К ним относятся давление пара растворителя, температуры кипения и кристаллизации (замерзания) растворов, осмотическое давление.

В растворах неэлектролита растворенное вещество находится в виде молекул. Поэтому концентрация частиц в растворах неэлектролита зависит от числа растворенных молекул (N). В растворах электролитов молекулы растворенного вещества полностью или частично диссоциируют на ионы. Поэтому общее число частиц (молекул или ионов) N' увеличивается в i раз, то есть $i = \frac{N'}{N}$. Это число i называется изотоническим коэффициентом. Для растворов неэлектролитов $i = 1$.

Следовательно, численные величины, которые выражают соответствующие свойства раствора электролита, будут в i раз больше, чем для раствора неэлектролита такой же концентрации.

Давление пара растворителя над раствором. Закон Рауля

Важной физико-химической характеристикой растворов является давление пара над раствором. Если рассматривать раствор, образованный двумя веществами (1 – растворитель, 2 – растворенное вещество), то его состав в мольных долях подчиняется соотношению $N_1 + N_2 = 1$. для чистого растворителя $N_1 = 1$ и давление насыщенного пара над ним будет p^* . При введении в растворитель растворенного вещества мольная доля растворителя в растворе будет меньше 1 и, соответственно, давление насыщенного пара

растворителя p над раствором будет меньше, чем над чистым растворителем, то есть $p < p^*$.

Разность $\Delta p = (p^* - p)$ показывает понижение давления пара растворителя над раствором. Отношение $\frac{\Delta p}{p^*} = \frac{p^* - p}{p^*}$ называется относительным понижением давления пара растворителя над раствором.

В конце 19 века французский ученый Рауль установил закон, носящий его имя, который формулируется так: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равняется мольной доле растворенного вещества, то есть

$$\frac{\Delta p}{p^*} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

или

$$\Delta p = p^* \cdot N_2 = p^* \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

где n_1 и n_2 – число моль растворителя и растворенного вещества соответственно.

При применении закона Рауля к электролитам необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\Delta p' = p^* \cdot \frac{i n_2}{n_1 + n_2}.$$

Для очень разбавленных растворов $i n_2 \ll n_1$ и можно принять:

$$\Delta p' = i \cdot p^* \cdot N_2,$$

следовательно, в этом случае $i = \frac{\Delta p'}{\Delta p}$.

Физико-химический смысл закона Рауля легко понять, если учесть, что на поверхности раствора частицы растворенного вещества «блокируют» переход молекул растворителя в газовую фазу. Скорость перехода молекул растворителя в пар (скорость испарения) оказывается пропорциональной числу молекул растворителя в поверхностном слое раствора, которое в свою очередь пропорционально мольной доле N_1

$$v_{\text{исп}} = k \cdot N_1$$

тогда как скорость обратного перехода (конденсации) пропорциональна p и от N_1 не зависит:

$$v_{\text{конд}} = k' \cdot p.$$

При равновесии газовой фазы с жидкостью скорость испарения равна скорости конденсации:

$$k \cdot N_1 = k' \cdot p,$$

откуда

$$p = \frac{k}{k'} \cdot N_1.$$

Для чистого растворителя ($N_1=1$)

$$p^* = \frac{k}{k'}.$$

Таким образом,

$$p = p^* \cdot N_1, \quad (3)$$

что является другой математической формой закона Рауля. В действительности, уравнение (3) можно представить таким образом

$$p = p^* \cdot N_1 = p^* (1 - N_2), \quad \frac{p^* - p}{p^*} = N_2, \quad \frac{\Delta p}{p^*} = N_2,$$

что совпадает с обычной записью закона Рауля.

Температуры кипения и замерзания раствора

Со снижением давления пара растворителя над раствором непосредственно связаны такие свойства, как температура кипения и температура замерзания (кристаллизации) раствора. Точнее говоря, все эти свойства являются следствием одной причины – повышения термодинамической устойчивости а отсюда и интервала стабильного существования раствора в результате повышения энтропии при смешении частиц.

Будут ли изменяться и как температуры кипения и кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно определить, что понимают под температурой кипения и температурой кристаллизации жидкости.

Температурой кипения называется температура, при которой давление насыщенной пара над жидкостью становится равным атмосферному давлению.

Температурой кристаллизации называется температура, при которой данная жидкость начинает переходить в кристаллическое состояние. При этом давление насыщенного пара над веществом в жидком и твердом состояниях одинаково (это вытекает из определения понятия равновесия).

Рауль установил, что повышение температуры кипения (Δt_k) и понижение температуры кристаллизации (Δt_3) растворов неэлектролитов прямо пропорциональны молярной концентрации C_m растворенного вещества:

$$\Delta t_k = K_3 \cdot C_m \quad (4)$$

и

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m, \quad (5)$$

где K_3 и K_k являются коэффициентами пропорциональности, которые называются так: K_3 – эбуллиоскопическая константа, K_k – криоскопическая константа. Это постоянные величины, их значения определяются только природой растворителя. Каков физический смысл этих констант? Из приведенных соотношений видно, что при $C_m = 1$ моль/кг $\Delta t_k = K_3$, а $\Delta t_3 = K_k$, т.е. K_3 и K_k соответственно равны повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания одномолярного раствора. Например, для воды $K_3 = 0,52$ К·кг/моль, а $K_k = 1,86$ К·кг/моль.

При пересчете температур кипения и кристаллизации для растворов электролитов необходимо ввести изотонический коэффициент i

$$\Delta t'_k = i \cdot K_3 \cdot C_m, \quad (6)$$

$$\Delta t'_3 = i \cdot K_k \cdot C_m. \quad (7)$$

Отсюда следует что

$$i = \frac{\Delta t'_k}{\Delta t_k} = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3}.$$

На соотношениях между концентрацией раствора и его температурами кипения и кристаллизации основаны два экспериментальных метода определения молярной массы (M_2) растворяемых веществ (эбуллиоскопия и криоскопия).

Так как

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1},$$

$$\Delta t'_k = \frac{i \cdot K_3 \cdot m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}$$

и

$$\Delta t'_3 = \frac{i \cdot K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Отсюда

$$M_2 = \frac{i \cdot K_3 \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t'_k \cdot m_1} \quad (8)$$

или

$$M_2 = \frac{i \cdot K'_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t'_3 \cdot m_1} \quad (9)$$

Для растворов неэлектролитов $i = 1$.

Следует отметить, что рассмотренные зависимости коллигативных свойств от концентрации выполняются не для всей растворов. Растворы, которые подчиняются закону Рауля во всем интервале концентраций, называются идеальными. В идеальном растворе частицы компонентов 1 и 2 близки по характеристикам межмолекулярных взаимодействий (1-1, 2-2, 1-2). Примером идеального раствора является система бензол C_6H_6 – толуол $C_6H_5CH_3$. Во многих случаях установленные Раулем закономерности можно использовать с достаточной точностью для реальных разбавленных растворов, в которых частицы растворенного вещества окружены лишь молекулами растворителя и поэтому существенны только взаимодействия 1-1 и 1-2 (взаимодействия частиц 2-2 практически отсутствуют).

Осмотическое давление растворов

При соприкосновении раствора с чистым растворителем вследствие теплового движения происходит диффузия частиц из раствора в растворитель и обратно. В результате этих двух противоположно направленных процессов через некоторое время происходит выравнивание концентрации растворенного вещества и растворителя во всем объеме системы. Аналогичное явление будет протекать и при соприкосновении двух растворов различной концентрации.

Если между раствором и растворителем или между двумя растворами с различной концентрацией поместить полупроницаемую перегородку, через которую могут проникать только молекулы растворителя, то за единицу времени из слоя растворителя (или более разбавленного раствора) в слой раствора будет проникать молекул растворителя больше, чем в обратном направлении, т.е. будет происходить односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую перегородку. Такое явление называется осмосом. Вследствие осмоса объем более концентрированного раствора увеличивается за счет разбавления его растворителем и совершается работа, называемая осмотической. Полупроницаемая перегородка испытывает дополнительное давление Π , которое называется осмотическим давлением.

От чего зависит величина осмотического давления раствора? Главным образом, от концентрации раствора и температуры. Поведение частиц вещества в разбавленном растворе можно приближенно уподобить поведению молекул газа, занимающих одинаковый с раствором объем. Приняв такую аналогию, Вант-Гофф показал, что для вычисления осмотического давления в разбавленных растворах неэлектролитов можно использовать уравнение идеального газа:

$$\Pi \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

Отсюда

$$\Pi = \frac{m}{MV} RT.$$

Для растворов $\frac{m}{MV}$ представляет собой молярную концентрацию C_M .

Следовательно, осмотическое давление

$$\Pi = C_M \cdot RT. \quad (10)$$

Полученное уравнение является математическим выражением закона Вант - Гоффа, который формулируется так: осмотическое давление разбавленного раствора неэлектролита равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало бы объем, равный объему раствора.

При вычислении осмотического давления в растворах электролитов (Π) необходимо вводить изотонический коэффициент i , т.е.

$$\Pi' = iC_M RT \quad (11)$$

Приведенные выше уравнения можно использовать для вычисления осмотического давления в том случае, когда раствор отделен полупроницаемой перегородкой от чистого растворителя. Если же по другую сторону полупроницаемой перегородки находится менее концентрированный раствор, то при вычислении осмотического давления следует брать разность концентраций двух растворов, разделенных перегородкой.

Полупроницаемые перегородки существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Осмос играет важную роль в жизни животных и растительных организмов. Он является одной из причин, обуславливающих поднятие воды по стеблям растений, питание клеток и многие другие явления, так как оболочки клеток представляют собой полупроницаемые перегородки, через поры которых проходят молекулы воды, но не могут проникать молекулы веществ, растворенных во внутриклеточной жидкости.

Термодинамика коллигативных свойств

Для термодинамического описания свойств растворов используют так называемые парциальные молярные величины. Все физико-химические величины могут быть разделены на экстенсивные – связанные прямой пропорциональной зависимостью с количеством вещества в системе, и интенсивные – не зависящие непосредственно от количества вещества. Например, экстенсивные свойства: m , V , ΔH , S , ΔG ; интенсивные – ρ , T . Пусть Φ – некоторая экстенсивная функция состояния. Соответствующая ей парциальная молярная величина Φ_i компонента i определяется так:

$$\Phi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

т.е. это производная величины Φ по числу моль вещества i при условии, что параметры состояния и количества моль всех других веществ остаются постоянными. Величина Φ_i показывает, на сколько изменяется функция Φ при добавлении 1 моля компонента i к бесконечно большому количеству раствора. Парциальные молярные величины – интенсивные свойства, связанные с экстенсивной функцией состояния Φ соотношением:

$$\Phi = \sum_i n_i \cdot \Phi_i$$

где суммирование выполняется по всем компонентам системы.

Химическим потенциалом μ_i называется парциальная молярная энергия Гиббса компонента i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}, \quad (13)$$

При равновесии химические потенциалы каждого из компонентов системы во всех фазах равны друг другу. В отсутствие равновесия вещество стремится самопроизвольно перейти от большего химического потенциала к меньшему (но не наоборот).

Растворы называются идеальными, если химические потенциалы их компонентов определяются так же, как для идеальных газов – уравнением (15). Это наиболее точное определение понятия идеального раствора.

Рассмотренные выше законы Рауля и уравнение Вант-Гоффа непосредственно следуют из уравнения (15) для химического потенциала компонента идеального раствора. Все коллигативные свойства с термодинамической точки зрения имеют единое происхождение – они обусловлены понижением химического потенциала растворителя (компонента 1) в результате смешения его с растворенным веществом (компонентом 2). В чистом растворителе его химический потенциал равен μ_1^* , а в растворе он снижается до $(\mu_1^* + RT \ln N_1)$. Поскольку в последнем выражении присутствует только концентрация растворителя ($N_1 = 1 - N_2$ для бинарного раствора), все коллигативные свойства идеального раствора зависят только от его концентрации.