

ЛЕКЦИЯ 5 (2 ЧАСА)

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В 1887г. французский физик Рауль, изучая растворы различных нелетучих жидкостей и твердых веществ, установил следующее: давление P_0 насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (например, водой) всегда выше давления P_1 насыщенного пара растворителя над раствором (например, раствором сахара в воде) (рисунок 1), т.е. $P_0 > P_1$.

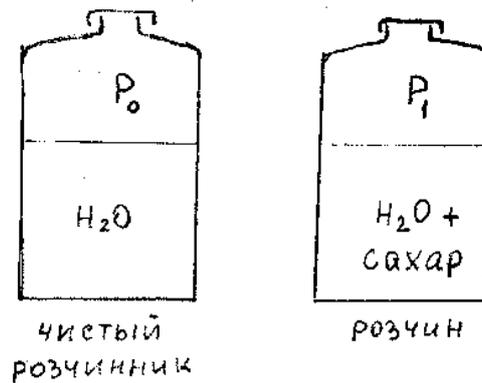


Рисунок 1

Величина $P_0 - P_1$ называется **абсолютным понижением давления пара** растворителя над раствором.

Величина $\frac{P_0 - P_1}{P_0}$ называется **относительным понижением давления насыщенного пара** растворителя над раствором.

Первый закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = N_2 \qquad \frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{v_2}{v_1 + v_2} \qquad (1)$$

Преобразуем формулу (1) к виду

$$P_0 - P_1 = N_2 \cdot P_0$$

и разделим обе части уравнения на P_0 :

$$1 - \frac{P_1}{P_0} = N_2$$

Учитывая, что $N_2 = 1 - N_1$, получим:

$$1 - \frac{P_1}{P_0} = 1 - N_1,$$

откуда

$$\frac{P_1}{P_0} = N_1$$

Таким образом, из первого закона Рауля следует:

$$P_1 = P_0 \cdot N_1 \qquad P_1 = P_0 \frac{v_1}{v_1 + v_2} \qquad (2)$$

здесь N_1 – мольная доля растворителя в растворе.

Задача 1

При некоторой температуре давление насыщенного водяного пара составляет 3,2кПа. Определить давление насыщенного пара над 6%-ным раствором карбамида.

Решение

Для решения задачи используем формулу (2):

$$P_1 = P_0 \cdot N_1$$

Вычислим мольную долю растворителя N_1 . Примем массу раствора равной 100г. Тогда в заданном растворе содержится $m_2=6$ г карбамида и $m_1=94$ г воды. Молярная масса карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ равна $M_2=60$ г/моль, воды – $M_1=18$ г/моль.

Определим число молей карбамида и воды в растворе:

$$v_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ моль (по карбамиду)}$$

$$v_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{94}{18} = 5,2 \text{ моль (по воде)}$$

Найдем мольную долю воды в растворе:

$$N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} = \frac{5,2}{5,2 + 0,1} = 0,98$$

Тогда давление насыщенного пара над раствором составит:

$$P_1 = 0,98 \cdot 3,2 = 3,136 \text{ кПа.}$$

Известно, что при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) вода замерзает при температуре 0°C и кипит при 100°C .

Присутствие в воде какого-либо растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания раствора, причем тем сильнее, чем концентрированнее раствор.

Разность между температурами кипения раствора и растворителя называют **повышением температуры кипения раствора**:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип(р-ра)}} - t_{\text{кип(р-ля)}} \qquad (3)$$

Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора называют **понижением температуры замерзания раствора**:

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}(p-\text{ля})} - t_{\text{зам}(p-\text{ра})} \quad (4)$$

Исследуя температуры замерзания и кипения растворов, Рауль установил закономерность, получившую название **второго закона Рауля**: для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрациям раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m \quad (5)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m \quad (6)$$

где C_m – моляльность раствора (число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя), моль/кг; E – эбуллиоскопическая константа; K – криоскопическая константа.

Для воды $E=0,52$, $K=1,86$. Значения величин E и K для других растворителей имеются в справочной литературе.

Задача 2

В 200г воды растворено 30г глюкозы. Определить температуру замерзания и кипения раствора.

Решение

Молярная масса глюкозы $C_6H_{12}O_6$ равна $M=180$ г/моль. Тогда моляльность раствора составляет

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля(кг)}}} = \frac{30}{180 \cdot 0,2} = 0,83 \text{ моль / кг}$$

По формулам (5) и (6)

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m = 0,52 \cdot 0,83 = 0,43 \text{ град.}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,83 = 1,54 \text{ град.}$$

Следовательно, температура кипения раствора составит $100,43^{\circ}\text{C}$, замерзания – минус $1,54^{\circ}\text{C}$.

Все рассмотренные в этой лекции закономерности присущи растворам любых веществ, однако законы Рауля, описываемые формулами (1), (2), (5) и (6), относятся к свойствам растворов **только неэлектролитов**.

Неэлектролитами называются вещества, которые в растворах или расплавах не распадаются на ионы и не проводят электрический ток.

Например, если глюкоза растворена в воде, то ее молекулы $C_6H_{12}O_6$ равномерно распределены во всем объеме воды, а раствор неэлектропроводен. Значит, глюкоза – неэлектролит.

К неэлектролитам относится большинство органических соединений (кроме некоторых органических кислот), а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные связи или малополярные связи.

Рассмотрим еще одно свойство, присущее растворам. Возьмем водный раствор сахара, зальем его в пористый сосуд 1 (рисунок 2), снабженный тонкой трубкой 2, и погрузим его в емкость 3 с водой. Сосуд 1 изготовлен таким образом, что диаметр пор в его стенках меньше размера молекул сахара, но больше размера молекул воды. Поэтому стенка сосуда проницаема для молекул воды и непроницаема для молекул сахара – это так называемая полупроницаемая перегородка.

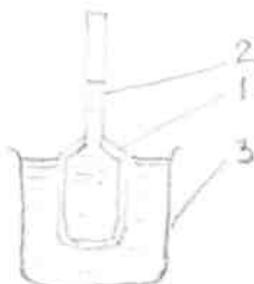


Рисунок 2

Поскольку концентрация молекул воды в емкости 3 выше, чем в сосуде 1, происходит диффузия воды из емкости 3 в сосуд 1. Поэтому объем раствора в сосуде 1 постепенно увеличивается, а концентрация сахара – снижается.

Самопроизвольная диффузия вещества через полупроницаемую перегородку называется осмосом. Движущей силой осмоса является разность концентраций вещества, находящегося по обе стороны перегородки.

По мере увеличения объема раствора в сосуде 1 растет высота столба жидкости в трубке 2, а значит создается избыточное давление водяного столба, противодействующее проникновению молекул воды в раствор. Когда это давление достигает определенной величины, наступит равновесие и осмос прекратится. Численная величина этого давления служит количественной характеристикой. Это осмотическое давление раствора.

В 1886г. голландский ученый Вант – Гофф показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением

$$P = C_m \cdot R \cdot T, \text{ Па}, \quad (7)$$

где P – осмотическое давление, кПа; C_m – молярность раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура раствора, К.

Поскольку $C_m = \frac{m}{M \cdot v}$, то формулу (7) можно представить в виде

$$P = \frac{m}{M \cdot v} R \cdot T, \quad (8)$$

где V – объем раствора, л; m и M – масса, г, и молярная масса, г/моль, растворенного вещества.

Задача 2

Концентрация раствора сахарозы в воде равна 0,2 моль/л. Определить осмотическое давление раствора при 27°C .

Решение

По формуле (7):

$$P = C_m \cdot R \cdot T = 0,2 \cdot 8,314 \cdot (273 + 27) = 498,840 \text{ Па} \approx 0,6 \text{ кПа}$$

Задача 3

В каком объемном отношении надо смешать воду и этиленгликоль $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, чтобы получить антифриз с температурой замерзания -20°C ?

Решение

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}(\text{H}_2\text{O})} - t_{\text{зам}(\text{р-ра})},$$

откуда $\Delta t_{\text{зам}} = 0 - (-20) = 20^{\circ}\text{C}$.

$$\text{По второму закону Рауля } \Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \frac{m_{\text{эт}} \cdot 1000}{M_{\text{эт}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Т.к. вода и этиленгликоль – жидкости, заменим их массы объемами:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \frac{V_{\text{эт}} \cdot \rho_{\text{эт}} \cdot 1000}{M_{\text{эт}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$\frac{V_{\text{эт}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам}} \cdot M_{\text{эт}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{K \cdot \rho_{\text{эт}} \cdot 1000} = \frac{20 \cdot 62 \cdot 1}{1,86 \cdot 1,12 \cdot 1000} = 0,595$$

$$\frac{V_{\text{эт}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{595 \text{ л}}{1000 \text{ л}}$$