

Лекция 14

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ТВЕРДЫХ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТИ

Свойства разбавленных растворов, зависящие от состава, но не зависящие от природы растворов называют *коллигативными*. К коллигативным свойствам относится осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания.

Осмоз. Осмотическое давление. Закон Вант Гоффа

Важную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов играет явление осмоса.

Осмозом называют процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией.

Другими словами, если сосуд разделить на две части перегородкой, которая пропускает молекулы растворителя и не пропускает молекулы растворенного вещества, а затем в одно отделение налить чистый растворитель, а в другое раствор, то оказывается, что растворитель будет диффундировать из первого отделения во второй.

Например, пусть перегородка может пропускать воду, но не пропускать молекулы сахара. Одно отделение заполним водой, а второе – раствором сахара в воде. В этом случае, хотя перегородка и может пропускать воду, скорость прохождения потока молекул воды через эту перегородку в разных направлениях будет различна. Она будет больше для молекул диффундирующих из отделения, где «концентрация воды» больше.

Осмоз можно объяснить тем, что концентрация молекул воды в единице объема в одном сосуде больше, чем в другом, или тем, что молекулы воды в растворе частично связываются молекулами сахара, гидратируя их. В разбавленных растворах осмос не зависит в явной форме от вида растворенного вещества и растворителя. Решающее значение имеет концентрация раствора, точнее – число частиц растворенного вещества в единице объема. Для исследования осмоса применяют специальный прибор (рис.1), состоящий из двух сосудов: внешнего и внутреннего.

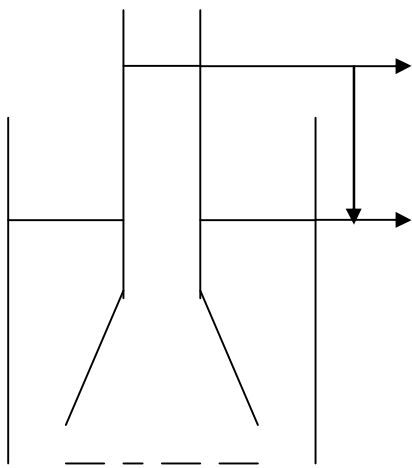


Рис.1. Схематическое изображение прибора для исследования осмоса

Дно внутреннего сосуда изготавливают из полупроницаемой перегородки (пропускает растворитель, но не пропускает растворенное вещество, например целлофан).

В наружном сосуде – вода. Во внутреннем – раствор в воде. Из наружного сосуда вода будет переходить во внутренний. Во внутреннем сосуде ее уровень будет повышаться. В результате повышается гидростатическое давление, под которым находится раствор во внутреннем сосуде. Вследствие этого скорость перехода воды из внутреннего сосуда во внешний возрастает. Наконец, при некоторой высоте столба раствора скорости прохождения воды из наружного сосуда во внутренний, и из внутреннего - в наружный сравняются, и подъем жидкости в трубке прекратится. Давление, которое отвечает такому равновесию, может служить количественной характеристикой осмоса. Оно называется осмотическим давлением.

Осмотическим давлением называют давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Анализируя результаты изучения осмотического давления, Я. Вант Гофф пришел к выводу, что растворенное вещество в очень разбавленных растворах ведет себя подобно тому, как если бы оно находилось в газообразном состоянии. Отсюда возникла идея применения к ним законов идеальных газов. Тогда для раствора можно записать:

$$\pi V = nRT \quad (14.1)$$

Заменяя $n/V = c$, получаем уравнение, названное законом *Вант-Гоффа*.

$$\pi = cRT \quad (14.2)$$

В этих уравнениях под π понимается осмотическое давление.

Линейная зависимость осмотического давления от концентрации для большинства растворов неэлектролитов сохраняется до концентраций порядка 10^{-2} моль/л.

Получим уравнение Вант-Гоффа исходя из термодинамических представлений. Растворитель будет проникать через полупроницаемую перегородку до тех пор, пока не установится равновесие. При равновесии химический потенциал растворителя в чистом состоянии μ_A^0 равен химическому потенциалу растворителя в растворе μ_A . При постоянной температуре и давлении μ_A^0 постоянен, а $\mu_A = f(P_1, x_A)$, где $P_1 = P + \pi$, P - первоначальное давление. Следовательно,

$$d\mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P_1} \right)_{x_A, T} dP_1 + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{P_1, T} dx_A \quad (14.3)$$

В равновесии $\mu_A^0 + \mu_A = 0$. Отсюда:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P_1}\right)_{x_A, T} dP_1 = -\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{P_1, T} dx_A \quad (14.4)$$

Поскольку

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_i} \quad (14.5)$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P_1}\right)_{x_A, T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P_1 \partial n_A}\right)_{P, T, x_A} = \left[\text{т.к. из 4 фундамент. уравн. следует} \left(\frac{\partial G}{\partial P_1}\right) = V \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right) = \bar{V} \right] \quad (14.6)$$

С другой стороны

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A \quad (14.7)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{P, T} = RT \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial x_A}\right)_{P, T} \quad (14.8)$$

Подставляя (14.8) и (14.6) в (14.4) получим

$$\bar{V} dP_1 = -RT \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial x_A}\right)_{P, T} dx_A = -RT \frac{1}{x_A} dx_A \quad (14.9)$$

Парциальный молярный объем чистого растворителя \bar{V}^0 примерно равен парциальному молярному объему растворителя в растворе \bar{V} . Поэтому

$$\bar{V}^0 dP_1 = -RT \frac{1}{x_A} dx_A \quad (14.10)$$

Проинтегрируем обе стороны уравнения. Левую от P до $P+\pi$, а правую от 1 до x_A

$$\bar{V}^0 = -RT \ln x_A \quad (14.11)$$

Заменяем x_A на $(1-x_B)$, раскладываем логарифм в ряд и ограничиваемся первым членом разложения и получаем:

$$\pi = \frac{1}{\bar{V}^0} RT x_B \quad (14.12)$$

В разбавленных растворах $n_A \gg n_B$, поэтому

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad (14.13)$$

Если это подставить в (14.12) получим искомое уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{1}{\bar{V}^0} RT \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{V} RT = cRT \quad (14.14)$$

Уравнение Вант-Гоффа показывает, что осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре.

Осмотическое давление имеет очень большое значение в процессах жизнедеятельности различных организмов, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях. Осмотическое давление крови у человека составляет примерно $8.1 \cdot 10^5$ Па (8 атм.).

При уменьшении в организме содержания воды возникает чувство жажды, утоление которой восстанавливает водно-солевое равновесие и осмотическое давление крови. От осмотического давления зависит, так называемая, сосущая сила клетки, достигая у семян при 6% влажности величины в $4.04 \cdot 10^7$ (400 атм.), что обеспечивает необходимое для прорастания поглощение воды даже из сравнительно сухой почвы.

Из (14.14) видно, что величина осмотического давления определяется лишь концентрацией растворенного вещества, и не зависит от природы раствора, что и позволяет отнести этот эффект к коллигативным свойствам. Рассмотрим еще два свойства подобного рода: понижение точки замерзания (затвердевания) вещества и повышение температуры кипения.

Разность температур замерзания растворителя и раствора называют *понижением точки замерзания*.

Разность температур кипения раствора и растворителя называют *повышением температуры кипения раствора* $\Delta T_{\text{кип}}$.

Оба этих свойства находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Чтобы продемонстрировать сказанное, рассмотрим равновесную систему, состоящую из двух фаз: твердое вещество А и жидкий раствор вещества В, в котором А является растворителем.

Увеличим концентрацию раствора, т.е. содержание компонента В в жидкой фазе. Согласно принципу Ле-Шателье, в системе должны усилиться процессы стремящиеся ослабить произведенное воздействие. В данном случае, это означает, что в системе должны усилиться процессы, которые смогут уменьшить концентрацию раствора. Для рассматриваемой системы, такое возможно лишь за счет перехода части растворителя из твердого состояния в жидкое. Однако, если при данной температуре происходит переход вещества из твердого состояния в жидкое, то эта температура выше точки замерзания. Следовательно, точка замерзания раствора при увеличении концентрации раствора понизилась.

Аналогично, исходя из принципа Ле-Шателье, можно обосновать повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества.

Для этого рассмотрим двухфазную систему пар - жидкий раствор. Пусть система находится в равновесии; и пусть одна фаза представляет собой пар вещества А, а другая - жидкий раствор вещества В в А.

Увеличим концентрацию раствора (концентрацию В в А). Согласно принципу Ле-Шателье, это должно инициировать процессы, позволяющие нивелировать, произведенное увеличение концентрации. Здесь к таким процессам относится конденсация растворителя из паровой фазы. Нетрудно понять, что конденсация приведет к понижению давления пара. Понижение давления насыщенного пара повышает температуру кипения. Кипение жидкости наступает тогда, когда давление насыщенного пара над жидкостью сравнивается с внешним давлением. Выше мы установили, что над раствором давление насыщенного пара понижается. Это означает, что для достижения указанного равенства давлений раствор необходимо дополнительно нагреть. Отсюда утверждение о повышении температуры кипения раствора в сравнении с чистым веществом.

Эффект повышения температуры кипения можно объяснить и иначе (рис.2).



Действительно, в тех случаях, когда растворенное вещество имеет пренебрежимо малое давление пара, давление пара раствора равно давлению пара растворителя. Для идеальных растворов давление пара растворителя определяется законом Рауля:

$$p_A = x_A p_A^0 = (1 - x_B) p_A^0 \quad (14.15)$$

где индексы «А» и «В» относятся к растворителю и растворенному веществу, соответственно.

Из (14.15) следует, что при возрастании x_B давление насыщенного пара уменьшается, а значит, температура кипения возрастает.

Все сказанное демонстрирует рисунок, отражающий зависимость давления насыщенного пара над веществом от температуры.

Кипение наступает при равенстве давления насыщенного пара над жидкостью давлению внешнему (атмосферному). Чтобы найти температуры кипения чистого растворителя и растворов, достаточно найти точки пересечения изобары при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па с кривыми диаграммы состояния в координатах $p - T$ (см. рис.1). Из рисунка можно видеть, что раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

Понижение температуры замерзания растворов

Получим количественные соотношения, характеризующие понижение точки замерзания и повышение температуры кипения растворов.

Выражения, отражающие эти соотношения, имеют одинаковый вид. Поэтому выведем уравнение, описывающее понижение точки замерзания, а затем перепишем его для процесса повышения температуры кипения.

Замерзание (или затвердевание) компонента раствора наступает тогда химические потенциалы компонента А (образующего твердую фазу) в обеих фазах становятся одинаковыми:

$$\mu_A (тв.) = \mu_A (жид.) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (14.16)$$

где $\mu_A^* = \mu_A^0 + RT \ln p_A^*$ - химический потенциал чистого компонента А в жидком виде, p_A^* - давление насыщенного пара над компонентом А в чистом виде; x_A - мольная доля компонента А в растворе.

Выражение (14.16) можно преобразовать к виду:

$$\frac{\mu_A (тв.)}{T} - \frac{\mu_A^*}{T} = R \ln x_A \dots (14.17)$$

Дифференцирование (14.17) по абсолютной температуре при постоянном давлении дает выражение:

$$\left[\frac{\partial(\mu_A(mв.)/T)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial(\mu_A^*/T)}{\partial T} \right]_p = R \frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \dots (14.18)$$

Далее воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$G = H + T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \dots (14.19)$$

Уравнение (14.19) содержит как термодинамический потенциал, так и его производную. Удобнее его представить так, чтобы в него входила только температурная производная. Это достигается дифференцированием G/T по температуре при постоянном давлении:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \dots (14.20)$$

Исключая G из правой части подстановкой (14.19), получаем:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \dots (14.21)$$

Воспользовавшись уравнением (14.21), уравнение (14.18) можно переписать в виде:

$$-\frac{H_A(mв)}{T^2} + \frac{H_A(ж)}{T^2} = R \frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \dots (14.22)$$

Разность $\Delta H_A = (H_A(ж) - H_A(mв))$ представляет собой теплоту плавления, т.е. теплоту которую нужно затратить, чтобы перевести компонент A из твердого состояния в жидкое.

$$\frac{\Delta H_A}{T^2} = R \frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \dots (14.23)$$

Интегрируя (14.23) от мольной доли x_A при температуре T до $x_A = 1$ при температуре затвердевания чистого компонента T_0 и предполагая, что теплота плавления не зависит от температуры, получаем

$$\int_{x_A}^1 d \ln x_a = \frac{1}{R} \int_T^{T_0} \frac{\Delta H_A}{T^2} dT \dots (14.24)$$

$$-\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \dots (14.25)$$

Уравнение (14.25) называется уравнением Шредера. Оно показывает зависимость температуры кристаллизации раствора (расплава) от его состава.

Для того чтобы найти аналитическую связь между понижением температуры кристаллиза-

$$-\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right) \dots (14.26)$$

ции (замерзания) и составом, преобразуем уравнение Шредера.

Для небольших понижений точки замерзания $T_0 \cong T$. Величина $x_A = 1 - x_B$; $\ln(1-x_B)$ можно разложить по степеням в ряд, а учитывая, что раствор разбавленный, т.е. $x_B \rightarrow 0$, ограничится первыми членами разложения. Иначе говоря, $\ln(1-x_B) \cong -x_B$. Учитывая все это, из (14.14) получим:

$$x_B = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_0^2} \right) \dots (14.27)$$

Откуда

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_A} x_B \dots (14.28)$$

Когда рассматривают понижение точки замерзания или повышение температуры кипения, концентрацию растворенного вещества обычно выражают в единицах моляльной концентрации b (число молей вещества 1000 г растворителя), а не в мольных долях. Эти концентрации связаны между собой соотношением:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \cdot 1000 = \frac{n_B}{n_A} \cdot \frac{1000}{M_A} \approx x_B \frac{1000}{M_A} \dots (14.29)$$

Последнее приближение связано с тем, что мы рассматриваем разбавленные растворы, для которых $n_A \gg n_B$.

Из (14.29) следует, что

$$x_B = b_B M_A \frac{1}{1000} \dots (14.30)$$

С учетом (14.30) (14.28) принимает вид:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H_A 1000} b_B \dots (14.31)$$

Уравнение (14.31) как раз и является искомой количественной связью, между понижением точки замерзания и концентрацией раствора. Это уравнение принято записывать в виде:

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (14.32)$$

где

$$K_f = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H_A 1000} \dots (14.33)$$

получила название *криоскопической постоянной*. Она численно равна понижению температуры замерзания одномольального раствора при условии, что он остается идеальным, а растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует. Значения криоскопических постоянных для различных растворителей табулируют. Например, для воды она равна 1,86.

Уравнения (14.14) и (14.32) получены в предположении, что количество растворенного вещества соответствует числу молекул вещества. Однако в некоторых случаях при растворении число частиц в растворе может не соответствовать числу молекул растворенного вещества (например, за счет диссоциации или ассоциации). В этом случае реальное осмотическое давление будет не соответствовать расчетному. Чтобы сделать это уравнение справедливым и для реальных растворов и такого вида, вводят, так называемый, изотонический коэффициент i . Он равняется отношению реального осмотического давления к давлению, рассчитанному по (14.4):

$$i = \frac{\pi_r}{\pi} \quad (6.3)$$

Для растворов слабых электролитов i равно отношению фактического числа частиц растворенного вещества в растворе к тому числу частиц, которое было бы при отсутствии диссоциации. Значит при диссоциации $i > 1$, а при ассоциации $i < 1$.

Указанное выше отношение числа частиц легко вычислить. Действительно, пусть имеется раствор N молекул слабого электролита, со степенью диссоциации α . В таком растворе αN молекул продиссоциировало и $(1 - \alpha)N$ не продиссоциировало. Пусть каждая молекула при диссоциации дает k ионов. Тогда общее число частиц в таком растворе N_r :

$$N_r = (1 - \alpha)N + \alpha Nk = [(1 + \alpha(k - 1))]N \quad (14.34)$$

Следовательно,

$$i = (1 + \alpha(k-1))j \quad (14.35)$$

Откуда для, например 1 - 1 валентного электролита (когда из 1 молекулы образуется катион и анион) получим:

$$i = (1 + \alpha(2-1))j = 1 + \alpha \quad (14.36)$$

Учитывая сказанное уравнение (14.32) записывают в виде:

$$\Delta T_f = iK_f b_B \quad (14.37)$$

Рассуждая совершенно аналогично, при рассмотрении процессов испарения, можно получить выражение для вычисления повышения температуры кипения.

$$\Delta T_{\Delta} = iK_{\Delta} b_B \quad (14.38)$$

в котором

$$K_{\Delta} = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta H'_A 1000} \dots (14.39)$$

Величина K_{Δ} называется *эбулиоскопической* постоянной. Она численно равна повышению температуры кипения раствора при растворении в 1 моля нелетучего вещества в 1000 грамах растворителя, при условии, что раствор обладает свойствами идеального и растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует, а под T_0 и $\Delta H'_A$ - понимаются температура кипения чистого растворителя и теплота испарения, соответственно.

Физическая причина, объясняющая понижение точки замерзания:

При образовании раствора энтропия увеличивается. Значит, химический потенциал растворителя в растворе понижается по сравнению с химическим потенциалом чистого растворителя. Следовательно, при постоянной температуре должен начаться переход вещества из чистого растворителя в раствор. Затвердевание наступает при равенстве химпотенциалов раствора и твердого вещества. Чтобы восстановить равенство необходимо поднять химпотенциал растворителя в растворе. Понижение температуры, согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца, способствует повышению химпотенциала. Значит, чтобы достигнуть вновь ра-

венства химпотенциала необходимо понизить температуру, т.е. температура затвердевания понизилась.

Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим и эбулиоскопическим методом.

Соотношения (14.32), (14.33), (14.35) и (14.36) могут быть использованы для определения молярной массы растворенного вещества. Для этого выбирают подходящий для исследуемого вещества растворитель с известной криоскопической постоянной или известной эбулиоскопической постоянной. Затем из строго определенной массы растворителя и исследуемого вещества готовят разбавленный раствор и точно измеряют понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения. Чаще используют первый метод, т.к. легче определить понижение температуры замерзания.

Для расчетов соотношения (14.34) или (14.35) преобразовывают, с учетом того, что моляльность может быть выражена через молекулярный вес растворенного вещества:

$$b_B = \frac{n_B 1000}{m_A} = \frac{\frac{m_B}{M_B} 1000}{m_A} = \frac{m_B 1000}{M_B m_A} \dots\dots(14.37)$$

Тогда из (14.24) получим

$$\Delta T = \frac{K_f m_B 1000}{M_B m_A} \dots\dots(14.38)$$

Откуда

$$M_B = \frac{K_f m_B 1000}{\Delta T m_A} \dots\dots(14.39)$$

Аналогичные выражения можно получить и для определения молярной массы на основе измерений осмотического давления. Для этого достаточно лишь молярную концентрацию выразить через молярную массу растворенного вещества.

$$\pi = cRT \quad (14.40)$$

$$c = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} \dots\dots(14.42)$$

Откуда

$$M_B = \frac{m_B RT}{\pi V} \dots(14.44)$$