

Лекція 2.3

Властивості розчинів електролітів та неелектролітів

План

1. Зниження тиску пари над розчином
2. Підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчину
3. Вправи

1. Зниження тиску пари над розчином

Тиск насиченої пари, яка знаходиться у рівновазі з рідиною, для кожної температури величина стала. З підвищенням температури тиск пари зростає.

Якщо до рівноважної системи рідина $\leftrightarrow$ пара додати нелетку речовину, то внаслідок утворення розчину концентрація вільних молекул розчинника зменшиться. Система вийде із стану рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє у системі виникає процес, який прагне збільшити концентрацію розчинника — конденсація (перетворення пари на рідину). Нова рівновага встановиться при більш низькому тиску насиченої пари. Таким чином, тиск пари над розчином завжди нижчий за тиск насиченої пари над чистим розчинником при сталій температурі. Це зниження буде тим значніше, чим більша концентрація розчину.

Залежність між зниженням тиску пари над розведеним розчином неелектроліту та концентрацією розчиненої речовини встановлена Раулем (1887), її називають першим законом Рауля.

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини. Відносним зниженням тиску пари називають відношення:

де p^0 — тиск насиченої пари чистого розчинника; p — тиск насиченої пари над розчином при тій самій температурі. Різницю $p^0 - p = \Delta p$ називають зниженням тиску насиченої пари. Математичним виразом першого закону Рауля є рівняння:

$$p_i = p_i^0 x_i$$

Це рівняння виконується лише для дуже розведених розчинів, коли мольна частка розчиненої речовини являє собою малу величину ($N_B = 0,01$). При дуже малій величині N_B (≈ 0) мольна частка розчинника $N_A = 1$, тоді $p_1 = p_1^0 N_A$, тобто тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника.

Підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчину

Будь-яка чиста речовина плавиться, кипить та кристалізується при певній температурі. Так, вода за нормальних умов (101,325 кПа) кипить при 100 °С та замерзає при 0 °С. Температура кипіння та кристалізації розчину знаходиться у прямій залежності від величини тиску пари. Рідина починає кипіти, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Зниження тиску пари розчинника внаслідок розчинення в ньому нелеткої речовини потребує підвищення температури кипіння розчину для відновлення порушеної рівноваги рідина↔пара. Це буде досягнуто при деякій температурі t' . Для водного розчину $t' > 100^\circ$. Цим пояснюється той факт, що температура кипіння розчину нелеткої речовини вища за температуру кипіння чистого розчинника.

З іншого боку будь-яка рідина замерзає при тій температурі, при якій вона має такий тиск пари, як і тверді кристали цієї рідини. Зниженням тиску пари розчинника над розчином пояснюється більш низька температура замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

Різниця між температурами кипіння розчину $t'_{\text{кип}}$ та чистого розчинника $t_{\text{кип}}$ називають підвищенням температури кипіння:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}.$$

Різниця між температурами кристалізації розчину $t'_{\text{крист}}$ та чистого розчинника $t_{\text{крист}}$ називають зниженням температури кристалізації:

$$\Delta t_{\text{крист}} = t'_{\text{крист}} - t_{\text{крист}}.$$

Рауль дослідним шляхом встановив, що для розведених розчинів і в неелектролітів підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації пропорційні молярній концентрації розчину (другий закон Рауля). Математичний вираз цього закону має вигляд:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_m,$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = K C_m,$$

де E і K — відповідно ебуліоскопічна та кріоскопічна константи розчинника: C_m — молярна концентрація розчину.

Якщо молярна концентрація розчину дорівнює одиниці, то $\Delta t_{\text{кип}} = E$, а $\Delta t_{\text{крист}} = K$. Отже ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі показують підвищення температури кипіння, або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з температурами кипіння та замерзання чистого розчинника. Ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі залежать від природи розчинника та не залежать від природи розчиненої речовини. Значення ебуліоскопічних та кріоскопічних сталих для деяких речовин наведені в таблиці 13.

Таблиця 13

Значення ебуліоскопічних та кріоскопічних констант деяких речовин

Розчинник		$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	K	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E
назва	формула				
Вода	H_2O	0	1,86	100	0,52
Бензол	C_6H_6	5,5	5,1	80,2	2,57
Оцтова кислота	CH_3COOH	16,55	3,9	118,5	3,1

Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	41	7,3	182,1	3,6
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-5,96	5,87	114,8	2,6
Етанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	78,4	1,16

На вимірюванні температур кипіння та замерзання розчинів засновані ебуліоскопічний та кріоскопічний методи визначення молекулярних мас нелетких речовин. Обидва методи широко застосовують в хімії, оскільки використовуючи різні розчинники, визначають молекулярні маси різних речовин.

3 Вправи

- 1) Назвіть найважливіші властивості розчинів електrolітів та неелектrolітів.
- 2) Який розчин можна вважати ідеальним?
- 3) Якою величиною є тиск насиченої пари , яка знаходиться у рівновазі з рідиною?
- 4) Охарактеризуйте І закон Рауля.
- 5) Сформулюйте 2-ий закон Рауля, напишіть його математичний вираз