

Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



кафедра неорганічної хімії

*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



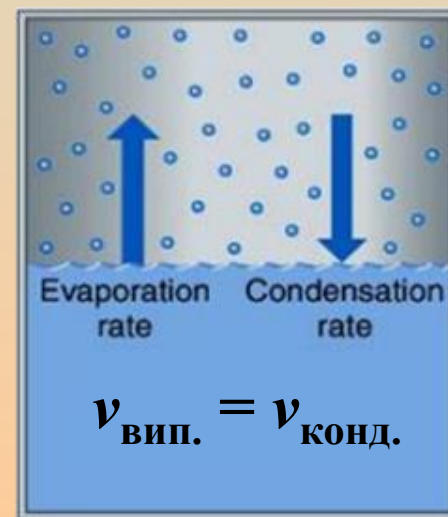
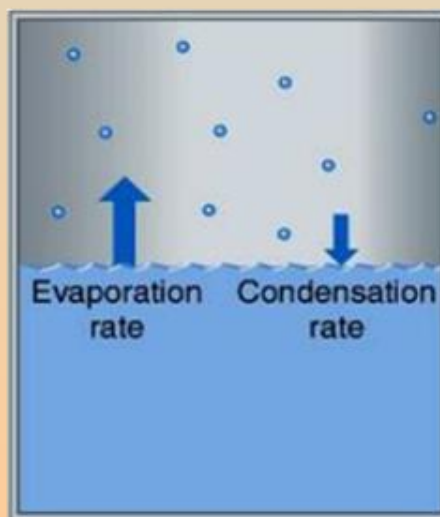
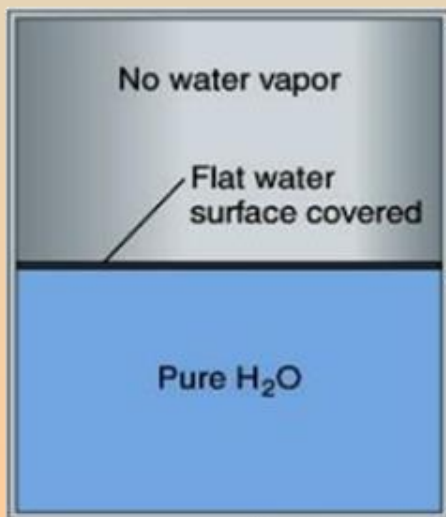
Тема 14.

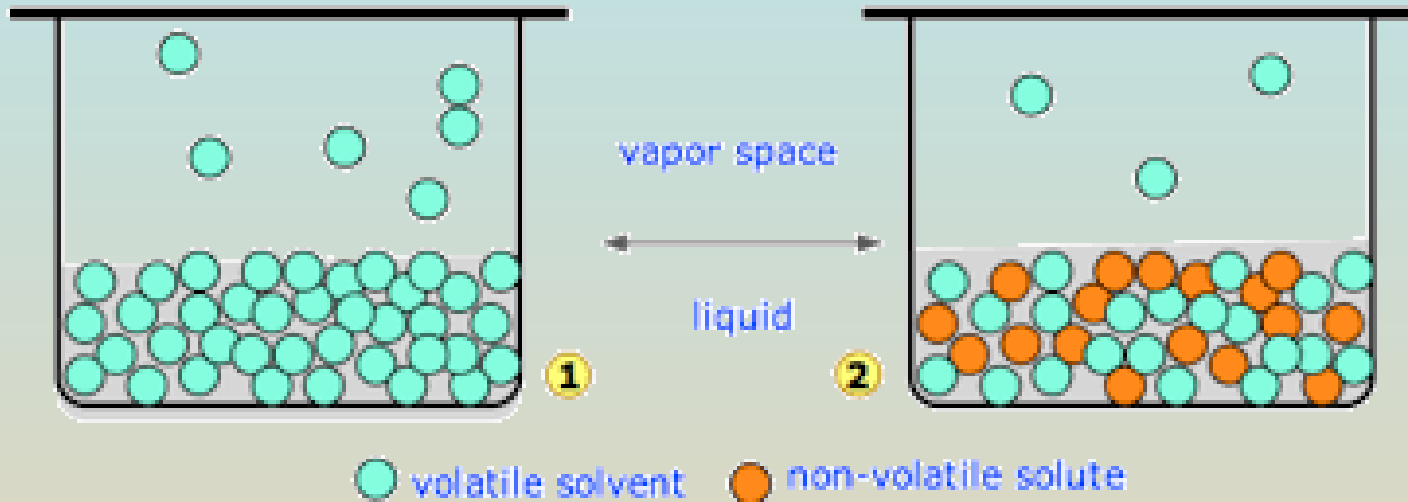
**Колігативні властивості
розчинів.**

Колігативні властивості розчинів – властивості, які залежать лише від концентрації розчинених речовин (але не їхньої природи).

Ідеальний розчин – розчин, утворення якого не супроводжується зміною об'єму ($\Delta V_{\text{розч}}$) та тепловим ефектом ($\Delta H_{\text{розч}}$). Також сили взаємодії між частинками $F_{\text{A-A}} = F_{\text{B-B}} = F_{\text{A-B}}$.

Рівноважний стан системи рідина – пара характеризується тиском насиченої пари.





розчинник В (вода) / розчинена речовина А (цукор)

$$p^{\circ}_B > p_B$$

p°_B – тиск пари розчинника над “чистим” розчинником;

p_B – тиск пари розчинника над розчином

$p^{\circ}_B - p_B = \Delta p_B$ (абсолютне зниження тиску пари над розчином);

$(p^{\circ}_B - p_B) / p^{\circ}_B = \Delta p_B / p^{\circ}_B$ (відносне зниження тиску пари над розчином);

Тиск пари розчинів

Перший закон Рауля (1886) – відносне зменшення тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини.

$$(p^{\circ}_B - p_B) / p^{\circ}_B = x_A$$

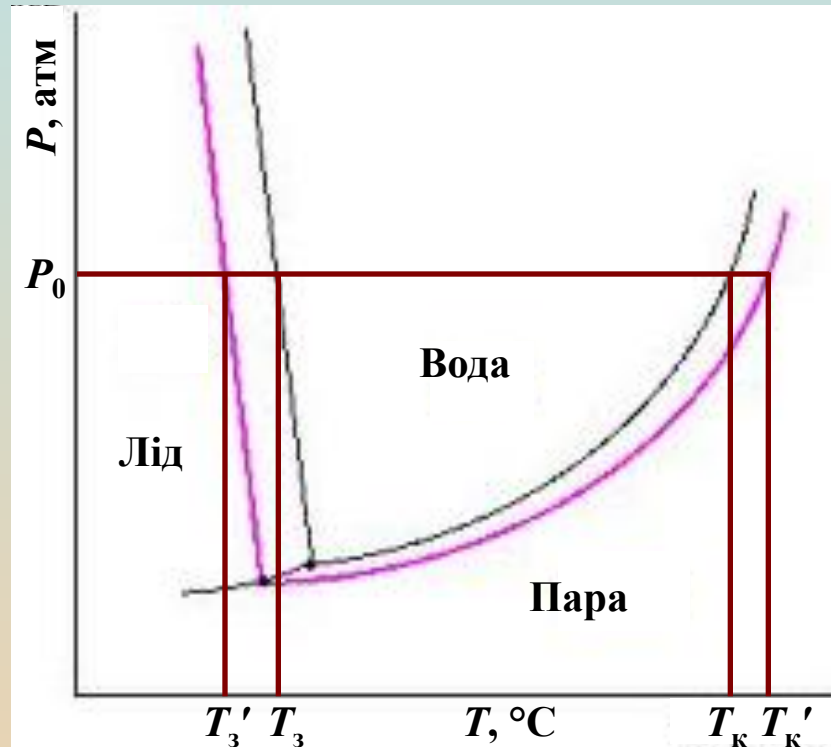


Франсуа Мари Рауль
1830-1901

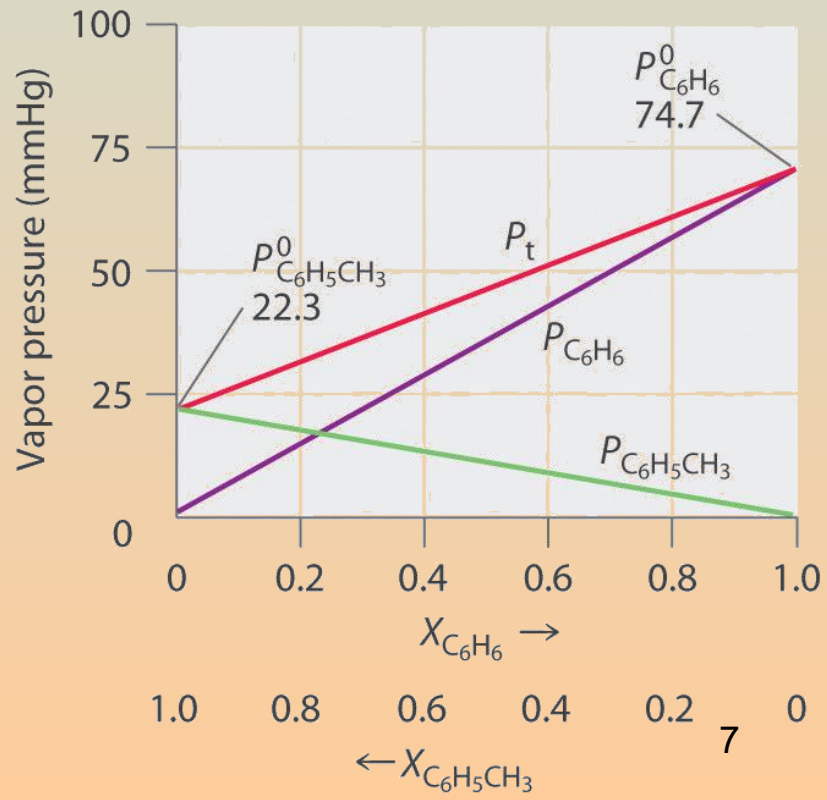
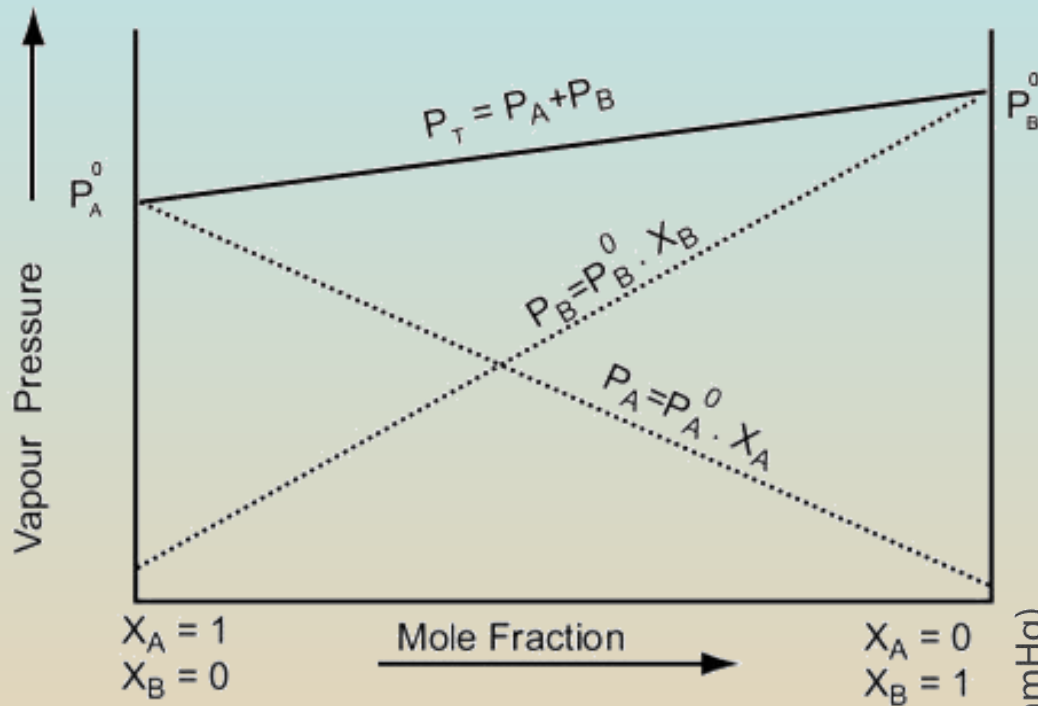
$$(p^{\circ}_B - p_B) = p^{\circ}_B x_A$$
$$p_B = p^{\circ}_B (1 - x_A)$$

$$p_B = p^{\circ}_B x_B \text{ (Рауль)}$$

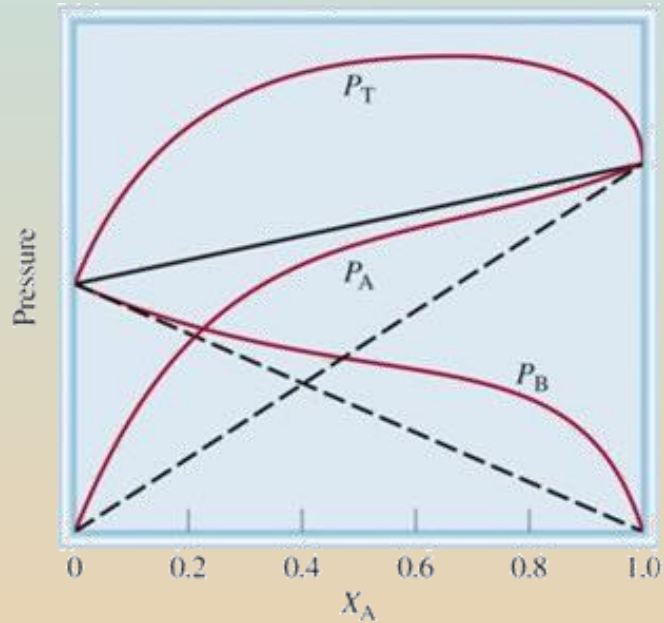
$$p_A = k x_A \text{ (Генрі)}$$



Розчини закипають при вищих температурах ніж чистий розчинник, тоді як замерзають при нижчих температурах.

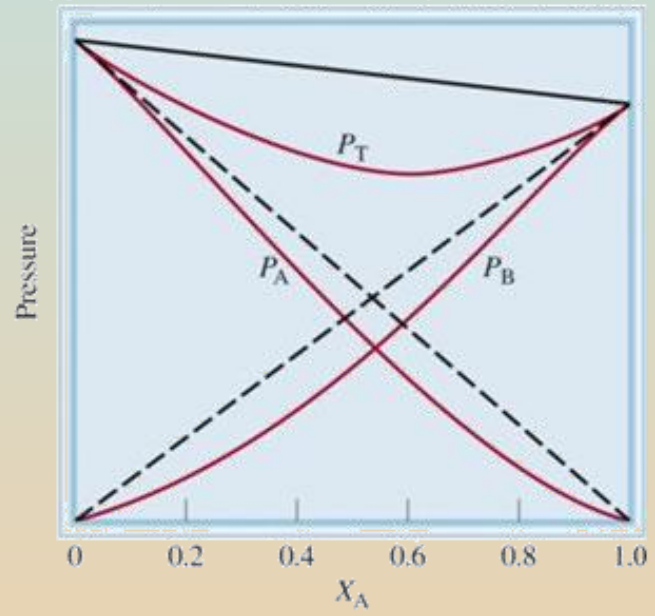


$$\begin{aligned}
 p &= p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = \\
 &= p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A) = \\
 &= p_B^0 + x_A (p_A^0 - p_B^0)
 \end{aligned}$$



P_A , P_B and P_T are greater than predicted

$$\begin{array}{ccccc} \text{Force} & & \text{Force} & & \text{Force} \\ \text{A-B} & < & \text{A-A} & + & \text{B-B} \end{array}$$



P_A , P_B and P_T are smaller than predicted

$$\begin{array}{ccccc} \text{Force} & & \text{Force} & & \text{Force} \\ \text{A-B} & > & \text{A-A} & + & \text{B-B} \end{array}$$

Температури кипіння та замерзання розчинів

Другий закон Рауля – збільшення температури кипіння та зменшення температури замерзання розчину відносно чистого розчинника пропорційні моляльній концентрації розчиненої речовини.

$$\Delta T_{\text{к}} = E C_{\text{м}}, \quad \Delta T_{\text{з}} = K C_{\text{м}}$$

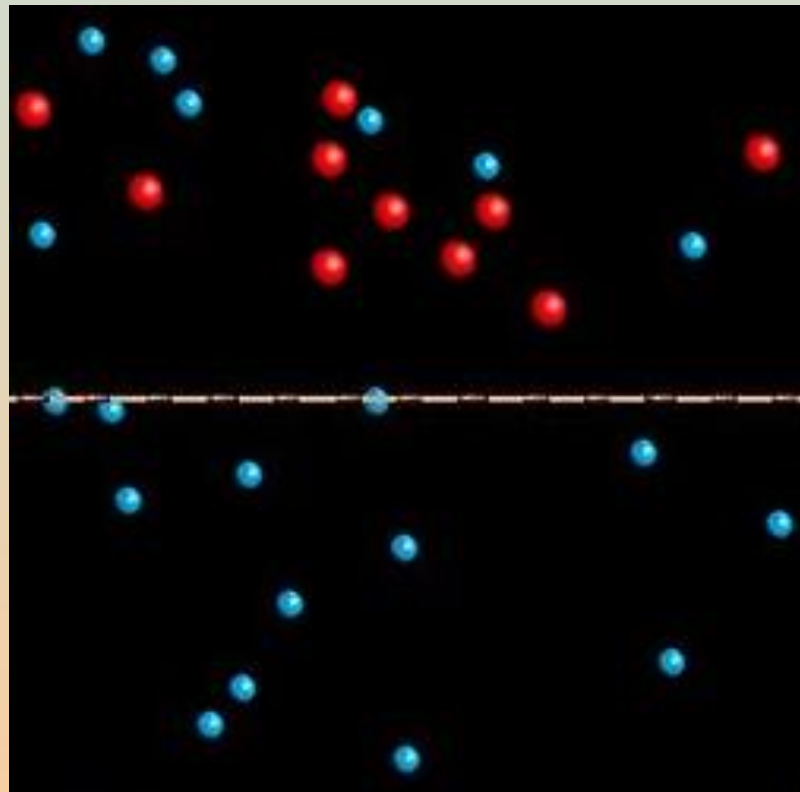
$C_{\text{м}}$ – моляльність розчину;

E та K – ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі

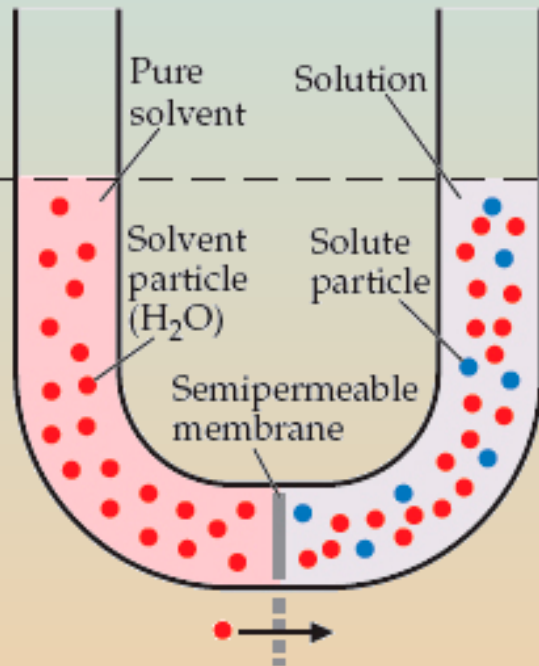
Розчинник	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$E, (^\circ\text{C кг})/\text{моль}$	$T_{\text{з}}, ^\circ\text{C}$	$K, (^\circ\text{C кг})/\text{моль}$
H_2O	100	0,512	0	-1,86
C_6H_6	80,1	2,65	5,5	-4,90
CCl_4	76,8	4,88	-22,8	-29,8

Явище осмотичного тиску

Осмоз – явище селективної дифузії певного виду частинок у розчин крізь напівпроникну перетинку.

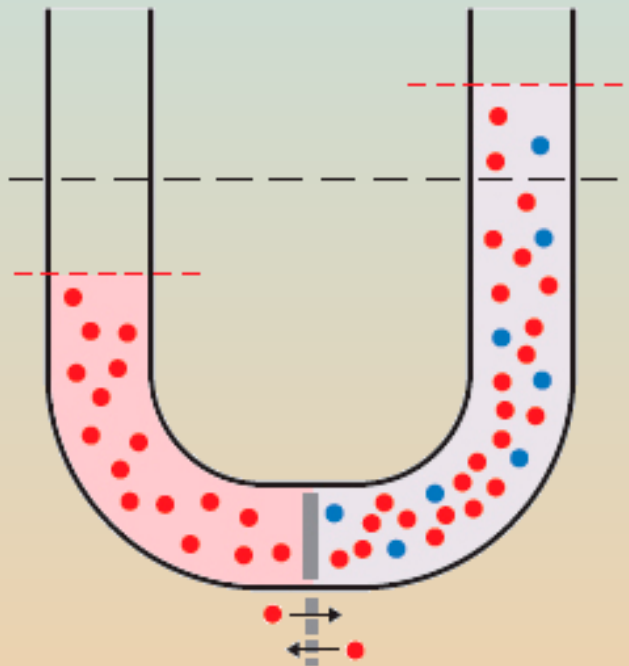


Initially



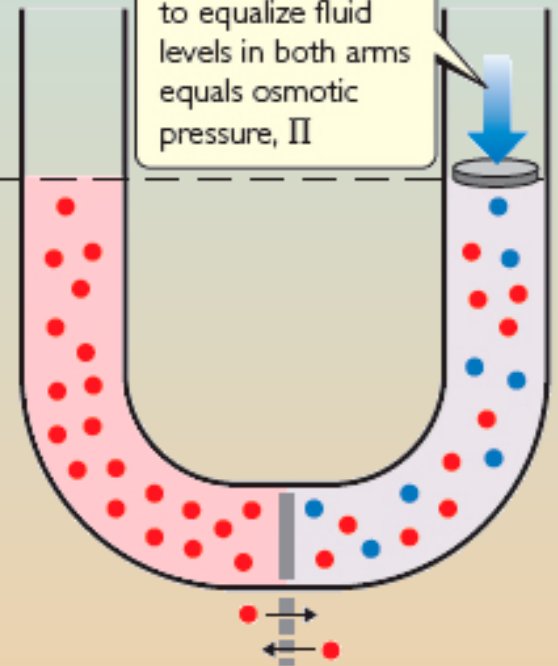
Net movement of H₂O is from pure water side to solution side

At equilibrium



At equilibrium, the flow of H₂O is the same in both directions, so there is no net movement of H₂O

Pressure applied to equalize fluid levels in both arms equals osmotic pressure, Π



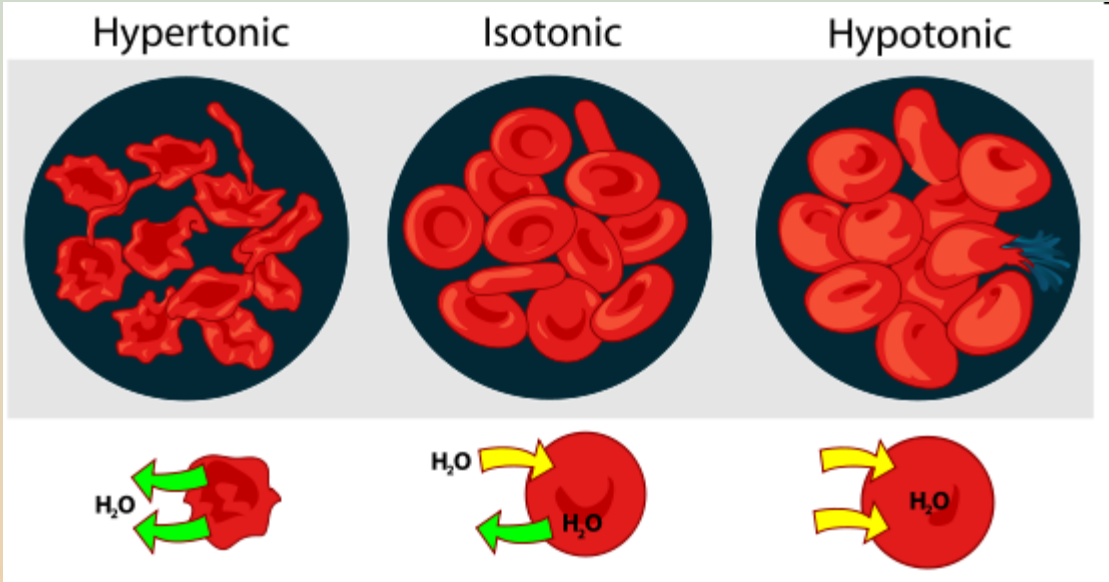
**Закон осмотичного тиску (Пфедфер, Вант-Гофф, 1887):
осмотичний тиск розчину пропорційний молярній
концентрації розчиненої речовини та температурі.**

$$\pi = C_M R T$$



Якоб Хендрик Вант-Гофф
1852-1911

**Осмотичний тиск розчину – тиск,
який створила б розчинена речовина,
якщо б вона при тій же температурі в
стані ідеального газу займала об'єм
розчину.**



$$(p^{\circ}_{\text{B}} - p_{\text{B}}) / p^{\circ}_{\text{B}} = x_{\text{A}}$$

$$\Delta T_{\text{K}} = E C_{\text{m}}, \quad \Delta T_{\text{3}} = K C_{\text{m}}$$

$$\pi = C_{\text{M}} R T$$

Методи визначення молекулярної маси розчиненої речовини

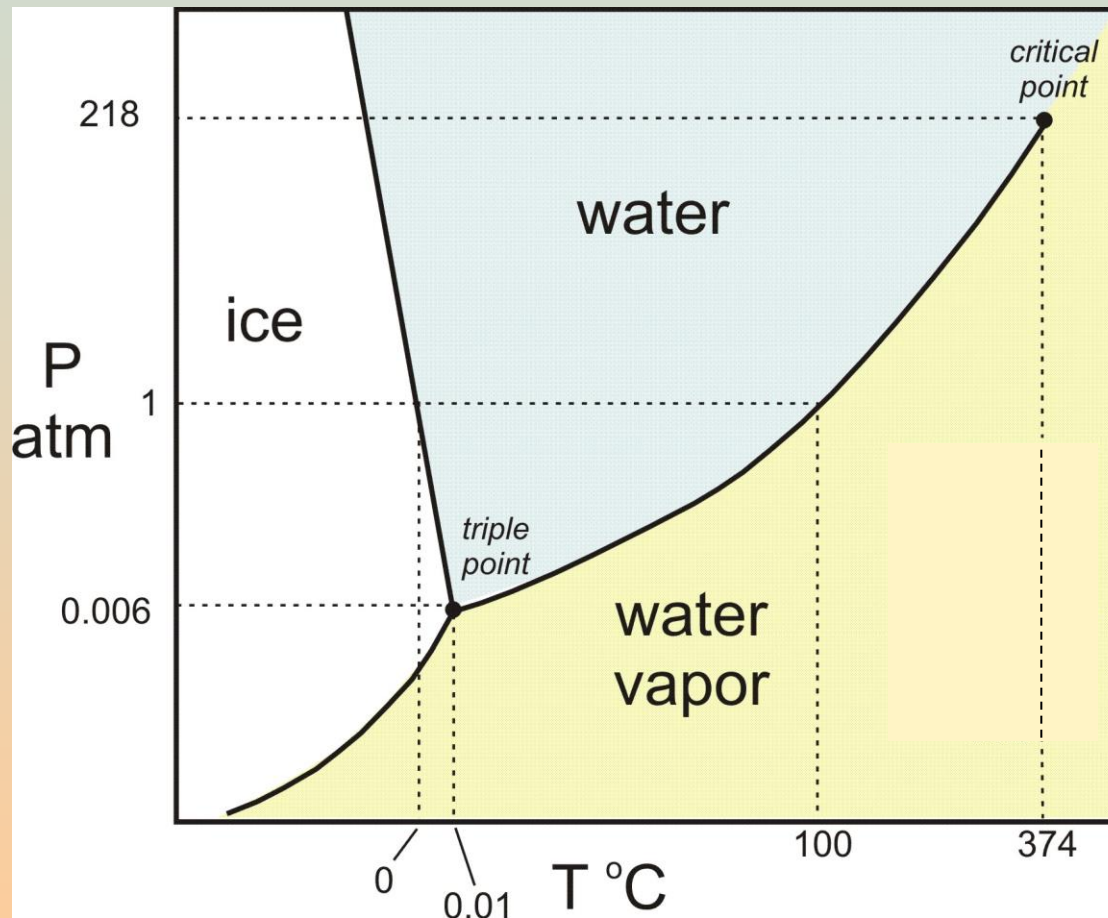
$$M_1 = (E m_1 1000) / (m_2 \Delta T_{\text{K}}),$$

$$M_1 = (K m_1 1000) / (m_2 \Delta T_{\text{3}})$$

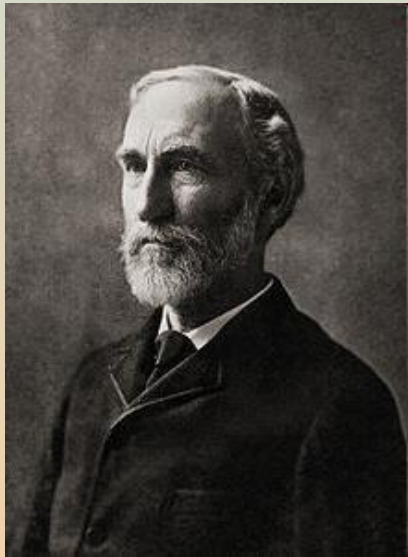
$$M_1 = (m_1 R T) / (\pi V)$$

Фазові рівноваги

Діаграма стану – графічне зображення ліній співіснування фаз у залежності від термодинамічних параметрів.

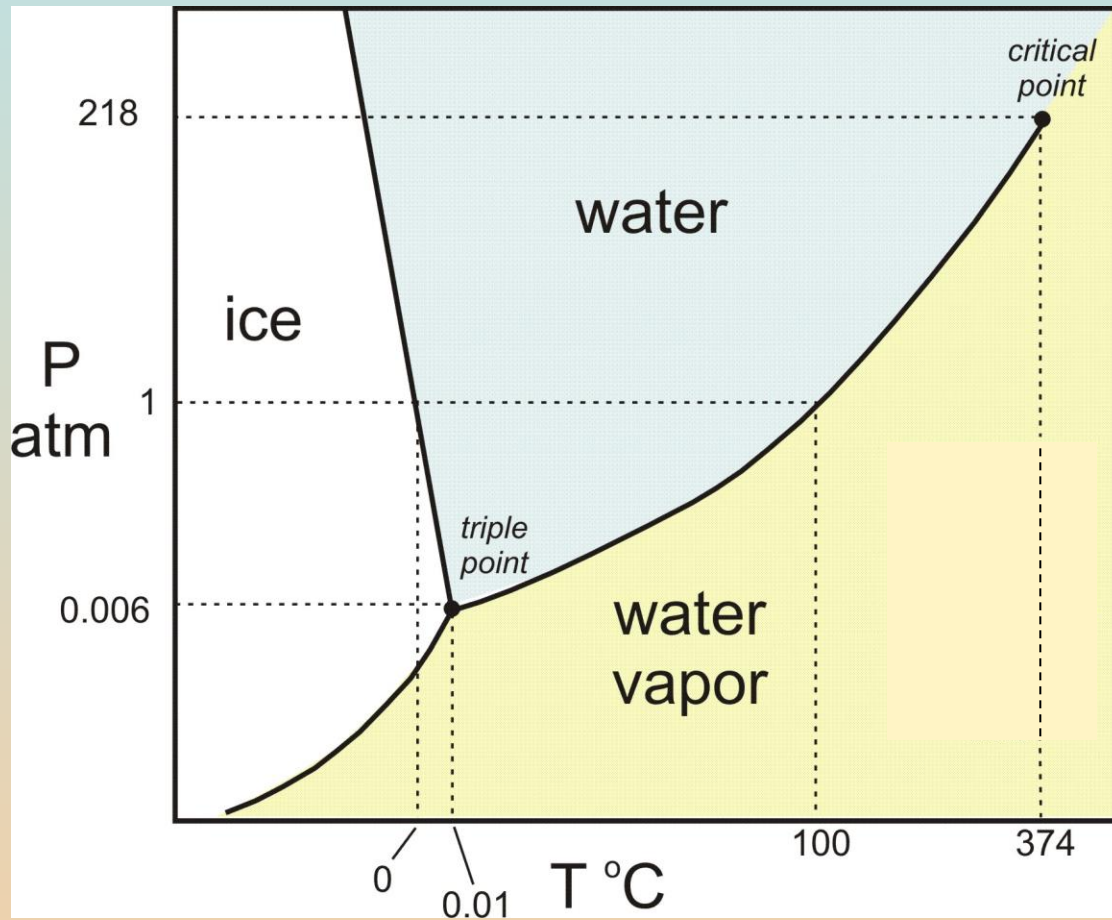


Правило фаз Гіббса (1878): у рівноважній системі кількість фаз, ступенів вільності і незалежних компонентів записують у вигляді співвідношення

$$C = K - \Phi + 2.$$


Джозайя Уїллард Гіббс
1839-1903

Ступені вільності – кількість зовнішніх параметрів рівноваги, які можна довільно змінювати без зміни кількості фаз у системі.



$$C = K - \Phi + 2$$

$$C_1 = 1 - 1 + 2 = 2$$

$$C_2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$C_3 = 1 - 3 + 2 = 0$$

