

Сәтбаев университеті
Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы
Пән: Физикалық және коллоидтық химия

Дәрістің тақырыбы

Ерітіндінің коллигативті қасиеттері

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.



Дәрістің жоспары:

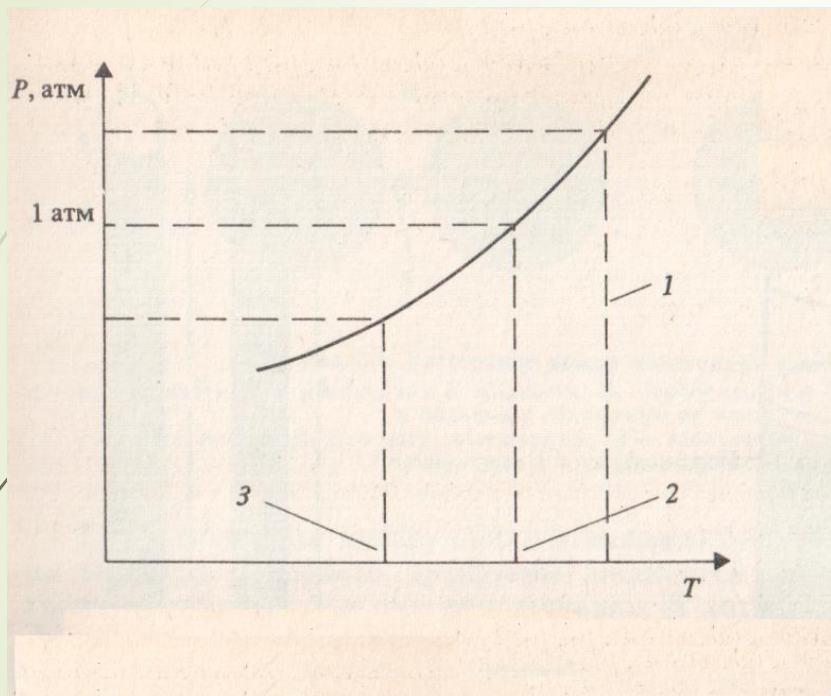
- 1. Идеалдық ерітінділер**
- 2. Рауль заңы**
- 3. Рауль заңының салдарлары**
- 4. Осмос және осмос қысымы.**
- 5. Вант-Гофф теңдеуі**

Идеалдық ерітінділер

Идеалданған ерітінділерді, яғни физика-химиялық қасиеттері бойынша компоненттері өте жақын ерітінділерді қарастырамыз.

Мысалы, оған изотоптардың немесе оптикалық изомерлердің ерітінділері жатады. Мұндай ерітінділерге, сонымен қатар, гомологтық көмірсутектердің қоспасы немесе табиғаты жағынан өте ұқсас заттардың балқымалары (Fe-Ni, FeO-MnO) өте жақын. Мұндай идеалдық ерітінділерді *жетілген ерітінділер* деп те атайды.

Идеалдық ерітінділер. Ерітіндінің буының қысымы. Рауль заңы.



1-сурет. Қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі.

1- сыртқы қысым > 101325 Па

2- сыртқы қысым $= 101325$ Па

3- сыртқы қысым < 101325 Па

Бинарлық ерітіндінің компоненттерін 1, 2 деп белгілесек,
1- компоненттің ерітіндінің үстіндегі буының қысымы - p_1 , ал p_2 - 2-
компоненттің буының қысымы болады.

Идеалдық ерітінділер. Рауль заңы

Төмендегі қатынастарға бағынатын ертінділерді идеалдық деп атайды:

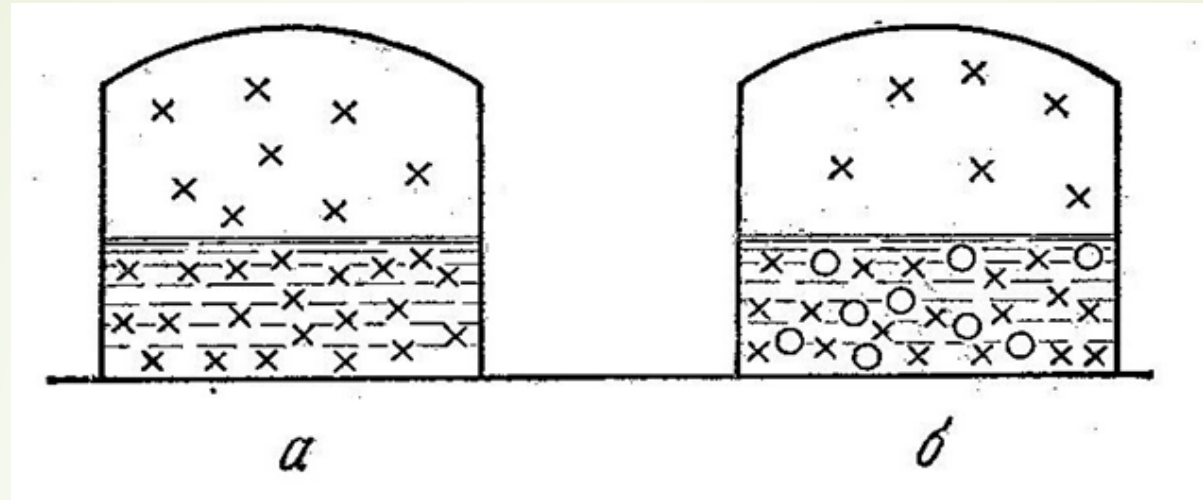
$$p_1 = p_1^0 X_1$$
$$p_2 = p_2^0 X_2$$

мұндағы p_1^0 және p_2^0 – ертіндінің температурасында таза 1- және 2-компоненттерінің буының қысымдары.

Осылайша, идеалдық ертіндінің компонентінің буының парциалдық қысымы оның сұйық фазадағы мольдік үлесіне тура пропорционал , ал пропорционалдық коэффициенті - таза заттың буының қысымы. Бұл қатынасты 1887 жылы француз физигі Рауль эмпирикалық түрде тапқандықтан **Рауль заңы** деп аталады.



Идеалдық ерітінділер. Рауль заңы

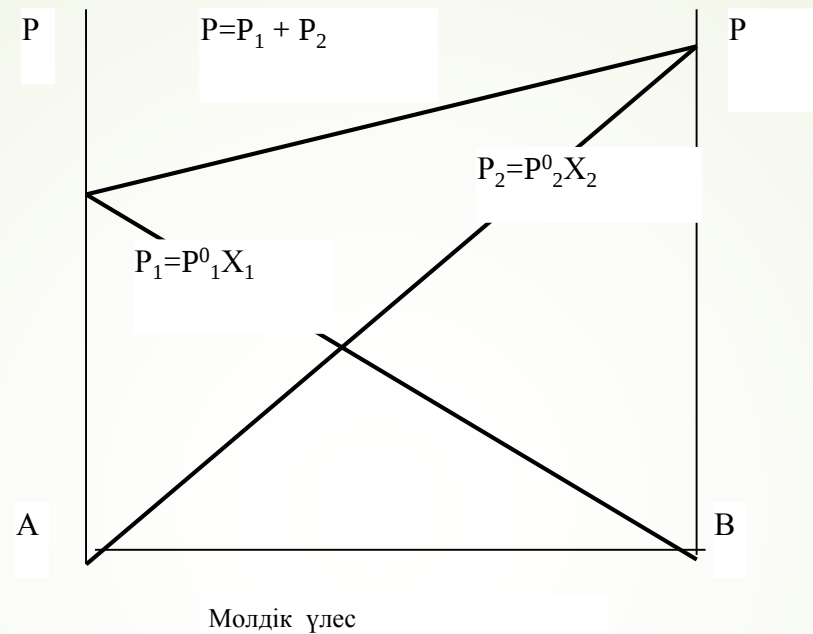


Еріткіштің булану схемасы:

- а- таза еріткіштен (p_1^0); б- ерітіндіден (p_1) булануы.
- Жалпы түрде Рауль заңының өрнегі:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i$$

Идеалдық ерітінділер. Рауль заңы



Идеалдық ерітіндінің парциалдық және қаныққан бу қысымының ерітіндінің құрамына тәуелділігі.

Идеалдық ерітіндінің толық қаныққан бу қысымы:
 $P = P_1 + P_2$ немесе $P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2$

Идеалдық бинарлық ертінділердің буының құрамы

Идеалдық ертінділер үшін компоненттерінің парциалдық қысымын Рауль заңы бойынша теңдеулерді қолданып оңай есептеуге болатындықтан, будағы компоненттердің мольдік үлесі төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$X_1(\text{бу}) = p_1 / (p_1 + p_2) = X_1 p_1^0 / (X_1 p_1^0 + X_2 p_2^0)$$

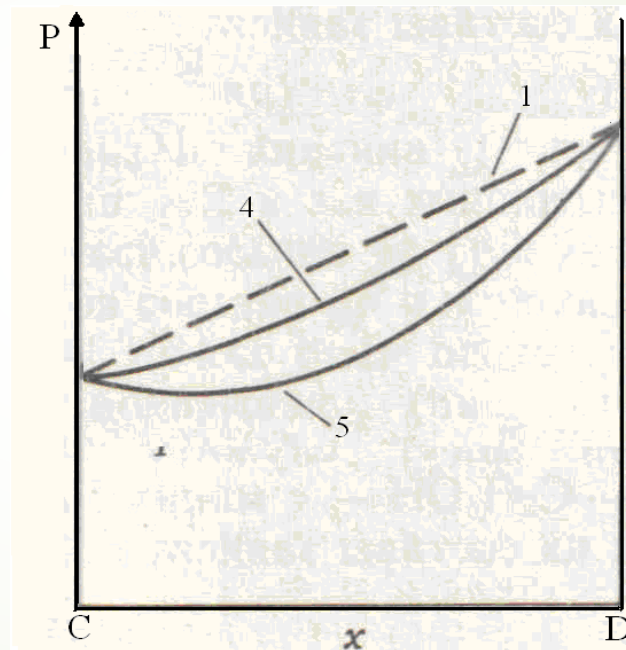
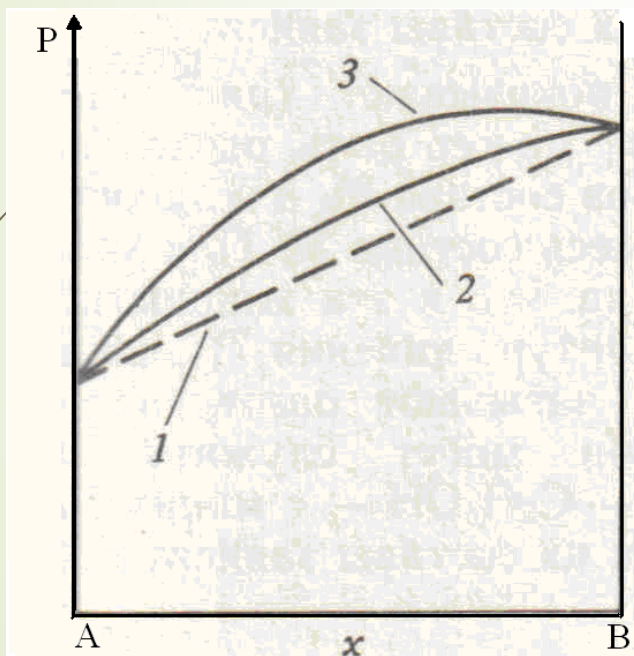
- **Мысал:** 60° С температурада таза бензол мен толуолдың буының қысымы 385 және 139 мм.с.б. Будағы бензол мен толуолдың парциалдық қысымдарын, толуолдың мольдік үлесі 0,60 ерітіндінің үстіндегі толуолдың будағы мольдік үлесін және ерітіндінің буының жалпы қысымын есептеңіз.

Шешуі:

$$\begin{aligned} p(\text{бензол}) &= (0,40)(385) = 154,0 \\ P(\text{толуол}) &= (0,60)(139) = 83,4 \\ P(\text{жалпы}) &= 237,4 \\ X(\text{будағы толуол}) &= 83,4 / 237,4 = 0,351 \end{aligned}$$

Идеалдық емес ерітінділердің буының қысымы

Реалдық ерітінділер идеалдық ерітінділердің заңдылықтарынан ауытқиды. Сондықтан, реалдық ерітінділерді сипаттау үшін $P_i = P_i^0 x_i$ формула бойынша осы заңнан ауытқуларды анықтау қажет. Ауытқудың екі жағдайы кездеседі: **оң және теріс ауытқулар** (4- сурет).



4- сурет. Рауль заңынан ауытқулар: а) оң ауытқу; ә) теріс ауытқу

Сұйылтылған ерітінділер

Сұйытылған ерітінді деп еріткіштің мольдік үлесі бірге ұмтылатын $x_1 \rightarrow 1$, ал еріген заттың мольдік үлесі нөлге ұмтылатын $x_2 \rightarrow 0$ ерітінділерді айтамыз.

Сұйытылған ерітінділерде еріген заттың буының парциалдық қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесіне пропорционал:

$$P_2 = kx_2$$

– Генри заңының өрнегі.

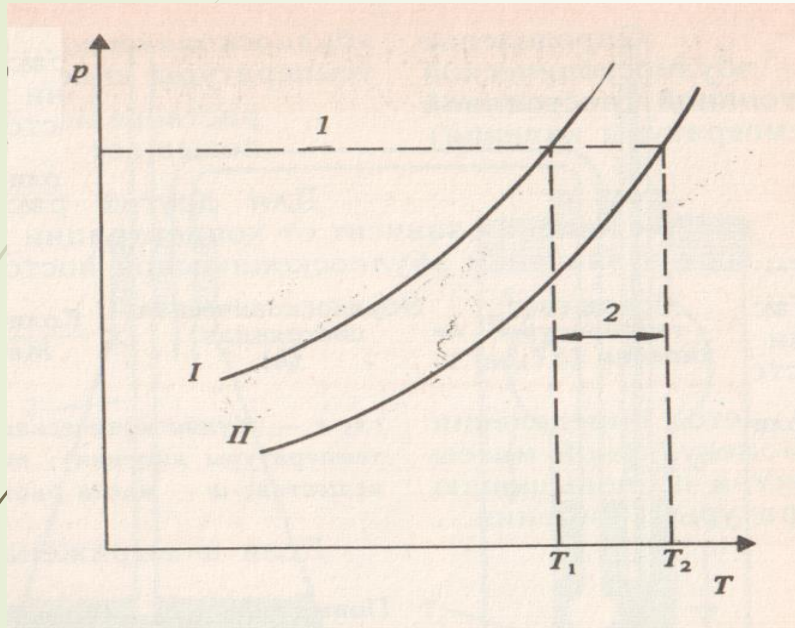
Еріткіш үшін жетілген ерітіндідегі сияқты Рауль заңы орындалады:

$$P_1 = P_1^0 x_1$$

Сүйтіп, шексіз сұйытылған ерітінділерде еріген зат үшін Генри заңы, еріткіш үшін Рауль заңы орындалады.

Сұйылтылған ерітінділердің заңдары.

Ұшқыш емес заттардың үстіндегі бу қысымының төмендеуі.



5-сурет. Таза еріткіштің (I) және осы еріткіштегі ұшпайтын заттың ертіндісінің үстіндегі (II) қаныққан бу қысымының қисықтары:

1 – сыртқы қысым;

2 – қайнау температурасының артуы;

T_1 , T_2 еріткіш пен ертіндінің қайнау температуралары.

Ерітінді үстіндегі еріткіштің қаныққан буының қысымының салыстырмалы төмендеуі ерітіндідегі еріген заттың мольдік үлесіне тең.

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = x_2$$

мұндағы P_0 – таза еріткіштің қаныққан буының қысымы; P_1 – ерітінді үстіндегі еріткіш буының қысымы; x_2 – еріген заттың мольдік үлесі.

Сұйылтылған ерітінділердің заңдары.

Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қайнау температурасының жоғарылауы. Эбулиоскопия.

Рауль заңына сәйкес, еріген зат еріткіштің бу қысымын кемітетіндіктен, еріткіштің қайнау температурасы артады (таза еріткішпен салыстырғанда).

$$\Delta T_{\text{кайн}} = E \cdot c$$

$(\Delta T_{\text{кайн}} = T_2 - T_1)$, мұндағы E -пропорционалдық коэффициенті; c - молярлық концентрация, моль/кг.

Ендеше E дегеніміз еріген заттың концентрациясы $c = 1$ моль/кг болғанда, ерітіндінің қайнау температурасының өсуі. Сондықтан оны берілген еріткіштің қайнау температурасының мольдік артуы немесе **эбулиоскопиялық тұрақтысы** (лат. ebullire-қайнау) деп атайды.

Эбулиоскопия.

1-мысал: 1г динитробензолды 50,0 г бензолға қосқанда бензолдың қайнау температурасы $0,30^{\circ}$ - қа өсті. Динитробензолдың молекулалық массасын анықтаңыз.

Шешуі:

$$\Delta T_{\text{кайнау}} = E \frac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$$

мұндағы E – бензолдың эбулиоскопиялық константасы $= 2,53^{\circ}$, g мен m – еріген зат (динитробензол) пен еріткіштің (бензол) массалары. M – динитробензолдың молекулалық массасы.

$\Delta T = 0,30^{\circ}$: Жоғарыдағы теңдеуден бір белгісіз M - молекулалық массаны есептейміз:

$$M = (E \cdot g \cdot 1000) / \Delta T \cdot m = (2,53 \cdot 1 \cdot 1000) / 0,30 \cdot 50 = 169$$

Жауабы: $M = 169$ г / моль.

Эбулиоскопия

2-мысал: 75 г суда 5 г мочевины ерітілген. Мочевинаның молекулалық массасы 60,06.

Ерітіндінің қайнау температурасын анықтаңыз.

Шешуі:

мұндағы E – судың эбулиоскопиялық константасы = 0,52

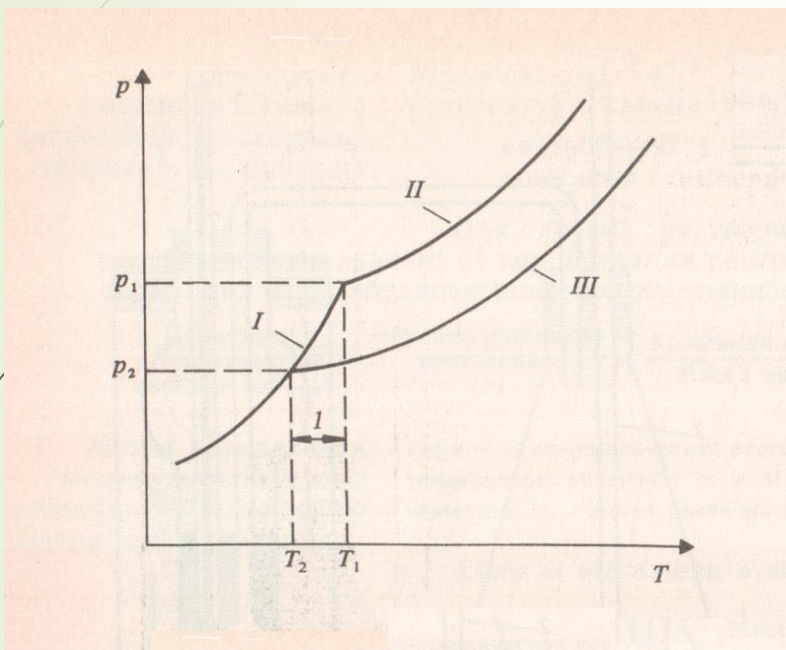
$$\Delta T = (0,52 \cdot 5 \cdot 1000) / 60,06 \cdot 75 = 0,58$$

$\Delta T = 0,58^\circ$; 1 атм. қысымда ерітіндінің қайнау температурасы $100,00 + 0,57 = 100,57^\circ \text{C}$.

Жауабы: $100,57^\circ \text{C}$.

Сұйытылған ерітінділердің заңдары.

Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қату температурасының төмендеуі.
Криоскопия.



6-сурет. Қатты (I) және сұйық (II) күйдегі таза еріткіштің және ертіндінің (III) үстіндегі бу қысымының қисықтары; 1 - қату температурасының төмендеуі.

T_1 - еріткіштің қату температурасы, яғни қатты және сұйық күйдегі таза еріткіштің үстіндегі бу қысымы қисықтарының қиылысу нүктесі; T_2 - ертіндінің қату температурасы.

$$\Delta T_{\text{қату}} = K \cdot v$$

мұндағы: v - моляльдық концентрация, моль/кг; K - пропорционалдық коэффициенті; $v=1$ моль/кг десек, $\Delta T_{\text{қату}} = K$.

Криоскопия

Сондықтан пропорционалдық коэффициентін (K) еріткіштің қату температурасының мольдік төмендеуі немесе *криоскопиялық тұрақтысы* (грек. kryos-суық, аяз, мұз) деп атайды. Ол әр еріткіш үшін тұрақты шама.

Еріген заттың молекулалық массасын $\Delta T_{\text{қату}}$ арқылы анықтауды *криоскопиялық әдіс* деп атайды.



➤ **Мысал:** 100 грамм суда ерітілген 5,12 г X затының молекулалық массасын табу керек, егер ертінді $-0,280^{\circ}\text{C}$ температурада қатса; судың *криоскопиялық тұрақтысы* $K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

➤ Шешуі:

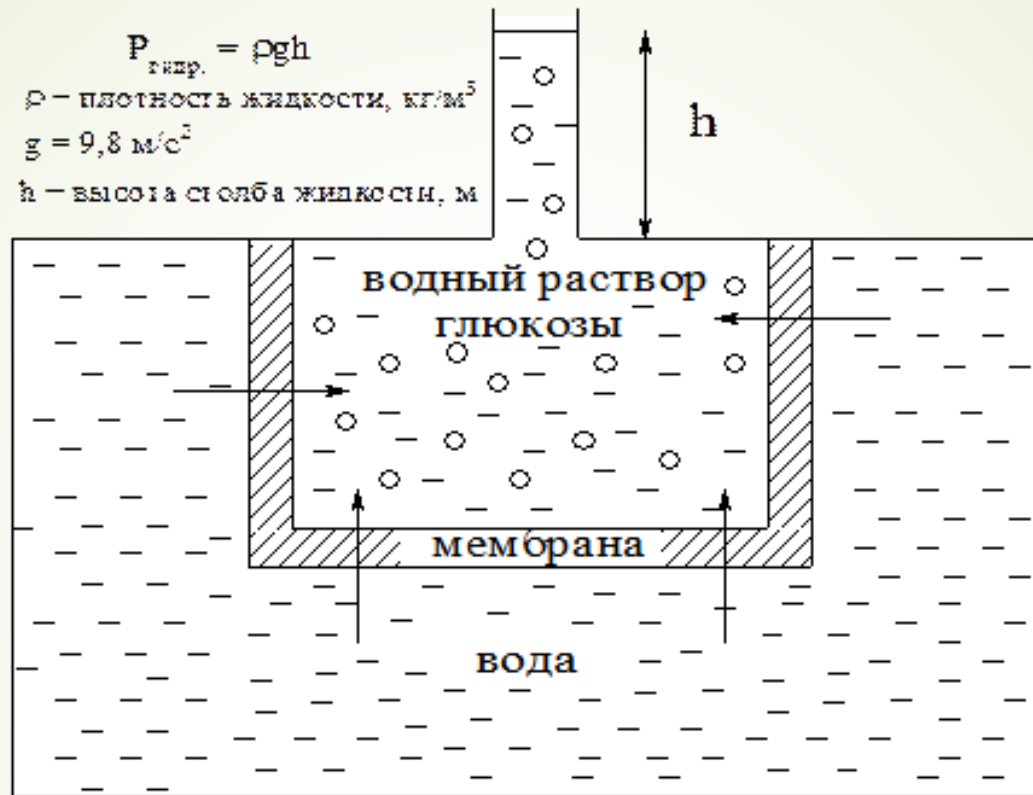
$$\Delta T = K \frac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$$

➤ теңдеуіне берілген мәліметтерді қойып, белгісіз молекулалық массаны табамыз. Мұндағы $\Delta T = 00 - (-0,280) = 0,280$, g – және m – еріген зат пен еріткіштің массалары.

➤ $M = (K \cdot g \cdot 1000) / \Delta T \cdot m = (1,86 \cdot 5,12 \cdot 1000) / 0,280 \cdot 100 = 340$

➤ Жауабы: $M = 340 \text{ г} / \text{моль}$.

Осмос қысымы



Ішкі ыдыстың түбі (2) еріткіш өтетін, бірақ еріген зат өте алмайтын материалдан (мембрана) жасалған болсын. Сыртқы ыдысты (3) сумен толтырайық, ал ішкі ыдысқа (1) сулы ерітінді, мысалы қант ерітіндісін орналастырайық.

Осмос қысымы

Егер ерітінді еріткіштен мембрана арқылы бөлінген болса және ол мембрана арқылы ерітінді өтпейтін, бірақ еріткіш өтетін болса, ол кезде мембрана арқылы еріткіш ерітіндіге көше бастайды. Бұл құбылыс *осмос* деп аталады.

Осмос қысымы- таза еріткіштен жартылай өткізгіш арқылы бөлініп тұрған ерітіндінің қысымын таза еріткішпен тепе- теңдікке жеткізу үшін ерітіндіге берілетін қысым.

Осмос қысымы

Осмос қысымы еріген зат пен еріткіштің табиғатына тәуелді емес, ерітіндінің концентрациясы мен температураға тәуелді болатыны анықталды. Вант–Гофф тапқан эмпирикалық теңдеуге сәйкес:

$$\pi V = nRT$$

мұндағы V - ерітіндінің көлемі,
 c -концентрация (n/ V) моль/ m^3 .

$$\text{немесе } \pi = cRT$$

n - ерітіндідегі еріген заттың моль саны,

Осмос қысымы

МЫСАЛ: 1 дм³ суда 60 г X заты ерітілген. Осы ерітінді 25 °С температурада $4,31 \cdot 10^5$ Па осмос қысымын көрсетеді. Еріген X затының молекулалық массасын анықтайық.

Шешуі: $M_2 = gRT/\pi V$

$\pi = 4,31 \cdot 10^5$ Па; $V = 1,00 \cdot 10^{-3}$ м³; $T = 298$ К; $R = 8,314$ Дж/К·моль;
 $g = 60$ г

$$M_2 = 60 \cdot 8,314 \cdot 298 / (4,31 \cdot 10^5 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}) \quad M = 345 \text{ г/моль}$$

Жауабы: 345 г/моль.