

ФИЗИКОХИМИЯ

ТРЕТА ЛЕКЦИЯ ЗИМЕН СЕМЕСТЪР 2009/2010

РАЗТВОРИ – I част

- РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ
- КОЛИГАТИВНИ СВОЙСТВА

Разтвор: хомогенна система с променлив състав от две или повече вещества. Молекулите или йоните на едното вещество са равномерно разпределени между тези на другото. Компонентът, представен в разтвора в най-голямо количество, се нарича *разтворител*, а останалите компоненти – *разтворени* вещества.

Според агрегатното състояние на разтворителя

- Газообразни
- Течни
- Твърди

Според природата на разтвореното вещество

- Разтвори на електролити
- Разтвори на неелектролити

Водни разтвори на електролити и неелектролити

Вид концентрация	Дефиниция
Моларна - M	Брой молове разтворено вещество в 1 L разтвор
Молална - m	Брой молове разтворено вещество в 1000g разтворител
Молна част - N	Брой молове разтворено вещество спрямо общия брой молове в разтвора

$$M = \frac{\text{брой молове р-рено в - во}}{1L \text{ разтвор}}$$

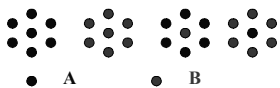
$$m = \frac{\text{брой молове р-рено в - во}}{1000g \text{ разтворител}}$$

$$N_i = \frac{\text{брой молове } i\text{-ти компонент}}{\text{общ брой молове}}$$

2

Според силата на межумолекулните взаимодействия

Идеален разтвор



Свойствата както на разтворителя, така и на разтвореното вещество не се променят от наличието на нови съседи

$$V = V_A + V_B$$

$$T = \text{const}$$

$$F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$$

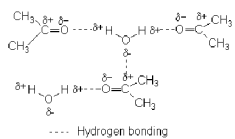


бензен



толуен

Неидеален (реален) разтвор



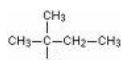
$$F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$$

понижена летливост и на двата компонента

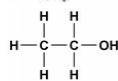
Силите на взаимодействие между еднакви и различни молекули са различни

$$F_{A-A} \neq F_{B-B} \neq F_{A-B} \neq F_{A-A}$$

разтвор на



в



$$F_{A-B} < F_{A-A} > F_{B-B}$$

повишена летливост на двата компонента

Безкрайно разредените разтвори имат отнасяния на идеални.

3

Химичен потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Физичен смисъл: принос на изменението на броя молекул на i-тия компонент за изменението на свободната енергия на Гибс при постоянна стойност на всички останали параметри на системата.

Идеален разтвор $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$

μ_i^0 - стандартен химичен потенциал
(в чисто състояние, $N_i = 1$).

N_i – молна част на i-тия компонент
 n_i – брой молекул i-ти компонент
($i = 1, 2, \dots, k$)

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k}$$

Реален разтвор $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

$$a_N = \gamma_N N$$

$$a_m = \gamma_m m$$

$$a_M = \gamma_M M$$

Активност – величина, еквивалентна на концентрацията за реални разтвори

γ - коефициент на активност

Отчита межумолекулните взаимодействия в реален разтвор в условия на равновесие.

При идеални и безкрайно разредени разтвори $\gamma = 1$.

4

Колигативни свойства

Свойства, които зависят само от природата на разтворителя и концентрацията на частиците на разтвореното вещество, но не зависят от природата на разтвореното вещество.

colligative = свързани

Познаването на едно свойство означава познаване на всички останали.

- Относително понижение на парното налягане над разтвор на нелетливо вещество
- Температурно повишение (повишение на температурата на кипене)
- Температурно понижение (понижение на температурата на замръзване)
- Осмотично налягане

5

Парно налягане на компонентите над развора (Закон на Раул)

Парно налягане: налягане на наситените пари над течността за дадена температура

Идеален разтвор

Условие за равновесие течност - пари

Химичен потенциал на *i*-тия компонент в развора

$$d\mu_i = d\mu_i' \Rightarrow RTd \ln N_i = RTd \ln p_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

$$d \ln N_i = d \ln p_i \quad \int_1^{N_i} d \ln N_i = \int_{p_i^0}^{p_i} d \ln p_i$$

Химичен потенциал на *i*-тия компонент в парите

$$\mu_i' = \mu_i^{0'} + RT \ln p_i$$

$$\ln N_i - \ln 1 = \ln p_i - \ln p_i^0$$

$$\ln N_i = \ln \frac{p_i}{p_i^0} \Rightarrow N_i = \frac{p_i}{p_i^0}$$

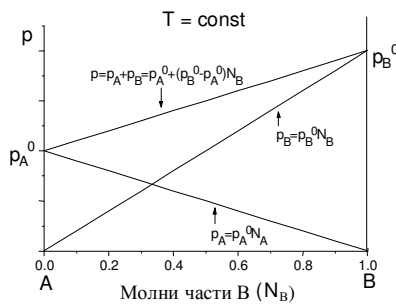
$$p_i = p_i^0 N_i$$

6

Законът на Раул е в сила за всички летливи компоненти в системата

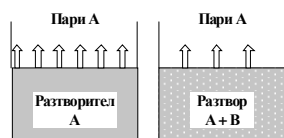
За двукомпонентна система $p_A = p_A^0 N_A$ $p_B = p_B^0 N_B$ $p = p_A + p_B$

Графичен израз на Закона на Раул
Фазова диаграма на идеална двукомпонентна смес



7

➤ Относително понижение на парното налягане над разтвор на нелетливо вещество



$$p = p_A = p_A^0 \quad p = p_A < p_A^0$$

- Чист разтворител: част от молекулите близо до повърхността напускат течността
⇒ равновесие течност пари
- Разтвор на нелетливо вещество: присъствие на молекули разтворено вещество върху повърхността на течността
⇒ понижена способност на молекулите на разтворителя да напускат течността
- Парното налягане над разтвора е по-ниско от това на чистия разтворител

Ако парите имат отнасяния на идеален газ, за парното налягане на разтворителя е в сила Законът на Раул. $p = p_A = p_A^0 N_A$

$$p_A^0 - p_A = p_A^0 - p_A^0 N_A = p_A^0 (1 - N_A) = p_A^0 N_B \iff \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B$$

Относителното понижение на парното налягане над разтвор на нелетливо вещество е равно на молната част на разтвореното вещество. ⁸

Връзка между относителното понижение на парното налягане и молалността на разтвора m

Защо молалност, а не моларност?

Моларност се дефинира за единица обем. Обемът зависи от плътността, а тя от своя страна се променя с промяна на температурата. Молалността зависи само от броя молекул и масата на разтворителя, която не се променя с температурата.

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad n_A = \frac{W_A}{M_A} \quad n_B = \frac{W_B}{M_B} \implies \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B/M_B}{W_A/M_A}$$

За разреден разтвор $n_A \gg n_B$

W_A, W_B - количества на разтвореното вещество В и на разтворителя А (g)
 M_A, M_B - молекулни маси (g/mol)

Във W_A грама разтворител А $\implies n_B = W_B/M_B$ мола разтворено вещество В
 В 1000 грама разтворител А $\implies m$ мола разтворено вещество В (дефиниция)

$$1000 \frac{W_B}{M_B} = m W_A \implies \frac{W_B}{W_A M_B} = \frac{m}{1000} \quad \frac{W_B M_A}{W_A M_B} = \frac{m M_A}{1000} \implies \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B = \frac{m M_A}{1000}$$

При разтворител вода ($M_A=18\text{g/mol}$) $\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = 0.018m$

$M_A/1000 = 0.018$

9

- Температурно повишение
- Температурно понижение

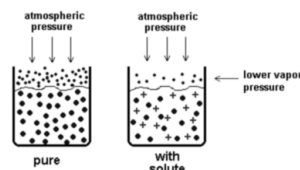
Разтворите на нелетливи вещества кипят при температура по-висока от температурата на кипене на разтворителя и замръзват при температура по-ниска от температурата на замръзване на разтворителя.

Температурно повишение

Разлика между температурата на кипене на разтвора и тази на разтворителя

$$\Delta T_k = T_{k \text{ p-p}} - T_{k \text{ p-тел}}$$

- Една течност кипи, когато нейното парно налягане достигне външното (напр. 1 atm)
- Парното налягане над разтвор на нелетливо в-во е по-ниско от парното налягане над чист разтворител.



- За да се изравни парното налягане над разтвор на нелетливо вещество с външното налягане е необходима по-висока температура (по-голяма кинетична енергия, по-голям брой молекули напускат течната фаза и преминават в газова)

10

Температурно понижениe

Разлика между температурата на кипене на разтворителя и тази на разтвора

$$\Delta T_3 = T_{\text{к р-тел}} - T_{\text{к р-р}}$$

- Течното състояние съществува благодарение на междумолекулни сили на привличане (дисперсионни сили, водородни връзки).
- Една течност замръзва, когато кинетичната енергия на частиците е незначителна в сравнение с потенциалната енергия, обусловена от междумолекулните сили на привличане. Температурата на замръзване е толкова по-висока, колкото по-здрави са силите на привличане.
- Молекулите на разтворителя в чисто състояние си взаимодействат безпрепятствено. Напр. водата - високо организирана структура, поддържана от водородни връзки.
- Разтвореното вещество намалява възможността за междумолекулни взаимодействия.
- По-слаби сили на привличане \Rightarrow по-ниска температура на замръзване.

11

Температури на фазови преходи, изразени чрез зависимостта p/T

Кипене (кондензация): равновесие между течна и газова фаза

Замръзване (топене): равновесие между течна и твърда фаза

Фазови преходи от първи род

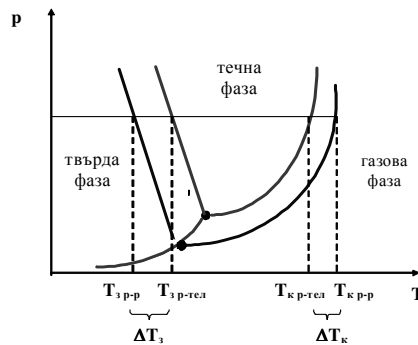
Равновесието се установява при точно определена комбинация от стойности на p и T .

Уравнение на
Клаузиус-Клапейрон

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Δh - моларна топлина на фазовия преход

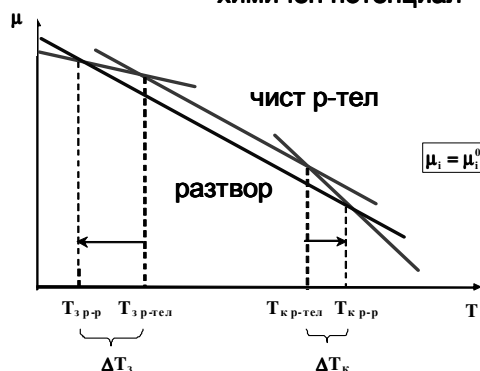
Δv - промяна в моларния обем



— разтвор
— разтворител (вода)

12

Температури на фазови преходи, изразени чрез зависимостта химичен потенциал - температура



Разтвореното вещество предизвиква намаляване на химичния потенциал на разтворителя в течната фаза с $RT \ln N_A$

(N_A – молна част на р-теля)

Химичният потенциал на твърдата и газовата фаза не се променят.

Това е валидно за нелетливи разтворени вещества, които не изкристализират в течната фаза.

Закон за температурното повишение
(Закон на Бекман, Закон за ебулиоскопията)

$$\Delta T_k = K_k m \quad ! \text{ Валидни само за безкрайно разредени разтвори на неелектролити}$$

Закон за температурното понижение
(|| Закон на Раул, Закон за криоскопията)

$$\Delta T_z = K_z m$$

K_k – ебулиоскопска константа

K_z – криоскопска константа

Зависят само от природата на разтворителя

$$\Delta T = \frac{RT_{кр-тел}^2 M_{р-тел}}{1000 \Delta h_k} m = K_k m$$

$$\Delta T = \frac{RT_{зр-тел}^2 M_{р-тел}}{1000 \Delta h_{топ}} m = K_z m$$

R – универсална газова константа, J/mol.K
 $T_{кр-тел}$ – температура на кипене на р-теля, K
 $M_{р-тел}$ – молекулна маса на р-теля, g/mol
 Δh_k – моларна топлина на кипене на р-теля, kJ/mol

$T_{зр-тел}$ – температура на замръзване на р-теля, K
 $\Delta h_{изп}$ – моларна топлина на топене на р-теля, kJ/mol
 m – молалност

Разтворител	$K_k, \text{ }^\circ\text{C.kg/mol}$
Вода	0.52
Етанол	1.2
Етилов алкохол	2.1
Бензен	2.6

Разтворител	$K_z, \text{ }^\circ\text{C.kg/mol}$
Вода	1.86
Бензен	5.12
Циклохексан	20.0
Камфор	40.0

! Разредени разтвори на неелектролити, независимо от тяхната химична природа, в един и същ разтворител, с една и съща молалност, имат еднакви стойности на колигативните свойства

Това позволява пресмятане на едно колигативно свойство (напр. осмотично налягане), ако се познава друго (напр. температурно понижение)

Приложение на зависимостите на колигативните свойства
от молалността на разтвора

Определяне на молекулна маса

Криоскопски метод за определяне на молекулна маса

Изисквания:

1. Да се използват разтворители с голяма стойност на *криоскопската константа*, за да се получи сравнително голямо температурно понижение дори и при много ниска концентрация на разтвореното вещество (изискване за идеални отнасяния на разтвора).

2. Приложим само за разтвори, от които изкрисотализира единствено разтворителят. Ако кристализира смесена твърда фаза, съдържаща и разтворено вещество, законът на Раул не е в сила за парното налягане на разтворителя при температурата на замръзване.

15

Пример: При разтваряне на 0.0182 g неизвестно нелетливо вещество в 2.136 g бензен е наблюдавано понижаване в температурата на замръзване с 0.36°C. Криоскопската константа на бензен е 5.12 °C.kg/mol. Да се определи молекулната маса на разтвореното вещество.

$$\Delta T_3 = K_3 m \Rightarrow m = \Delta T_3 / K_3 = 0.36 / 5.12 = 0.070$$

В 1000 g разтворител – 0.070 мола разтворено вещество
В 2.136 g разтворител – 0.0182/M мола разтворено вещество

брой молове = маса на р-рето в-во/молекулна маса

$$n = W/M$$

$$1000 \times \frac{0.0182}{M} = 0.070 \times 2.135 \Rightarrow M = \frac{1000 \times 0.0182}{0.070 \times 2.135} = 121.78 \text{ g/mol}$$

Определяне на концентрация на разтвор

Пример: Да се пресметне концентрацията на разтвор на декстроза (M = 180 g/mol) в 1000 g вода, ако температурното повишение е 0.284°C.

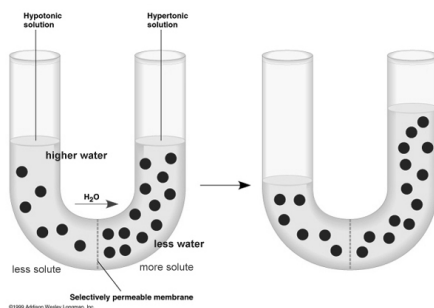
$$\Delta T_k = K_k m \Rightarrow m = \Delta T_k / K_k = 0.284 / 0.52 = 0.546 \text{ mol/1000g}$$
$$n = W/M \Rightarrow W = nM = 0.546 \times 180 = 98.3 \text{ g декстроза/1000g вода}$$

16

➤ Осмотично налягане

Осмоза: Спонтанен процес на преминаване на разтворителя през полупропусклива мембрана от област, в която неговата активност е по-голяма към област с по-малка активност (т. е. от чист разтворител или разреден разтвор към по-концентриран разтвор).

Движеща сила за процеса - увеличаване на ентропията.



Идеална полупропусклива мембрана: пропуска само молекулите на разтворителя и задържа молекулите на разтворените вещества.

17

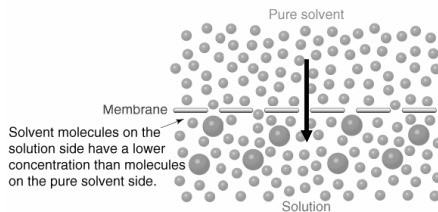
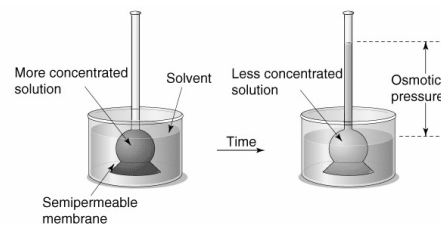
Осмoticно налягане: допълнителното налягане, което трябва да се приложи от външната страна на мембраната, за да се спре по-нататъшното преминаване на разтворителя в разтвора.

Разлика между налягането, което упражнява по-концентриран разтвор върху мембраната и налягането, което упражнява чист разтворител (или по-разреден разтвор)

Осмoticна клетка

В резултат на спонтанно преминаване на разтворителя в разтвора нивото на течността в клетката се повишава до определена височина h .

Процесът продължава дотогава, докато се изравнят наляганията от двете страни на мембраната. Височината на стълба течност определя осмотичното налягане.



3

Термодинамичен извод на израза за осмотично налягане

Условие за равновесие разтвор-разтворител, разделени с идеална полупропусклива мембрана

$$(d\mu_A)_{p-тел} = (d\mu_A)_{разтвор}$$

Изменение на химичния потенциал на разтворителя (чист)

Изменение на химичния потенциал на разтворителя в развора

$$(d\mu_A)_{p-тел} = 0$$

$$(\mu_A)_{p-p} = f(p, T, n_A, n_B)$$

При $T = \text{const}$ и $n_A = \text{const}$ ($n_A \gg n_B$)

$$(\mu_A)_{p-p} = f(p, n_B)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

$$N_A = 1$$

$$\mu_A = \mu_A^0 = \text{const}$$

$$(d\mu_A)_{p-p} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B} dp + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B} = v_A \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} = ?$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln N_A = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$$

$$\mu_A^0 = \text{const}; R = \text{const}; T = \text{const}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} = RT \frac{\partial}{\partial n_B} \left(\ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$$

Математика

$$y = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{u}{v} \quad y \equiv n_B$$

$$\frac{d \ln y}{dx} = \frac{1}{y} \frac{dy}{dx} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{d(u/v)}{dx} = \frac{v(du/dx) - u(dv/dx)}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} = RT \frac{\partial}{\partial n_B} \left(\ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \right) = RT \frac{1}{\frac{n_A}{n_A + n_B}} \frac{0 \cdot (n_A + n_B) - 1 \cdot n_A}{(n_A + n_B)^2}$$

$$y = \frac{u}{v}$$

$$\frac{du}{dx} = \frac{dn_A}{dn_B} = 0$$

$$\frac{dv}{dx} = \frac{d(n_A + n_B)}{dn_B} = 1$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} = RT \frac{n_A + n_B}{n_A} \frac{-n_A}{(n_A + n_B)^2} = -RT \frac{1}{n_A + n_B}$$

$$(d\mu_A)_{p-тел} = (d\mu_A)_{разтвор} \implies (d\mu_A)_{p-p} = v_A dp - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B$$

$$0 = v_A dp - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \implies v_A dp = \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad \text{за безкрайно разреден p-p}$$

$n_B \ll n_A; n_A + n_B \approx \text{const.}$

$$v_A \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{RT}{n_A + n_B} \int_0^{n_B} dn_B \quad v_A (p_2 - p_1) = RT \frac{n_B}{n_A + n_B} = RT N_B$$

$$v_A \pi = RT N_B$$

$p = p_1$ – налягане, което чист p-тел упражнява в/у мембраната (при $n_B = 0$)

$p = p_2$ – налягане, упражнявано от разтвор, съдържащ n_B мола разтворено вещество

$$\pi = p_2 - p_1 \implies \text{осмотично налягане}$$

$$\pi = \frac{RT}{v_A} N_B \quad N_B = \frac{mM_A}{1000} \implies \pi = \frac{RT}{v_A} N_B = \frac{RTM_A}{1000v_A} m$$

Колигативно свойство, зависещо само от природата на разтворителя и концентрацията на разтвореното в-во

$$n_A v_A \pi = RT n_A N_B = RT \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \approx RT n_B \quad n_A v_A = V \implies \pi V = n_B RT$$

Аналог на уравнението на идеалния газ $pV = nRT$

И осмотичното разреждане на разтворите, и разреждането на газовете при разширението им, са резултат от хаотичното движение на молекулите.

И при двата процеса – стремеж към най-вероятно, равномерно разпределение на молекулите, свързано с увеличаване на ентропията на системата.

$$\pi = \frac{n_B}{V} RT = MRT \quad M - \text{моларност}$$

За разреден воден разтвор с приближение

$$\pi = mRT$$

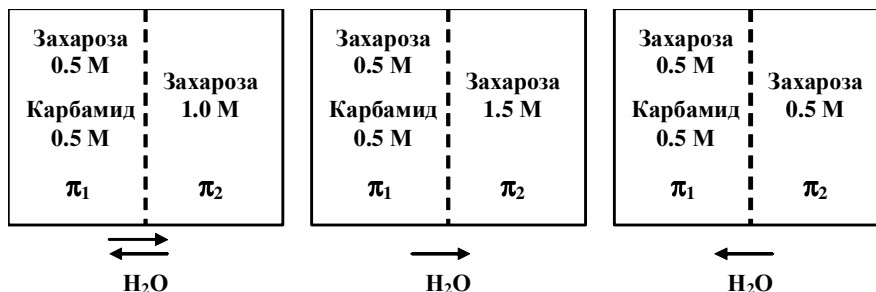
1000g вода = 1L вода
1L вода \approx 1L разтвор

21

Осмотично налягане и тоничност

Идеална полупропусклива мембрана: пропуска само молекулите на разтворителя и задържа молекулите на разтворените вещества.

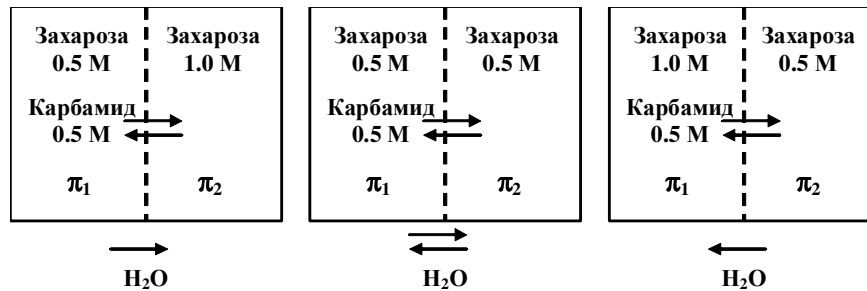
Осмотично налягане – определя се от невъзможността на молекулите на всички разтворени вещества да преминават през мембраната.



- $\pi_1 = \pi_2$ - двата разтвора са **ИЗООСМОТИЧНИ**,
- $\pi_1 < \pi_2$ - разтвор 1 е **ХИПООСМОТИЧЕН** спрямо разтвор 2;
- $\pi_1 > \pi_2$ - разтвор 1 е **ХИПЕРОСМОТИЧЕН** спрямо разтвор 2.

22

Селективно пропускливи мембрани : пропускат молекулите на разтворителя и на някои разтворени вещества. Наблюдаваното осмотично налягане е само част от общото осмотично налягане на разтвора. То се определя от концентрацията на разтворените вещества, които не могат да преминат през мембраната. Тази част от общото налягане се нарича **тоничност**.

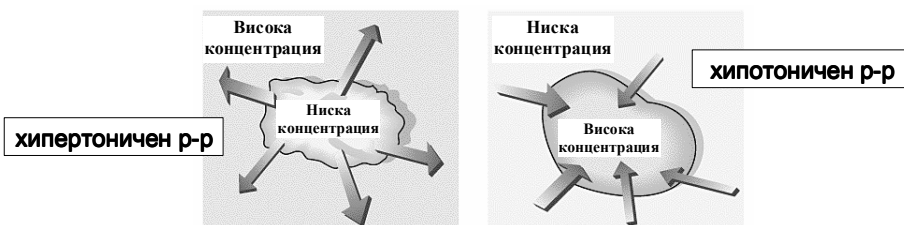


- $\pi_1 < \pi_2$ - разтвор 1 е **хипотоничен** спрямо разтвор 2;
- $\pi_1 = \pi_2$ - двата разтвора са **изотонични**;
- $\pi_1 > \pi_2$ - разтвор 1 е **хипертоничен** спрямо разтвор 2.

23

Осмотични явления в клетката

Осмотичните явления играят важна роля в транспорта на малки молекули през клетъчните мембрани. Ако жива клетка се постави в разтвор с по-високо осмотично налягане (**хипертоничен**), се наблюдава **плазмолиза** на клетката – преминаване на вода от нея към външния разтвор. Клетката се свива. Обратно, ако клетката се постави в чист разтворител (**хипотоничен**), започва навлизане на вода в клетката и клетъчната стена може да се разкъса.



Осмозата е един от основните начини, по които се осъществява пасивният транспорт на малки молекули като водните през мембраните. Определящият фактор е **клетъчното осмотично налягане**. То се обуславя главно от концентрацията на биологични макромолекули. В осмотичното равновесие участват и електрически заредени частици – катиони и аниони.²⁴