
Физ. Химия растворов.
Растворы неэлектролитов.
Закон Вант-Гоффа и Рауля.
Растворы электролитов.
Теория электронной диссоциации.
Реакция ионного обмена.

Понятие раствора

- Истинный (молекулярный) раствор – однофазная гомогенная система, образованная не менее чем двумя компонентами, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств
- Истинные растворы устойчивы и не разделяются при сколь угодно долгом стоянии



Жидкие растворы



Движущая сила образования растворов (1)

- Энтروпийный и энтальпийный факторы
- При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается ($\Delta S < 0$)
- При растворении кристаллов в жидкости энтропия возрастает ($\Delta S > 0$)
- Чем сильнее взаимодействие растворённого вещества и растворителя, тем больше роль энтальпийного фактора в образовании раствора

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крист.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

> 0 < 0

- Знак изменения энтальпии растворения определяется знаком суммы всех тепловых эффектов процессов, сопровождающих растворение, из которых основной вклад вносят
 - разрушение кристаллической решётки на свободные ионы

$$\Delta H_{\text{крист.реш.}} > 0$$

- и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

Движущая сила образования растворов (2)

- Независимо от знака энтальпии при растворении всегда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

т.е. переход вещества в раствор сопровождается значительным возрастанием энтропии вследствие стремления системы к разупорядочению

- Для жидких растворов процесс идёт самопроизвольно ($\Delta G < 0$) до установления динамического равновесия между твёрдой и жидкой фазами

Растворимость

- Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока химический потенциал чистого компонента μ_i^o превышает химический потенциал данного компонента в растворе μ_i
- При $\mu_i^o = \mu_i$ в системе устанавливается равновесие :
чистый компонент \leftrightarrow растворённый компонент
- При этих условиях больше вещества раствориться не может
- Раствор, в котором при данных условиях вещество больше не может растворяться, называется **насыщенным**
- **Концентрация растворённого вещества в насыщенном растворе называется растворимостью**
- В справочниках – масса растворённого вещества в 100г (1000г) растворителя
- Растворимость зависит от:
 - природы растворённого вещества и растворителя
 - взаимодействия частиц растворённого вещества между собой и с молекулами растворителя
 - внешних условий (температуры и давления)



Способы выражения концентрации растворов

- ▣ *Концентрация* – величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в многокомпонентной системе
- ▣ Массовая доля растворённого вещества
- ▣ Мольная доля растворённого вещества
- ▣ Объёмная доля растворённого вещества
- ▣ Моляльность
- ▣ Молярность
- ▣ Молярная концентрация эквивалентность (нормальность)
- ▣ Титр

Закон Рауля

- Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора над раствором p_i прямо пропорционально мольной доле этого компонента x_i в растворе

$$p_i = p_i^o x_i$$

p_i^o - давление насыщенного пара над чистым компонентом

- Для бинарного раствора:

давление насыщенного пара растворителя $p_{р-ля}$ над раствором равно его давлению над чистым растворителем $p_{р-ля}^o$, умноженному на мольную долю растворителя в растворе x_1 :

$$p_{р-ля} = p_{р-ля}^o \cdot x_1$$

- Отсюда следует, что $p_{р-ля} < p_{р-ля}^o$, так как $x_1 < 1$

- Уменьшение давления насыщенного пара над раствором может быть объяснено уменьшением поверхности испарения при добавлении растворяемого вещества (на поверхности оказывается меньше способных испаряться молекул растворителя, ведь часть места занимает растворённое вещество)

▶ 8 Идеальные растворы подчиняются закону Рауля по всем компонентам

Закон Рауля для бинарного раствора

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$\frac{p_{\text{р-ля}}^{\circ} - p_{\text{р-ля}}}{p_{\text{р-ля}}^{\circ}} = 1 - x_1 = x_2$$

- *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества*
- Общее давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений:
$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ} \cdot x_1 + p_2^{\circ} \cdot x_2 = p_1^{\circ} \cdot x_1 + p_2^{\circ} \cdot (1 - x_1) = p_2^{\circ} + (p_1^{\circ} - p_2^{\circ}) \cdot x_1$$

Давление пара линейно зависит от состава

Закон Вант -Гоффа.

Закон Вант-Гоффа. В 1886 г. Вант-Гофф показал, что для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от температуры и концентрации выражается уравнением (закон Вант-Гоффа)

$$p_{\text{осм}} = CRT, \quad (\text{VI.6})$$

где C — молярная концентрация раствора неэлектролита, моль/л.

Правило Вант-Гоффа

- При повышении температуры на каждые 10 скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза. Эту величину называют температурным коэффициентом реакции, обозначается γ –гамма. Для каждой реакции числом от 2 до 4.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Растворы электролитов и неэлектролитов.

ВЕЩЕСТВА	
ЭЛЕКТРОЛИТЫ	НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ
<i>Электролиты – это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток</i>	<i>Неэлектролиты – это вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток</i>
<i>Вещества с ионной химической связью или ковалентной сильнополярной химической связью – кислоты, соли, основания</i>	<i>Вещества с ковалентной неполярной химической связью или ковалентной слабополярной химической связью</i>
<i>В растворах и расплавах образуются ионы</i>	<i>В растворах и расплавах не образуются ионы</i>

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

- Электролиты, как сильные, так и слабые и даже очень сильно разбавленные не подчиняются закону Рауля и [принципу Вант-Гоффа](#). Имея способность к электропроводности, значения давления пара растворителя и температуры плавления растворов электролитов будут более низкими, а температуры кипения более высокими по сравнению с аналогичными значениями чистого растворителя. В 1887 г С. Аррениус, изучая эти отклонения, пришел к созданию теории электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация предполагает, что молекулы электролита в растворе распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, которые названы соответственно катионами и анионами.

Теория выдвигает следующие постулаты:

В растворах электролиты распадаются на ионы, т.е. диссоциируют.

Чем более разбавлен раствор электролита, тем больше его степень диссоциации.

Диссоциация — явление обратимое и равновесное.

Молекулы растворителя бесконечно слабо взаимодействуют (т.е. растворы близки к идеальным).

Степень диссоциации α , показывает какое число молекул n распалось на ионы, по сравнению с общим числом растворенных молекул N :

$$\alpha = n/N$$

С точки зрения степени диссоциации, по силе электролиты делятся на сильные ($\alpha > 0,7$), средней силы ($0,3 > \alpha > 0,7$), слабые ($\alpha < 0,3$).

Более точно процесс диссоциации электролита

характеризует **константа диссоциации**, не зависящая от концентрации раствора. Если представить процесс диссоциации электролита в общем виде:



$$K = [A^-]^a \cdot [B^+]^b / [A_a B_b]$$

Для **слабых электролитов** концентрация каждого иона равна произведению α на общую концентрацию электролита C таким образом, выражение для константы диссоциации можно преобразовать:

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Для **разбавленных растворов** $(1 - \alpha) = 1$, тогда

$$K = \alpha^2 C$$

Отсюда нетрудно найти **степень диссоциации**

$$\alpha = (K/C)^{1/2}$$

Реакции ионного обмена

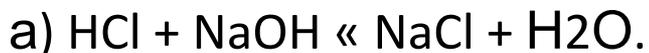
Реакции ионного обмена - это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

Правила составления ионных уравнений реакций

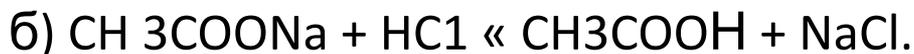
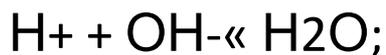
1. Простые вещества, газы, оксиды, нерастворимые соединения не диссоциируют (в ионных уравнениях их записывают в молекулярном виде).
2. Малорастворимые вещества в левой части уравнения записывают в виде ионов, а в правой части – в молекулярном виде (т. е. считают нерастворимыми).
3. Общая сумма зарядов ионов в левой части уравнения должна быть равна общей сумме зарядов ионов в правой части.
4. Реакции ионного обмена идут до конца, если образуется: а) осадок; б) газ; в) малодиссоциирующее вещество.

Далее приведем примеры реакций, протекающих практически необратимо:

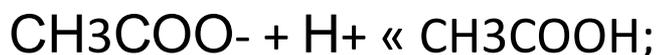
1) образование малодиссоциирующих соединений:



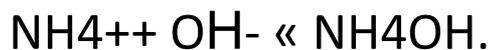
Сущность процесса нейтрализации сильной кислоты сильным основанием выражается общим ионно-молекулярным уравнением:



Ионно-молекулярное уравнение:

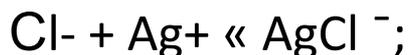


Ионно-молекулярное уравнение:



Таким образом, сильные кислоты (основания) вытесняют слабые кислоты (основания) из растворов их солей;

2) образование малорастворимых веществ:



3) образование газообразных веществ:



Спасибо за внимание!!!