

---

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  $\mu_i^o$  превышает химический потенциал данного компонента в растворе  $\mu_i$
- 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
- ▣ Молярная 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  $\gamma$  –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  $\alpha$** , 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  $\alpha$  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.

---

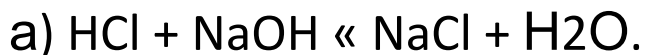
## Правила составления ионных уравнений реакций

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.

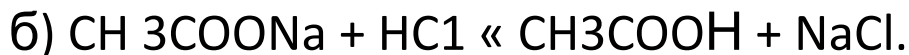
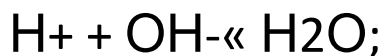
Далее приведем примеры реакций, протекающих практически необратимо:



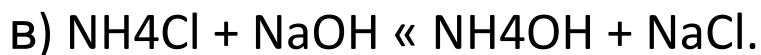
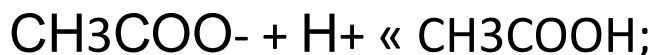
1) образование малодиссоциирующих соединений:



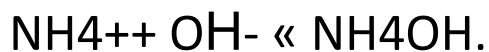
Сущность процесса нейтрализации сильной кислоты сильным основанием выражается общим ионно-молекулярным уравнением:



Ионно-молекулярное уравнение:

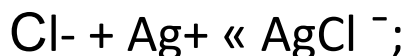


Ионно-молекулярное уравнение:



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

2) образование малорастворимых веществ:



3) образование газообразных веществ:



---

**Спасибо за внимание!!!**

