

Растворы

1

План лекции

- 1. Основные понятия и характеристики
- 2. Физико-химическая теория растворов
- 3. Влияние природы вещества на растворимость
- 4. Механизм и кинетика р-рения
- 5. Термодинамика растворения веществ
- 6. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов и их законы
- 7. Растворы электролитов
- 8. Гидролиз

2

Классификация растворов

- по агрегатному состоянию
- по электрической проводимости
- по типу растворителя
- по отношению к равновесию растворимое вещество - раствор
- по концентрации
- по дисперсности компонентов

3

• Типы растворов по дисперсности

- **Истинные растворы** - _____
размеры частиц (1нм), - это т/д устойчивые однофазные многокомпонентные системы
- **Коллоидные растворы** - размеры частиц _____, существуют, если частицы обладают _____. Для них характерно рассеяние света (эффект Тиндаля).

4

Растворимость

- это—концентрация _____ раствора, т.е. раствора, находящегося _____ с растворённым веществом
- измеряют числом моль растворенного вещества в одном литре растворителя

$$S_i = \quad \text{[моль/л]}$$

- Коэффициент растворимости (α) – масса растворённого компонента _____

5

Способы выражения концентрации растворов

6

Массовые концентрации

1) Массовая доля (ω) -
отношение массы
_____ к _____ массе
_____:

$$\omega = \quad [\%]$$

7

2) Мольная доля (N) -
отношение числа моль
_____ в-ва к _____
числу моль _____,
образующих раствор:

$$N_i =$$

8

3) Моляльность (C_m) -
отношение числа моль

вещества к _____
растворителя:

$$C_m = \quad \text{[моль/кг]}$$

9

Объемные концентрации

1) Молярная концентрация
вещества (C) - отношение
числа моль _____
вещества к _____
раствора

$$C = \quad \text{[моль/л]}$$

10

2) Молярная концентрация эквивалентов в-ва

($C_{э}$, нормальность N) -

количество (моль)

эквивалентов _____ в-

ва в _____

$$C_{э} = \frac{\text{моль}}{\text{л}}; [\text{МОЛЬ/Л}]$$

11

3) Титр (T) - _____ (г)

растворенного вещества

в _____

$$T = \frac{\text{г}}{\text{мл}} [\text{Г/МЛ}]$$

12

Химическая теория растворов

- Физико-химическая теория растворов разработана

_____ и др.

- **Основное положение теории:** между компонентами р-ров образуются _____ определенного состава -

13

- **Сольваты (гидраты)** часто являются комплексами, в которых осуществляется

_____ взаимодействие

- Например, в водных р-рах образуются _____ :

- _____

- _____

- _____

14

Влияние природы вещества на растворимость

- Растворение - это физическое перемешивание и химическое взаимодействие, что проявляется в **изменении** _____ раствора и _____ **эффекте**

15

Механизм растворения

твердого вещества в жидкости состоит в том, что молекулы растворителя образуют с _____ молекулами (атомами, ионами) **химические** связи, при этом _____ твердого вещества связи _____ и _____

15

- Если тип межмолекулярных связей в компонентах р-ра и между ними _____, то возможны _____ соотношения между компонентами р-ра

**«Подобное растворяется
в подобном»**

16

• Примеры:

- бесконечная растворимость спирта в воде (_____ связи)
- орг. в-в в орг-ких жидкостях (_____ _____ силы)
- ограниченная раств-сть солей (_____ связь) в воде (_____ связь)

17

- Раств-сть полярных в-в опр-ся природой раств-ля. Большое значение имеет его диэл-кая проницаемость (ϵ) : чем она _____, тем _____ диссоциация на ионы, т.к.

$$E_{св} \approx \frac{q_+ \cdot q_-}{\epsilon \cdot d}$$

- По этой причине многие соли _____ растворяются в воде ($\epsilon = 80$), чем в спирте ($\epsilon = 25$)

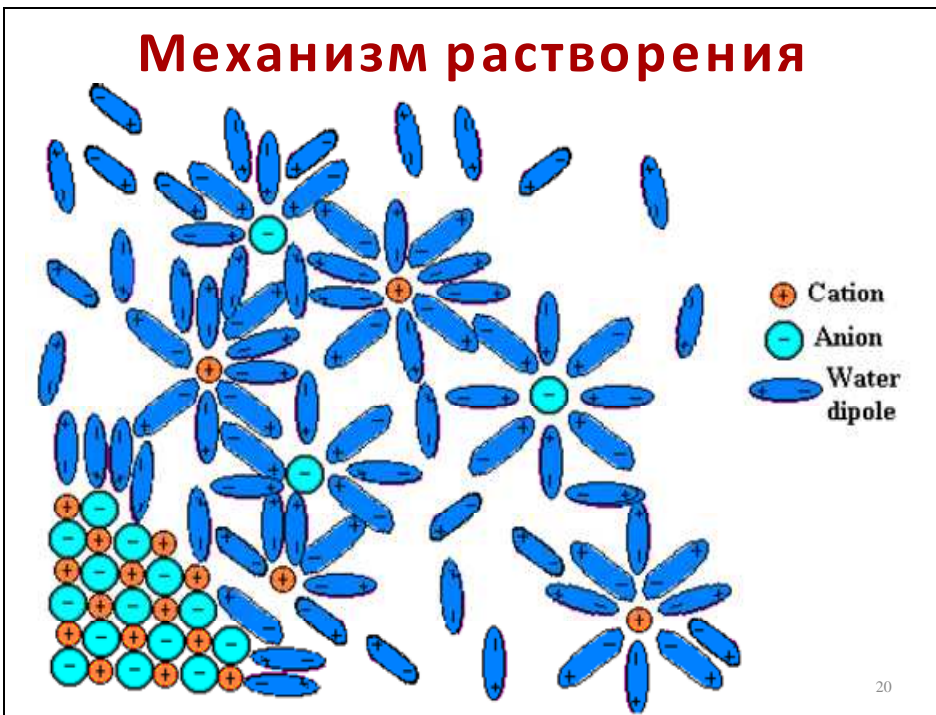
18

Механизм растворения

твердого вещества в **жидкости** состоит в том, что молекулы растворителя **образуют** с поверхностными молекулами (атомами, ионами) химические связи, при этом **ослабляются** связи этих молекул **внутри** твердого вещества

19

Механизм растворения



- В итоге образовавшийся комплекс _____ в раствор
 - Этот процесс _____ - с увеличением концентрации вещества _____ обратного процесса (_____) становится все больше и _____
- _____

Кинетика растворения

- Диффузия растворяемого вещества в растворитель явл-ся _____ стадией процесса растворения

$$\frac{dn}{dt} \cdot V = \frac{dc}{dt} =$$

- K_D - коэффициент _____ частиц растворяемого вещества в жидкости,
- S - _____ твердого в-ва
- n - число растворенных частиц

22

Термодинамика растворения

Растворение – совокупность физич. и химич. явлений:

- разрушение хим. связей с _____ энергии (ΔH_1 __ 0, ΔS __ 0)
- хим. взаимодействие (образование новых связей): (ΔH_2 __ 0, ΔS __ 0)
- самопроизвольное перемещение, диффузия (ΔH_3 __ 0, ΔS __ 0)

18.09.2008

23

ТМД-условие растворения

$\Delta G < 0$ – раств-е _____

$\Delta G = 0$ – истинное _____

(_____ раствор)

$\Delta G > 0$ – _____ р-р

Для растворения твёрдого:

Тв.+ Ж. = Р-р (____), К = ____

$\Delta G =$ _____ ; $\Delta G =$ _____

$\Delta G^\circ =$ _____

$S_{нас} =$ _____

16.09.2008

Растворимость газов

- в жидкостях и тв. телах **растворение** идет без разрушения крист. решетки
- теплота растворения определяется теплотой **гидратации**, которая всегда $\Delta H __ 0$ (при нагревании растворимость _____)
- уменьшается объем газа при его поглощении ($\Delta V < 0$), что соответствует $\Delta S __ 0$
- это приводит к уменьшению растворимости с _____ температуры

28

Для газа

$\Gamma.(P) + \text{Ж.} = P\text{-р} (\quad), K = \underline{\quad}$

$\Delta G = \underline{\quad}; \Delta G = \underline{\quad}$

$\Delta G = 0; \Delta G^\circ = \underline{\quad}$

$C/P = \underline{\quad}$

16.09.2008

Законы Генри

1. Растворимость газа в жидкостях (и в твердых веществах) при постоянной температуре

$\underline{\quad}$ его давлению:

$$S = \underline{\quad}$$

2. Для смеси газов: их растворимости $\underline{\quad}$ парциальным давлениям

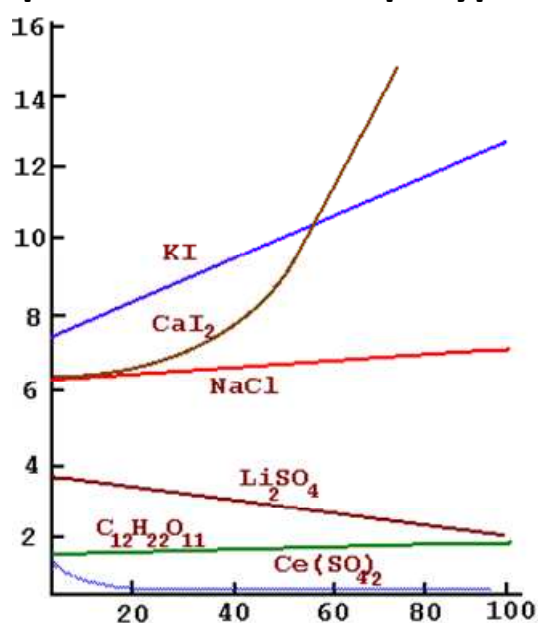
$$S_i = \underline{\quad}$$

18.09.2008

30

Растворимость некоторых веществ при различных температурах

S



31 T

Влияние различных факторов на растворимость

Растворитель	Растворен. вещество	$\Delta H_{\text{растворения}}$	$\Delta S_{\text{растворения}}$	Растворимость
Полярн. Жидк.	Ионный кристалл	либо >0 , либо <0	>0	Зависит от температуры
Полярн. Жидк.	Полярная жидкость	<0	>0	Всегда растворимы
Неполярн. жидк.	Неполярная жидкость	≈ 0	>0	Обычно растворимы
Полярн. Жидк.	Полярный газ	<0	<0	Растворимы при низких тем-рах
Полярн. Жидк.	Неполяр. газ	>0	>0	Мало-растворимы

32

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

- Р-ры неэлектролитов по свойствам приближаются к _____, поведение которых подобно поведению смеси _____
- Их свойства _____ концентрациям компонентов, они _____ (обусловлены коллективом частиц), поэтому их называют _____ **св-вами**

33

- Между молекулами проявляются _____ межмолекулярные силы
 $(\Delta H \approx 0 \text{ и } \Delta V \approx 0)$
- Процесс растворения идет за счет _____ энтропии
 $(\Delta G = -T\Delta S \text{ } _ 0)$

34

Коллигативные свойства растворов

- **давление пара** растворителя над раствором
- **температура** кипения
- **температура** замерзания
- **осмотическое** давление

35

I-й закон Рауля

Условие:

- Растворенное вещество - **нелетучее**

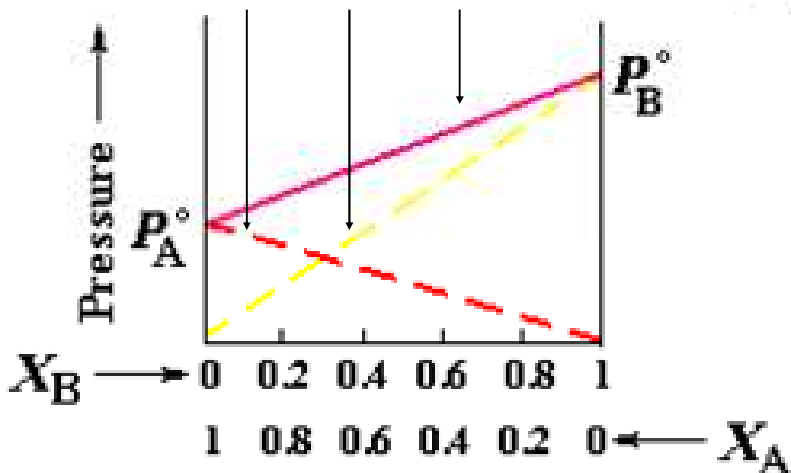
Обозначения:

- P_1 – **давление** пара растворителя над раствором
- P_1^0 – **давление** пара над чистым растворителем
- N_1 и N_2 – **мольные доли** растворителя и растворённого вещества

36

Давление пара идеального раствора при различных C (оба летучие)

$$P_A^{\circ} + P_B^{\circ} = P_P$$



37

Если одно из веществ нелетучее, то
 Для чистого растворителя:

$$N_1 = _ ; \quad P_1 = _ = K$$

$$\text{Для р-ра:} \quad P_1 = _ = _$$

$$\text{т. к. } N_1 = 1 - N_2, \text{ то } P_1 = _$$

$$P_1 - P_1^0 = _$$

$$\Delta P = _$$

- *Понижение давления насыщ. пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворённого в-ва*

38

II-й закон Рауля

- Повышение температуры **кипения** и понижение температуры **замерзания** ρ -ров пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_k = \underline{\hspace{2cm}}$$

E - эбулиоскопическая константа;

C_m - моляльная концентрация, моль/кг

$$\Delta T_z = \underline{\hspace{2cm}}$$

K - криоскопическая константа

39

Закон Вант-Гоффа

- **Осмоз** - явление односторонней диффузии через **полупроницаемую** перегородку
- **Осмотическое давление** равно тому давлению, которое имело бы растворенное вещество, будучи в газообразном состоянии в объеме раствора

$$P_2 = \frac{m_2}{M_2 V_2} RT \rightarrow P_{осм} =$$

40

Определение M_2 по свойствам p-ра

Т.к. коллигативные свойства растворов связаны с концентрациями, а концентрации — с M_2 , то, измеряя свойства, можно по ним определить M_2 :

- $M_2 = m_2 P_1 M_1 / m_1 \text{ ______ } =$
 - $= E m_2 1000 / m_1 \text{ ______ } =$
 - $= K m_2 1000 / m_1 \text{ ______ } =$
 - $= m_2 RT / V \text{ ______ }$
- При этом M_2 определяется _____, т.к. растворы **не полностью** _____

41

Растворы электролитов

Это растворы, обладающие

_____ и
претерпевающие _____

_____ при пропускании тока

Теория электролитической диссоциации (ТЭД)

С. Аррениус 1887 г.

42

Основные положения ТЭД:

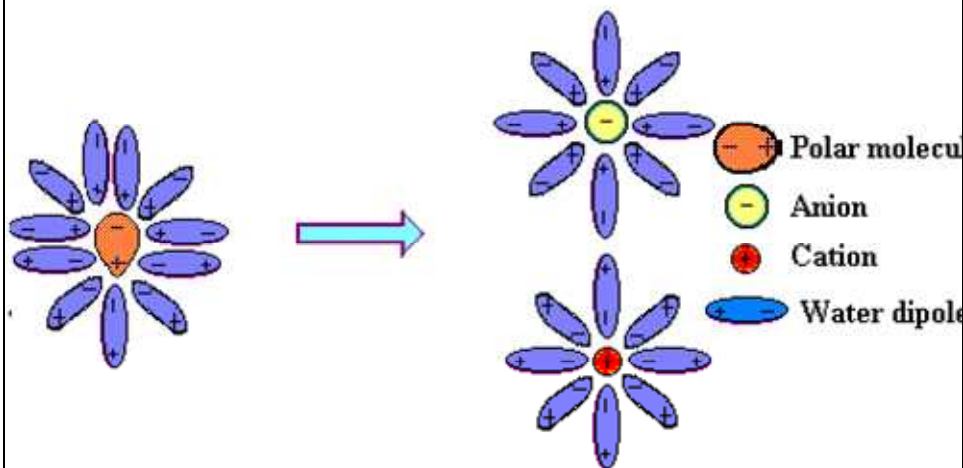
- Растворяясь, вещество _____ на ионы
- Ионы в растворе гидратируются (_____)
- Свойства сильно разбавленных р-ров электролитов приближаются к _____ – зависят от числа частиц, образующихся в растворе

43

- Концентрированные р-ры отклоняются от свойств _____ р-ров из-за сильного взаимодействия **противоионов**, которые образуют _____, что уменьшает их количество

44

Диссоциация молекулы электролита на ионы



45

Характеристики растворов электролитов

- **Степень диссоциации** электролитов (α) - отношение числа _____ на ионы молекул к общему числу _____; зависит от концентрации раствора [ед. изм. – доля от 1 или %]

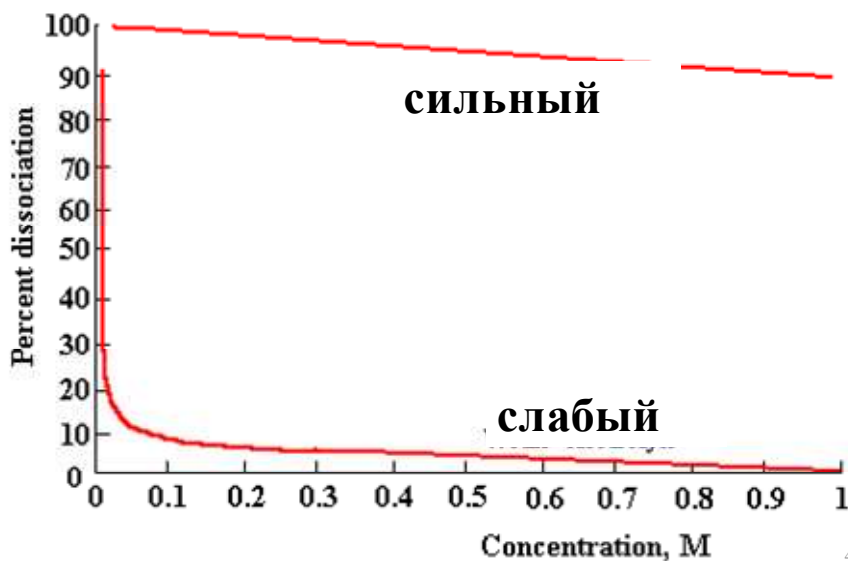
- $$\alpha =$$

λ_{∞} - электропроводность при ∞ разбавлении

- Электролиты делят на _____ ($\alpha < 0,03$), _____ ($0,03 < \alpha < 0,3$), _____ ($\alpha > 0,3$)

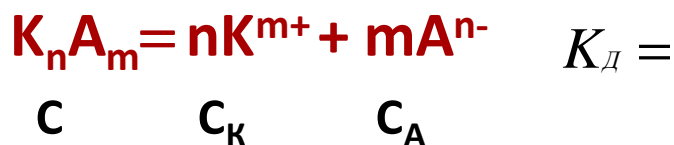
46

Зависимость α от конц –и р-ра для слабого и сильного электролитов



Константа диссоциации

Это константа _____ электролитической диссоциации



слабые электролиты - $K_D < 10^{-2}$

сильные электролиты - $K_D > 10^{-2}$

$$K_D = \frac{C_K^n \cdot C_A^m}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{(n \cdot \alpha \cdot C)^n \cdot (m \cdot \alpha \cdot C)^m}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{n^n m^m (\alpha \cdot C)^{m+n}}{(1-\alpha) \cdot C}$$

Закон разбавления Оствальда

Для слабых электролитов $(1-\alpha) \approx 1$ и
однозарядных ионов ($n = m = 1$)

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \approx \alpha^2 \cdot C \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_D}{C}}$$

49

Закон разбавления Оствальда
для слабых электролитов при
любой валентности ионов



$$K_D = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}$$

$$\alpha \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_D}{n^n \cdot m^m \cdot C^{(m+n+1)}}}$$

50

Изотонический коэффициент (i)

- - отношение **общего** числа частиц в р-ре к числу **растворённых** молекул
- В р-рах электролитов реально существующее число частиц $>$ числа растворённых (исходных) молекул
- Поэтому вводится поправочный коэффициент (i), учитывающий изменение числа частиц:

$$i = \frac{n_{\text{реал}}}{n_{\text{исх}}}$$

51

$$\Delta P = iP_1^0 \cdot N_2;$$

$$\Delta T_K = i \cdot E \cdot C_m;$$

$$\Delta T_3 = i \cdot K \cdot C_m;$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M RT.$$

52

Связь кажущейся степени диссоциации и изотонического коэффициента



$$i = \frac{(n+m) \cdot C\alpha + (1-\alpha) \cdot C}{C} \quad \alpha = \frac{i - 1}{k - 1}$$

- $k = n + m$
- $\alpha _ 1$, т.к. образуются _____, из гидратированных противоионов

53

Обменные реакции в растворах электролитов

Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований идет _____:



$$K_1 : K_2 : K_3 \sim 10^5 \quad \alpha_1 _ \alpha_2 _ \alpha_3$$

55

- Растворимые средние соли (Na_2CO_3 , NaCl , K_2SO_4 и др.) - обычно сильные электролиты и диссоциируют в воде _____
- Кислые соли диссоциируют на катион металла и _____:



- Основные соли - на _____ и анион:



56

Правило Бертолле

Равновесие в ионных реакциях смещено в сторону образования _____ соединений, _____ и _____



$$K_p = \frac{[\text{K}_1\text{A}_2] \cdot [\text{K}_2\text{A}_1]}{[\text{K}_1\text{A}_1][\text{K}_2\text{A}_2]}$$



$$K_{11} = \frac{[\text{K}_1^+] \cdot [\text{A}_1^-]}{[\text{K}_1\text{A}_1]} \rightarrow [\text{K}_1\text{A}_1] = \frac{[\text{K}_1^+] \cdot [\text{A}_1^-]}{K_{11}}$$

57

Правило Бертолле

$$K_p = \frac{K_{11} \cdot K_{22}}{K_{12} \cdot K_{21}}$$

а) $K_p > 1$; $K_{11} \cdot K_{22} > K_{12} \cdot K_{21}$ _____

б) $K_p < 1$; $K_{11} \cdot K_{22} < K_{12} \cdot K_{21}$ _____

в) $K_p \rightarrow \infty$ **реакция** _____

58

Ионное произведение воды

- Вода - слабый электролит

$H_2O =$ _____

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16}$$

$$K_d \cdot [H_2O] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 =$$

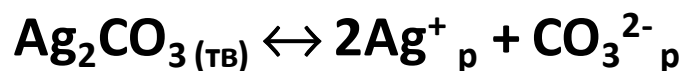
$$= [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_w$$

K_w _____ от концентраций ионов

59

Произведение растворимости

Для трудно растворимых соединений



$$K \cdot [\text{Ag}_2\text{CO}_3] = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$$

$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$ - произведение растворимости – это _____

62

Увеличение или уменьшение одной из концентраций ионов приведет к изменению другой, так что ПР _____.

ПР связано с растворимостью: для электролита, имеющего катион и анион с ν_+ зарядами:

$$\text{ПР} = \text{---} \text{ или } S =$$

63

ПР для электролитов с любыми зарядами

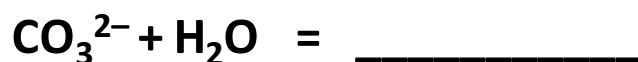
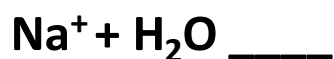


$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}}$$

64

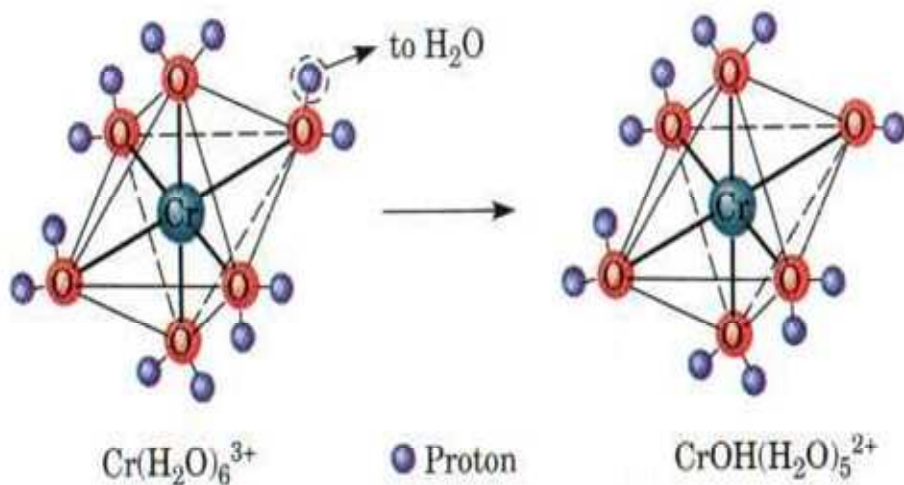
Гидролиз солей

- Гидролиз (сольволиз) - _____ воды ионами соли
- Гидролиз предворяется _____ солей на ионы, с последующей _____ этих ионов (гидратацию обычно не указывают в уравнениях г - за)



65

Гидролиз солей



Закономерности гидролиза

При гидролизе (сольволизе) идет _____ ковалентной полярной связи в молекуле растворителя и _____ новой связи с ионом соли

Гидролиз тем легче, чем _ степень ионности связи в растворителе и _ между атомом растворителя (_или _) и ионом соли

- **Сильному гидролизу подвергаются:**
 - катионы с _____ поляризующей способностью (Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+})
 - анионы с высокой _____
(CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.)
- **Не гидролизуются:**
 - _____ поляризующие катионы I и II группы ПС (Na^+ , Ca^{2+} и др.)
 - слабо _____ анионы (NaF , NO_3^- , SO_4^{2-} , MnO_4^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

68

- Сильно поляризующие катионы образуют _____ основания
- сильно поляризуемые анионы образуют _____ кислоты
- **Закономерности гидролиза р-ров солей:**
 - гидролизуются катионы _____ оснований и анионы _____ кислот;
 - $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} =$ _____
 - $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} =$ _____
 - не гидролизуются анионы _____ кислот и катионы _____ оснований

69

Количественные характеристики гидролиза

- **h** - степень гидролиза (доля гидролизированных частиц)

$$h = \frac{[OH^-]}{[A^-]}$$

- **K_h** - константа гидролиза

- **Пример:** $A^- + H_2O = HA + OH^-$

$$K_h^{ан} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_B}{K_{Д,К}};$$

- **Гидролиз соли по катиону:**

$$K_h^{кат} = \frac{K_B}{K_{Д,О}}$$

- **Гидролиз соли по катиону и аниону:**

$$K_h = \frac{K_B}{K_{Д,К} \cdot K_{Д,О}}$$