

Свойства растворов и гетерогенных систем

- ***Растворы*** – это однородные смеси молекул, атомов или ионов веществ, между которыми имеется физическое, а нередко и химическое взаимодействие.
- Простые составные части, смешением которых образуются растворы любого возможного состава называют ***компонентами раствора***.
- ***Растворителем*** обычно называют компонент, находящийся в избытке по сравнению с другими компонентами, либо это жидкий компонент, если остальные компоненты – газы или твердые вещества. Растворитель обычно называют первым компонентом, а растворенное вещество – вторым, третьим и т.д.

Способы выражения концентрации растворов.

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя.

● **Массовая доля компонента (ω_i)** - это отношение массы данного компонента к массе раствора, которая в процентах определяется соотношением:

$$\omega = m_{\text{в}} / m_{\text{р-р}}$$

$$\omega\% = m_{\text{в}} \cdot 100\% / m_{\text{р-р}}$$

● **Мольность (C_i)** определяется числом моль вещества в единице объема раствора. В системе СИ она выражается в моль/м³.

● **Молярная концентрация или молярность (C_M)** равна числу моль растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

$$C_M = \frac{n_{\text{в}}}{V_{\text{р-р}}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} V_{\text{р-р}}}$$

Эквивалентная концентрация или **нормальность** (C_N) равна числу моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

$$C_N = \frac{n_B}{fV_{\text{р-р}}} = \frac{m_B}{fM_B V_{\text{р-р}}}$$

Фактор эквивалентности f – число, показывающее, какая доля реальной или условной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в данной реакции.

Моляльная концентрация или **моляльность** (C_m) равна числу моль растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{n_B}{m_{\text{р-ль}}} = \frac{m_B}{M_B m_{\text{р-ль}}}$$

***Мольной долей* (x_i) компонента называется число молей компонента, приходящихся на один моль раствора. Мольная доля i -го компонента равна отношению числа молей i -го компонента к сумме чисел молей всех компонентов в растворе.**

Растворимость

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называется *растворимостью*.

Мерой растворимости вещества при данных условиях служит *концентрация его насыщенного раствора*.

По растворимости твердые вещества условно делят на

- легкорастворимые,**
- труднорастворимые (или малорастворимые)**
- практически нерастворимые.**

Растворимость большинства твердых веществ с понижением температуры уменьшается и часть вещества выделяется в кристаллическом виде.

Выделение вещества при охлаждении горячего насыщенного раствора называется

кристаллизацией. Если охлаждение насыщенного раствора производить медленно, исключая попадание в него кристаллов растворенного вещества, то кристаллизация может не произойти. Такие растворы называются ***пересыщенными.***

Коллигативные свойства растворов

Для объяснения поведения растворов обычно пользуются идеализированной моделью. Образование раствора рассматривается как процесс простого «физического» смешения компонентов, не сопровождающийся тепловым эффектом и изменениями. Такой раствор называется **идеальным.**

Рассмотрим состояние жидкости при некоторой температуре в изолированной системе. Система пар - жидкость находится в равновесии: скорость испарения равна скорости конденсации. Движущиеся молекулы пара ударяются о стенку сосуда и оказывают на неё давление, которое называется **давлением пара.**

Максимальное давление пара, которое может развить жидкость при данной температуре, называется **давлением насыщенного пара.**

Закон Рауля

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$(P^0 - P) / P^0 = X,$$

где X — мольная доля растворенного вещества

p^0 - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем,
 p - над раствором.

$(P^0 - P) / P^0$ будет называться **относительным понижением давления пара над раствором**.
Разность $(p^0 - p) = \Delta p$ называется **абсолютным понижением давления пара**.

Исследуя замерзание и кипение растворов, Рауль установил:

1) повышение температуры кипения раствора пропорционально количеству молей растворенного вещества при условии, что количество молей растворителя постоянно:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_m$$

где E — эбулиоскопическая константа;
 C_m — моляльная концентрация растворенного вещества.

2) понижение температуры замерзания раствора пропорционально числу молей растворенного вещества при постоянном количестве растворителя:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m$$

где K — криоскопическая константа.

Коллигативные свойства (от лат. colligatus_собирать). - некоторые физические свойства разбавленных растворов (давление паров над раствором, температуры кипения и замерзания), зависящие от концентрации и не зависящие от природы растворенных веществ в растворе.

Осмос

Явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану, сквозь которую могут просачиваться малые молекулы, но не способны проходить большие молекулы из разбавленного раствора в раствор более высокой концентрации, называется **осмосом**.

Давление, которое необходимо создать с той стороны мембраны, где находится раствор, чтобы приостановить осмос, называется **осмотическим давлением**.

Закон Вант-Гоффа

Осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем при той же температуре:

$$\Pi = CRT \quad \text{ур. Вант-Гоффа}$$

где Π — осмотическое давление раствора, Па;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

C — концентрация.

Для определения осмотического давления растворов электролитов, Вант-Гофф предложил

изотонический коэффициент (i), который указывает эффективное число ионных или молекулярных частиц, образующихся из одного моля растворенного вещества.

Уравнение для расчета осмотического давления растворов принимает вид

$$\pi = iCRT$$

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют **ИЗОТОНИЧЕСКИМИ**.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является **ГИПЕРТОНИЧЕСКИМ** по отношению ко второму, а второй - **ГИПОТОНИЧЕСКИМ** по отношению к первому.

Теория растворов электролитов

Электролиты – вещества, проводящие электрический ток в растворе или в расплаве.

Поведение электролитов объяснила теория электролитической диссоциации, разработанная в 1887 году шведским ученым **С. Аррениусом**.

Состояние в растворе сильных электролитов было объяснено теорией **Дебая и Хюккеля** (1923 г).

Согласно Аррениусу:

- при растворении в воде молекулы электролита распадаются на ионы, т. е. диссоциируют по обратимой реакции;
- атомы или группы атомов, которые несут электрический заряд, называются ионами (Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- и т. д.);
- вещества, которые растворяются в воде с образованием растворов, проводящих электрический ток, называются электролитами.

Процесс распада веществ на ионы называется ***электролитической диссоциацией***.

Электролитическая диссоциация — процесс обратимый.

Степень электролитической диссоциации (α) равна отношению распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу молекул (N) электролита, введенных в раствор:

$$\alpha = (n / N) \cdot 100\%$$

Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации растворов: с уменьшением концентрации она растет.



константа K_d может быть определена:

$$K_d = (C(K^+) \cdot C(A^-) / C(KA)),$$

где $C(K^+)$, $C(A^-)$ — молярные концентрации ионов K^+ и A^- , а $C(KA)$ — концентрация недиссоциированных молекул.

K_d константа диссоциации — это отношение произведения концентрации диссоциированных ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита в степени их стехиометрических коэффициентов.

Чем **больше** K_d тем **сильнее** электролит.

K_d зависит от природы электролита и растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора.

Закон разбавления Оствальда

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

даёт возможность определить степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известно значение K_d .

Закон разбавления Оствальда гласит: С разбавлением раствора слабого электролита степень диссоциации увеличивается.

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты принято делить на **сильные, слабые и средней силы.**

Сильные электролиты имеют **$\alpha > 30\%$** ;

слабые — **$\alpha < 3\%$** ; электролиты средней силы — **α** в пределах от **3 до 30 %**.

Если электролит очень слабый, то величиной α в знаменателе можно пренебречь, тогда

$$K \approx \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_d / C}$$

ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Законы, выведенные для слабых электролитов, оказались не действительны для сильных электролитов. Вследствие этого было введено понятие **АКТИВНОСТИ.**

Активность – это действительная концентрация, которая может быть равна концентрации в разбавленных растворах, а в концентрированных - может изменяться в большую или меньшую сторону.

Активность связана с концентрацией уравнением:

$$a_{\pm} = f \cdot C$$

где f – коэффициент активности изменяется в зависимости от концентрации.

При $f = 1$, $a = C$ (в разб. растворах).

KA ↔ K⁺ + A⁻, , то правильно записать

$$K_a = \frac{[a_{K^+}] \cdot [a_{A^-}]}{[a_{KA}]}$$

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-} \quad \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

μ- ионная сила раствора

C_i – молярная концентрация i-того иона, а z_i – его заряд.

[μ] = моль л⁻¹кул²

Физический смысл ионной силы раствора:
характеризует суммарную величину
электрического поля, образованного
всеми ионами раствора, на данный ион в
этом растворе.

В разбавленных растворах с концентрацией $C = 0,001$ моль/л Дебай предложил уравнение:

$$\lg f_{\pm} = -0,5Z^2 \sqrt{\mu} \quad \text{приближение Дебая}$$

Z – заряд иона.

Для растворов средней силы предложено второе приближение (концентрация более $0,01$ моль/л):

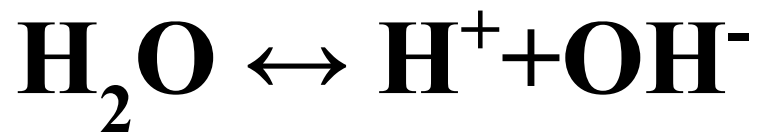
$$\lg f_{\pm} = -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{второе приближение Дебая.}$$

Для еще более концентрированных растворов (0,1- 0,2моль/л) справедливо уравнение:

**Уравнение
Дэвиса**

Протолитические реакции.

Ионизация воды.



$$K = \frac{C_{(\text{H}^+)} \cdot C_{(\text{OH}^-)}}{C_{(\text{H}_2\text{O})}}$$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = K_w$$

- $C_{(\text{H}^+)} \cdot C_{(\text{OH}^-)} = 55,56 \cdot 1,86 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$ моль/л
- $K_w = C_{(\text{H}^+)} \cdot C_{(\text{OH}^-)} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$
- $C_{(\text{H}^+)} = C_{(\text{OH}^-)}$ — раствор нейтрален;
- $C_{(\text{H}^+)} > C_{(\text{OH}^-)}$ — среда кислая;
- $C_{(\text{H}^+)} < C_{(\text{OH}^-)}$ — среда щелочная

Водородный показатель

- **Отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов называется водородным показателем и обозначается рН**

$$\text{pH} = - \lg[\text{H}^+]$$

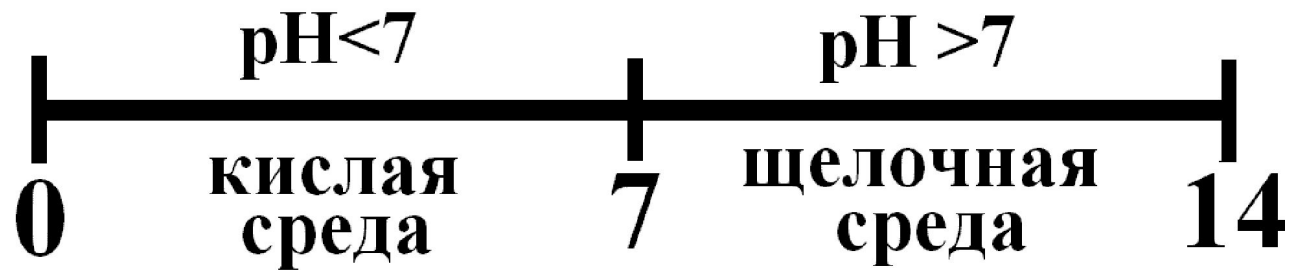
$$\text{pH} = - \lg(10^{-7}) = 7$$

Аналогично реакцию среды можно характеризовать гидроксильным показателем:

$$\mathbf{pOH = -lg[OH^-]}$$

- Прологарифмировав ионное произведение воды, получим
 - $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$
 - $lg[H^+] + lg [OH^-] = -14$
- Изменим знаки на обратные:
 - $-lg[H^+] - lg [OH^-] = 14$
 - **$pH + pOH = 14$**

- При увеличении $C_{(H^+)}$ pH уменьшается (<7); при увеличении $C_{(OH^-)}$ pH увеличивается (>7)



БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными называются растворы, сохраняющие неизменными значения pH, при разбавлении или добавлении в них небольшого количества сильной кислоты и щелочи.

В качестве компонентов буферные растворы содержат слабую кислоту и ее соль или слабое основание и его соль, а также смеси солей многоосновных кислот различной степени замещения.

Состав буферной смеси (1:1)	Название смеси	рН
HCOOH + HCOONa	Формиатная смесь	3,8
CH_3COOH + CH_3COONa	Ацетатная смесь	4,7
NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4	Фосфатная смесь	6,6
NH_4OH + NH_4Cl	Аммиачная смесь	9,25

Количество моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которые нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу называется буферной емкостью (β).

буферная емкость для кислоты:

$$\beta = \frac{C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{\Delta\text{pH} \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

буферная емкость

$$\beta = \frac{C_{\text{H}}(\text{BOH}) \cdot V(\text{BOH})}{\Delta\text{pH} \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

Для расчета рН буферных растворов используют специальные формулы.

1) расчет рН кислотной буферной системы

$$pH = pK_a + \lg(C_c / C_k)$$

где $pK_a = -\lg K_a$,

K_a – константа диссоциации кислоты, табличная величина;

рН – водородный показатель;

C_c – концентрация соли, моль/л;

C_k – концентрация кислоты, моль/л.

2) расчет pH основной буферной системы

$$pH = 14 - pK_b - \lg(C_c / C_{осн})$$

где $pK_b = -\lg K_b$,

K_b – константа диссоциации основания, табличная величина;

pH – водородный показатель;

C_c – концентрация соли, моль/л;

$C_{осн}$ – концентрация основания, моль/л.

Кислоты и основания по Аррениусу

Кислоты - электролиты, которые при диссоциации образуют ионы водорода.

Основания — вещества, образующие в водном растворе ионы OH^- .

Вещества, которые в водных растворах способны в зависимости от условий высвободить как H^+ , так и ионы OH^- , называются **амфотерными**.

Определение Бренстеда – Лоури

Кислоты - вещества, высвобождающие протоны (доноры протонов),

Основания — вещества, способные соединяться с протонами (акцепторы протонов).

Реакция нейтрализации может рассматриваться как процесс, в котором осуществляется конкуренция за обладание протоном.

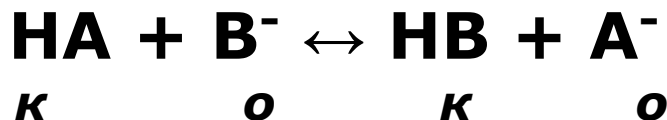
**Сила кислоты определяется
константой кислотности K_a .**

Исходя из равновесия



$$K_a = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{A}^-)}{C(\text{HA})}$$

Для осуществления этого равновесия в растворе необходимо присутствие акцептора протона, благодаря которому осуществляется переход протона от кислоты к основанию:



Реакции данного типа называются протолитическими, количественная сторона которых характеризуется константой равновесия (константой протолитиза):

$$K_p = \frac{C_{(HВ)} \cdot C_{(A^-)}}{C_{(B^-)} \cdot C_{(HA)}}$$

Значения K_p для HA и HB можно определить следующим путем:

$$K_1 = \frac{C_{(H^+)} \cdot C_{(A^-)}}{C_{(HA)}},$$

$$K_2 = \frac{C_{(H^+)} \cdot C_{(B^-)}}{C_{(HB)}}$$

$$\text{Тогда } K_p = K_1 / K_2$$

Сила основания
определяется **константой
основности K_b** , которая
соответствует равновесию



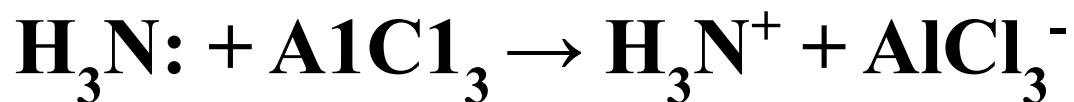
$$K_b = \frac{C(\text{OH}^-) \cdot C(\text{B}^+)}{C(\text{BOH})}$$

Определение Льюиса

Кислота — это вещество, которое акцептирует электронную пару.

Основание — это вещество, которое предоставляет электронную пару.

Взаимодействие между кислотой и основанием, согласно этому определению, заключается в возникновении ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



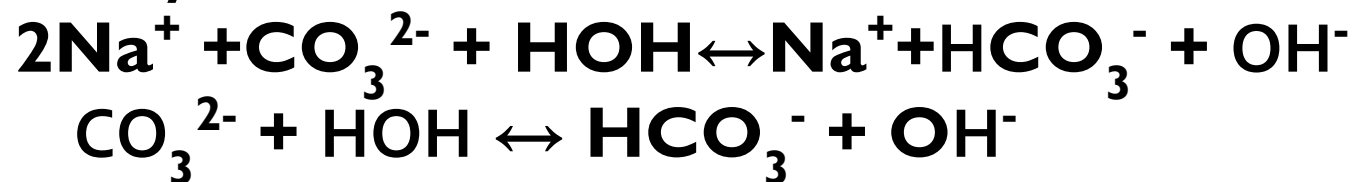
ГИДРОЛИЗ

Гидролиз представляет собой обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды.

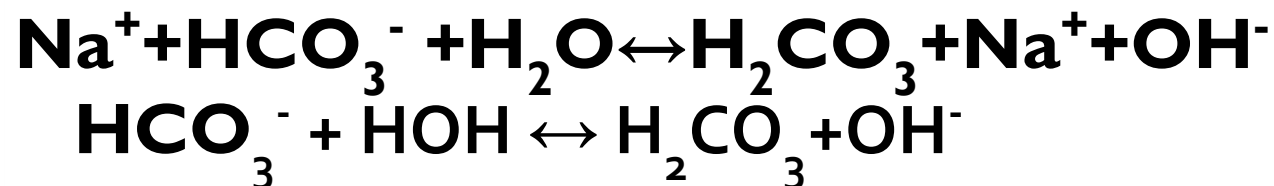
Сущность этого процесса заключается в том, что катион соли (слабое основание) или ее анион (слабая кислота) связывает соответственно OH^- или H^+ с образованием слабого электролита (основания или кислоты).

1. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания (гидролиз по аниону):

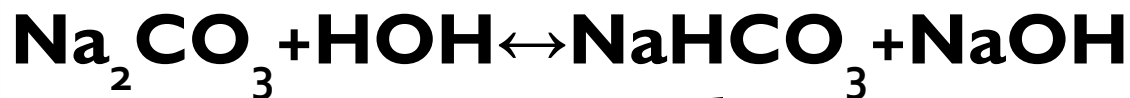
I ступень



II ступень



В молекулярной форме уравнение гидролиза выглядит так:

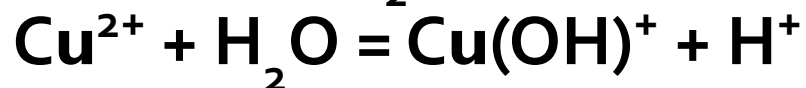


(раствор имеет слабощелочную среду, реакция протекает обратимо, гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени)

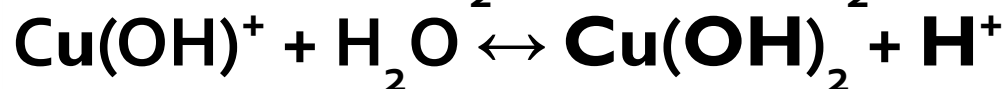
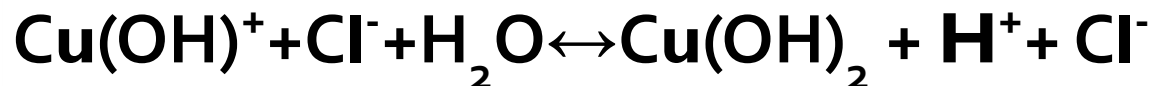
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

2. Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону):

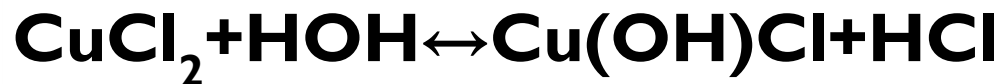
I ступень



II ступень



В молекулярной форме:



(раствор имеет слабокислую среду, реакция протекает обратимо, гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени)

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

3. Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону и аниону):



(равновесие смещено в сторону продуктов, гидролиз протекает практически полностью, так как оба продукта реакции уходят из зоны реакции в виде осадка или газа).

pH среды определяется относительной силой оснований и кислот и может быть либо нейтральной, либо незначительно смещенной в ту или иную сторону, т. е. слабокислой или слабощелочной.

4. Соль сильной кислоты и сильного основания не подвергается гидролизу, и раствор нейтрален.

ГИДРОЛИЗ

Количественно гидролиз характеризуется **степенью гидролиза α_{Γ} и константой гидролиза K_{Γ} .**

Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, называется степенью гидролиза:

$$\alpha_{\Gamma} = C_{\Gamma}/C,$$

где C_{Γ} — концентрация гидролизованной части вещества; C — общая концентрация растворенного вещества.

ГИДРОЛИЗ

- Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

где K_a — константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе

- Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

- где K_b — константа диссоциации слабого основания, образующегося при гидролизе

- для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием:

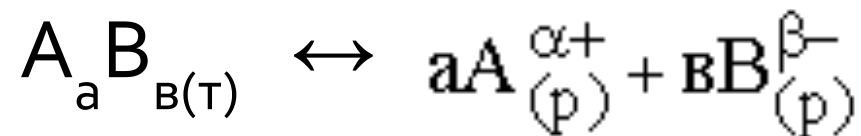
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}$$

Гетерогенные реакции

- Гетерогенные равновесия в водных растворах характеризуются тем, что перенос частиц происходит через поверхность раздела по крайней мере двух сосуществующих фаз

Гетерогенные реакции

- Равновесие, устанавливающееся между осадком малорастворимого вещества и его насыщенным раствором описывается уравнением



Гетерогенные реакции

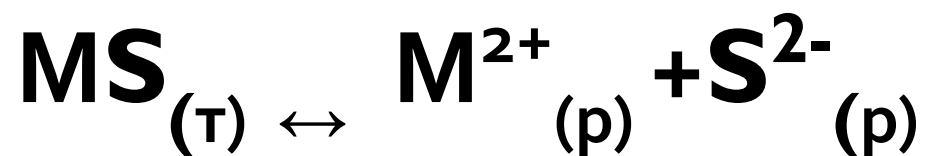
- Константа равновесия этого процесса называется произведением растворимости малорастворимого соединения

$$ПР_{A_a B_b} = [A^{\alpha+}]^a [B^{\beta-}]^b$$

при постоянной температуре является величиной постоянной

Растворимость солей

Для бинарного электролита



$$S \approx \sqrt{\Pi P_{MS}}$$

S -растворимость плохорастворимого электролита