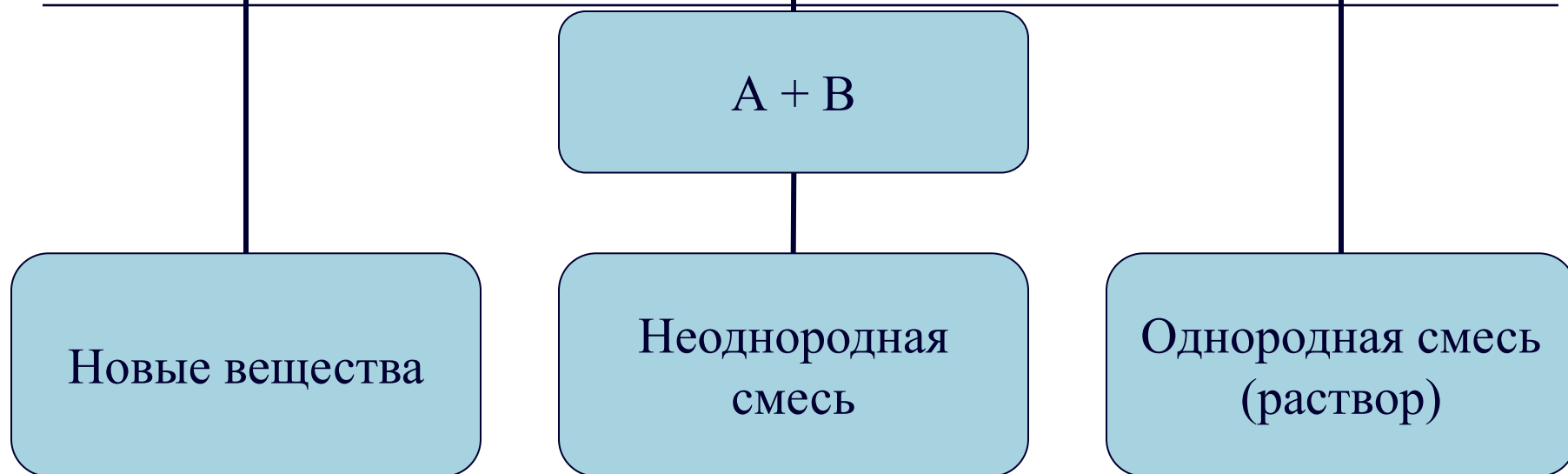


Лекция .

# Растворы

---

# Вещество А + вещество В



Раствор – гомогенная система,  
состоящая из двух или более компонентов,  
имеющая переменный состав

# Смеси веществ

---

## Смеси

- Грубодисперсные системы (взвеси)
- Тонкодисперсные системы (коллоидные системы)
- Истинные растворы

## Размеры частиц

- более 100 нм
- 1 – 100 нм
- менее 1 нм

# Истинные растворы

---

- Агрегатное состояние: газообразные, жидкие, твердые растворы
- Состав раствора: растворитель + растворенное вещество
- Параметры раствора: температура, давление, содержание растворенного вещества

# Способы выражения концентрации растворов

- Массовая доля, (%)  $w(B) = \frac{m(B)}{m(p)}$
- Молярная концентрация (молярность), моль/л  $c(B) = \frac{n(B)}{V(p)}$
- Эквивалентная концентрация (нормальность), моль/л  $c(1/z) = \frac{n(B)z}{V(p)}$
- Молярная доля  $x(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(p - \text{ля})}$
- Моляльная концентрация (моляльность), моль/кг  $c_m(B) = \frac{n(B)}{m(p - \text{ля})}$

# Растворы

Концентрация вещества  
меньше его  
растворимости

## □ Ненасыщенные



## □ Насыщенные



## □ Пересыщенные



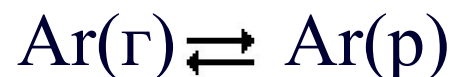
Растворимость  
вещества – его  
концентрация в  
насыщенном растворе

Концентрация  
вещества больше его  
растворимости

# Растворимость газов в жидкостях

---

Если нет химического взаимодействия



**Влияние давления**

$\Delta V = -1 < 0$  (принцип Ле Шателье)

Увеличение давления  $\rightarrow$

(растворимость увеличивается)

Уменьшение давления  $\leftarrow$

(растворимость уменьшается)

# Растворимость газов в жидкостях

---

## Влияние температуры

$$\left. \begin{array}{l} Q_{\text{разрыв связей}} \approx 0 \\ Q_{\text{образование связей}} > 0 \end{array} \right\} Q_{\text{растворение}} > 0$$

Процесс экзотермический (принцип Ле Шателье)

Уменьшение температуры  $\rightarrow$

(растворимость увеличивается)

Увеличение температуры  $\leftarrow$

(растворимость уменьшается)

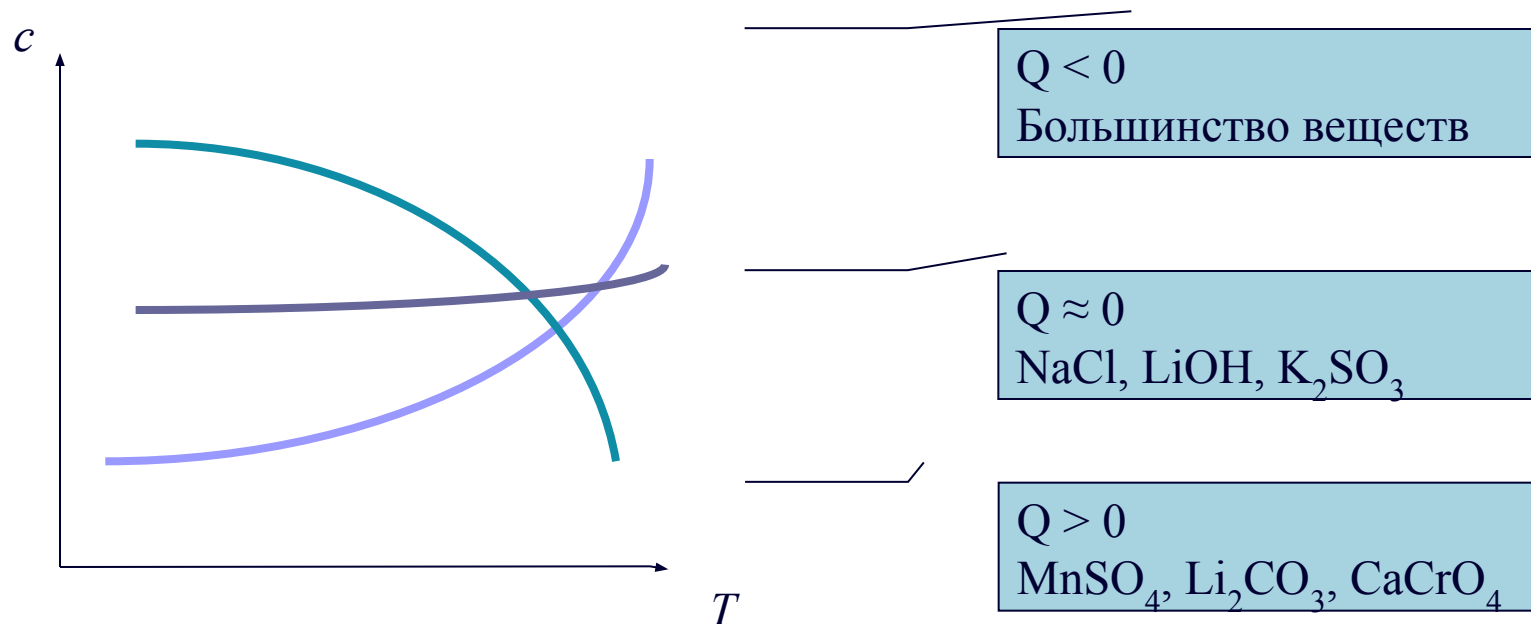


# Растворимость твердых веществ в жидкостях

## Влияние давления

- $\Delta V \approx 0$ ; давление не влияет

## Влияние температуры



# Растворы электролитов

---

Электролитическая диссоциация

**Степень диссоциации** - отношение количества электролита, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного электролита:

$$\alpha_0 = n_p / n_0,$$

где  $\alpha_0$  - истинная степень ЭД,

$n_p$  - количество молекул (формульных единиц) электролита, распавшихся на ионы в растворе;

$n_0$  - общее число молекул (формульных единиц) электролита, перешедшее в раствор.

Степень диссоциации

**прямо пропорциональна**

- полярности и поляризуемости химической связи в электролите,
- диэлектрической проницаемости среды,
- температуре раствора

**и обратно пропорциональна** концентрации раствора

**По степени ЭД** все электролиты делятся на 2 типа: **сильные электролиты** ( $\alpha_0 > 0,7$ ) и **слабые электролиты** ( $0 < \alpha_0 < 0,1$ ).

**Сильными электролитами:** сильные кислоты, щелочи и большинство солей ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ).

**Слабые электролиты:** слабые кислоты и слабые основания ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ .

# Сильные электролиты

---



$$[MA] = 0, [M^+] = [A^-] = c_0$$

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(M^+)}{n_0(MA)} = \frac{[M^+]}{c_0} = 1$$

# Слабые электролиты

---



$$[MA] > 0, [M^+] = [A^-] < c_0$$

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(M^+)}{n_0(MA)} = \frac{[M^+]}{c_0} < 1$$

# Слабые электролиты

---



**Константа диссоциации  $K_D$  :**

$$K_D = \frac{[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y}{[M_x A_y]}$$

**Слабые многоосновные кислоты и слабые многокислотные основания диссоциируют в несколько этапов ( ступенчато ):**



$$K_{D1} = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_{D2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$



$$K_D(\text{общ}) = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{D1} \gg K_{D2} \gg K_{D3} \text{ и т.д.}$$

# Закон разбавления Оствальда



$$[\text{M}^+] [\text{A}^-]$$

$$K_D = \frac{[\text{M}^+] [\text{A}^-]}{[\text{MA}]}$$

$$[\text{MA}]$$

$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c_0$$

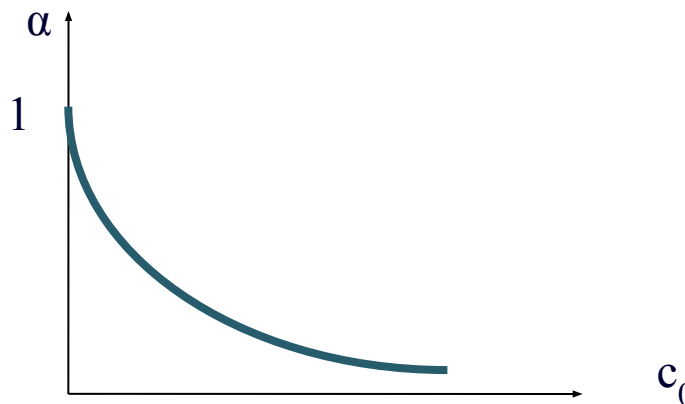
$$[\text{MA}] = (1 - \alpha) c_0$$

$$K_D = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$$

□ если  $\alpha \ll 1$  ( $\alpha < 0,05$ )

$$K_D = \alpha^2 c_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_0}}$$







# Классическая теория кислот и оснований Аррениуса.

---

# Кислоты:

- бескислородные
- кислородсодержащие

Таблица 3.1. Бескислородные кислоты и их соли

Название кислоты	Формула кислоты	Название аниона	Формула аниона
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид	F <sup>-</sup>
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид	Cl <sup>-</sup>
Бромоводородная	HBr	Бромид	Br <sup>-</sup>
Иодоводородная	HI	Иодид	I <sup>-</sup>
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	Сульфид	S <sup>2-</sup>
Селеноводородная	H <sub>2</sub> Se	Селенид	Se <sup>2-</sup>
Теллуридоводородная	H <sub>2</sub> Te	Теллурид	Te <sup>2-</sup>
Циановодородная	HCN	Цианид	CN <sup>-</sup>

**Таблица 3.2. Кислородсодержащие кислоты и их соли**

Название кислоты*	Формула кислоты	Название аниона	Формула аниона
Угльная (+4)	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонат	$\text{CO}_3^{2-}$
Азотистая (+3)	$\text{HNO}_2$	Нитрит	$\text{NO}_2^-$
Азотная (+5)	$\text{HNO}_3$	Нитрат	$\text{NO}_3^-$
Метафосфорная (+5)	$\text{HPO}_3$	Метафосфат	$\text{PO}_3^-$
Ортофосфорная (+5)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфат	$\text{PO}_4^{3-}$
Дифосфорная (+5)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфат	$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
Сернистая (+4)	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфит	$\text{SO}_3^{2-}$
Серная (+6)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфат	$\text{SO}_4^{2-}$
Хлорноватистая (+1)	$\text{HClO}$	Гипохлорит	$\text{ClO}^-$
Хлористая (+3)	$\text{HClO}_2$	Хлорит	$\text{ClO}_2^-$
Хлорноватая (+5)	$\text{HClO}_3$	Хлорат	$\text{ClO}_3^-$
Хлорная (+7)	$\text{HClO}_4$	Перхлорат	$\text{ClO}_4^-$
Хромовая (+6)	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хромат	$\text{CrO}_4^{2-}$
Дихромовая (+6)	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Марганцовистая (+6)	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	Манганат	$\text{MnO}_4^{2-}$
Марганцевая (+7)	$\text{HMnO}_4$	Перманганат	$\text{MnO}_4^-$

# Основания

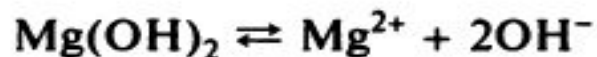
Гидроксиды щелочных металлов  $MeOH$  (лития, натрия, калия, рубидия, цезия) и щелочно-земельных металлов  $Me(OH)_2$  (кальция, стронция, бария) называются щелочами. Перечисленные гидроксиды — сильные основания, в водной среде они нацело диссоциируют на ионы:



Такой процесс в рамках классической теории кислот и оснований называется диссоциацией. Диссоциация сильных оснований — необратимый процесс.

Гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Гидроксиды щелочно-земельных металлов растворяются хуже. Некоторые щелочи имеют тривиальные названия, например  $NaOH$  — едкий натр,  $KOH$  — едкое кали,  $Ca(OH)_2$  — гашеная известь.

Гидроксиды остальных металлов в воде практически не растворяются. Они являются слабыми основаниями. К слабым основаниям относятся также аммиак  $NH_3$  и органические амины, например метиламин  $CH_3NH_2$  и анилин  $C_6H_5NH_2$ . Диссоциация слабых оснований — обратимый процесс:



# Протолитическая теория кислот и оснований

---

1923 г.

Йоханес Брэнстед

Томас Лаури

В 1923 г. И. Бренстед и Т. Лоури предложили общую протолитическую теорию кислот и оснований.

**Кислота** - молекула или ион, способные отдавать катион водорода (протон). Кислота - донор протонов.



слабая сопряж. к-та      сопряж. основание

---

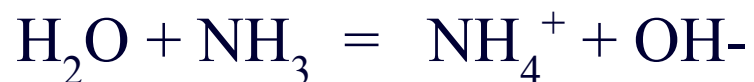
**Основание** — молекула или ион, способные присоединять катион водорода (протон). Основание - акцептор протонов.



отдавая протон, кислота превращается в основание, которое называют сопряженным этой кислоте



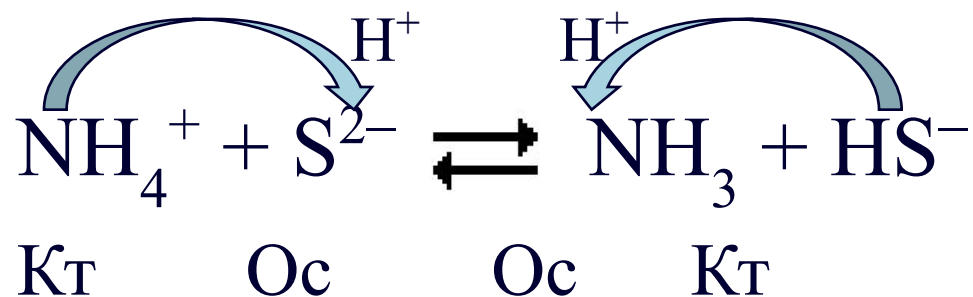
**Амфолиты** — молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протон, а следовательно, вступать в реакции, характерные как для кислот, так и для оснований.



Амфолитами являются

- ❖ гидроксиды некоторых металлов (Zn, Al, Pb, Sn, Cr)
- ❖ гидроанионы многоосновных кислот, например  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$
- ❖ соединения, молекулы которых содержат две различные кислотно-основные группы,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$

КИСЛОТНЫЕ ИЛИ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ  
обусловлены их способностью отдавать  
или присоединять катион водорода (протон  
 $H^+$ )



Пары "сопряженная кислота / сопряженное основание":

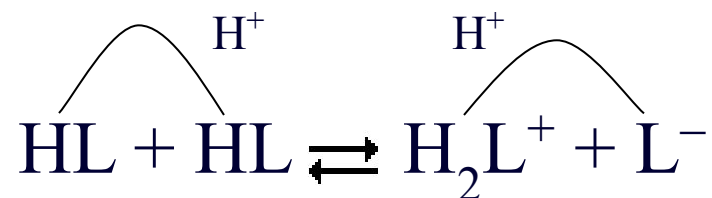




# Растворители

- Апротонные:
  - $C_6H_6$ ,  $CS_2$ ,  $CCl_4$
- Протонные
  - $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5OH$   
(амфолиты)

- Автопротолиз:

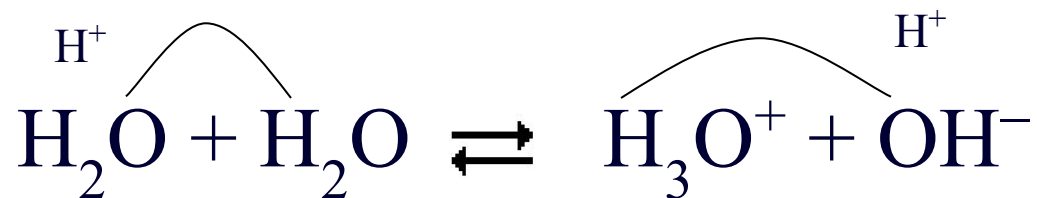


- Константа автопротолиза (ионное произведение):

$$K_S = [H_2L^+] [L^-]$$

# Ионное произведение воды

---



При стандартной температуре 298 К (25 °С):

$$K_{\text{B}} (K_{\text{w}}) = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{B}} (K_{\text{w}}) = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде при 25 °С:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_{\text{B}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

# Водородный показатель (pH)

---

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

## Гидроксидный показатель (pOH)

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

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_{\text{B}} = 14$$

# Водородный показатель (рН)

В чистой воде при 25°C

---

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Среда **нейтральная**

Если  $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ , то  $\text{pH} < 7$  Среда **кислая**

Если  $[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ , то  $\text{pOH} < 7$  и  $\text{pH} > 7$

Среда **щелочная**

Следовательно, рН и рОН являются сопряжёнными величинами:  
если  $\text{pH} = 3$ , то  $\text{pOH} = 14 - 3 = 11$ .

рН крови = 7,3-7,4

рН желудочного сока = 0,9-1,5 [взр.],

- у новорожденных — 7,0;
- у детей 4-7 лет — 2,5;
- у детей 14 лет — 2,0

рН слюны = 7,3-7,9

# Шкала pH

---

При  $[\text{H}^+] = 0,1$  моль/л

(например, в 0,1 М растворе HCl)


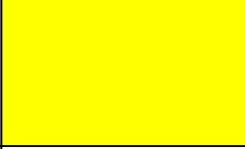

pH = 1 (нижний предел).

При  $[\text{OH}^-] = 0,1$  моль/л

(например, в 0,1 М растворе KOH)

pH = 13 (верхний предел).

# Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Цвет сопряженной кислоты		Интервал рН	Цвет сопряженного основания	
Метилловый оранжевый		красный	3,1–4,4		оранжево- жёлтый
Лакмус		красный	5,0–8,0		синий
Бромтимоло- вый синий		жёлтый	6,0–7,6		синий
Фенолфталеин		бесцвет- ный	8,2–10,0		малиново- красный