



РАСТВОРЫ

Растворы - это однородные (гомогенные) системы переменного состава.



Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор, или тот компонент, который находится в большем количестве

Количество (масса) растворенного вещества в единице массы или объема раствора называют **концентрацией раствора**.

Способы выражения концентрации растворов:

Массовая доля – это масса вещества в 100 г раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} (\times 100\%)$$

Молярная концентрация – это количество вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) – это число эквивалентов вещества в 1 л раствора:

$$C_3 = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{3в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

Задача. Вычислите массы соли и воды, необходимые для приготовления 750 г 20%-ного раствора NH_4Cl .

Решение. Масса растворенной соли составляет 20% от массы раствора:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{750 \cdot 20}{100} = 150 \text{ (г)}$$

масса растворителя – 80% от массы раствора:

$$m(\text{растворителя}) = \frac{750 \cdot 80}{100} = 600 \text{ (г)}.$$

Растворимость – это способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях. Количественно она выражается коэффициентом растворимости, S . Он равен концентрации насыщенного раствора при данных условиях.

Ненасыщенный раствор

- Раствор, в котором данное вещество при данной температуре ещё растворяется

Насыщенный раствор

- Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется
- Содержит максимальное количество растворённого вещества при данной температуре
- Находится в равновесии с избытком растворённого вещества

Пересыщенный раствор

- Раствор, который содержит растворённого вещества больше, чем его содержится в насыщенном растворе при данной температуре

ВЕЩЕСТВА

Хорошо растворимые
более 10 г вещества в
100 г воды

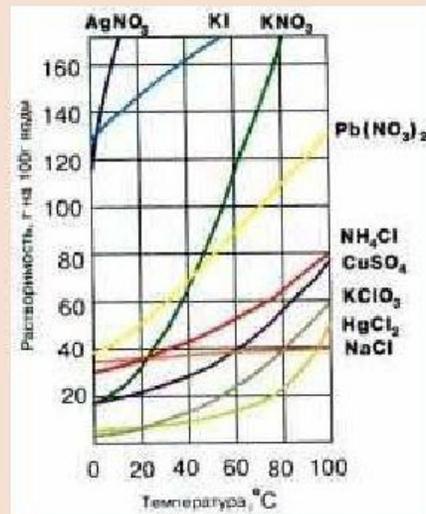
Малорастворимые
от 0,01 до 10 г
вещества в 100 г воды

Практически
нерастворимые
менее 0,01 г вещества
в 100 г воды

Растворимость

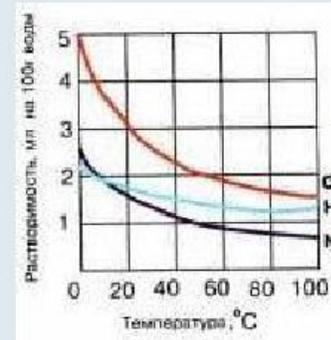
твёрдых веществ

- ▶ С повышением температуры, как правило, увеличивается
- ▶ Не зависит от давления



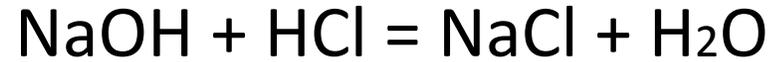
газов

- ▶ С повышением температуры уменьшается
- ▶ С повышением давления увеличивается



Кривые
растворимости

Химические реакции в растворах



Закон эквивалентов:
эквивалентов

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$$

n – число

$$C_{\text{э}} = \frac{n_{\text{е-са}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{е-са}}}{M_{\text{эе-са}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$n(\text{в-ва}) = C_{\text{э}} V_{\text{р-ра}}$$

$$(C_{\text{э}} V)_1 = (C_{\text{э}} V)_2$$

закон эквивалентов для растворов

Титрование – медленное смешивание растворов до достижения точки эквивалентности

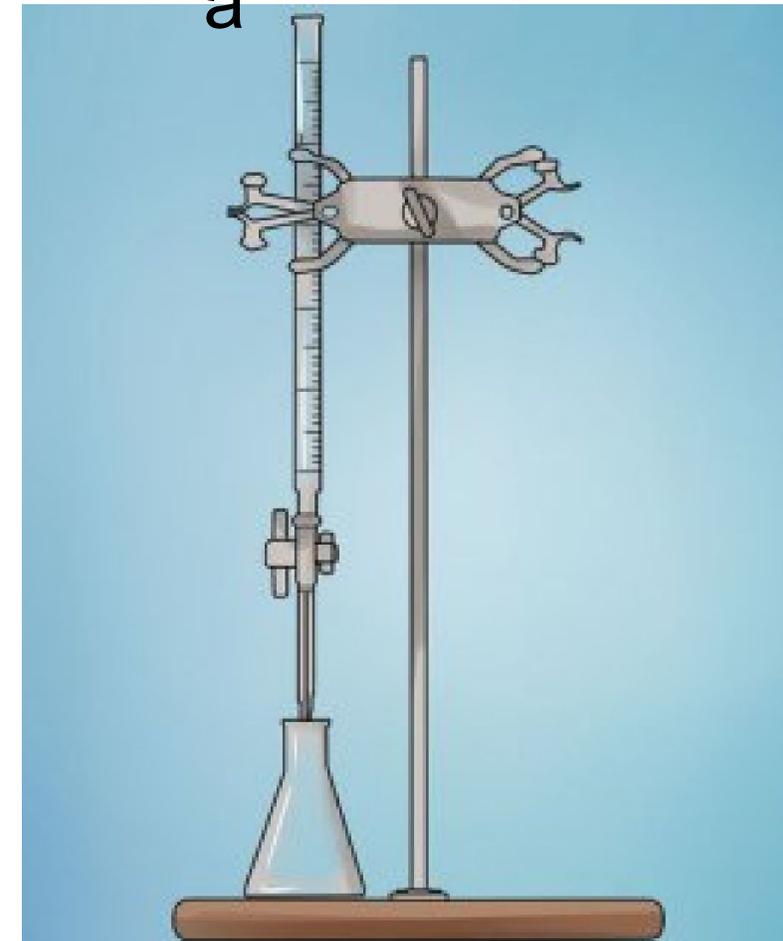
Точка эквивалентности – момент равенства числа эквивалентов ($n_1 = n_2$)

$$(C_{\text{э}} V)_1 = (C_{\text{э}} V)_2$$

Рабочий (стандартный, титрованный) раствор – раствор с точно известной концентрацией

Индикатор – вещество, изменяющее цвет в точке эквивалентности

Бюретк
а

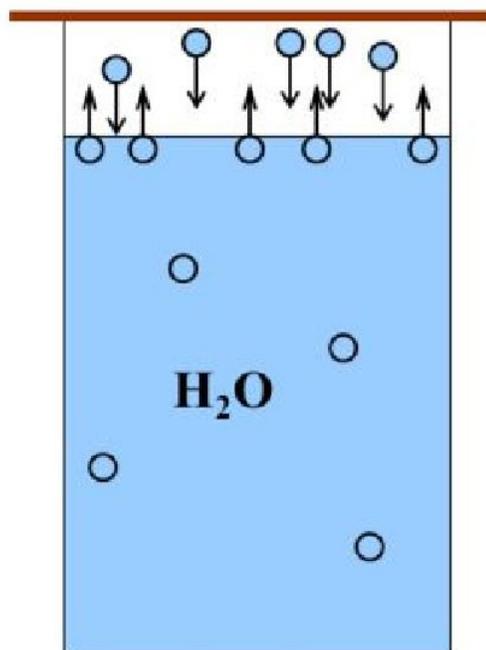




Свойства растворов

- **Общие (коллигативные) свойства** – зависят только от концентрации растворов и не зависят от природы растворенного вещества

Понижение давления насыщенного пара (ДНП)
над раствором. I закон Рауля



P_0

$\uparrow t \quad \uparrow p_0$

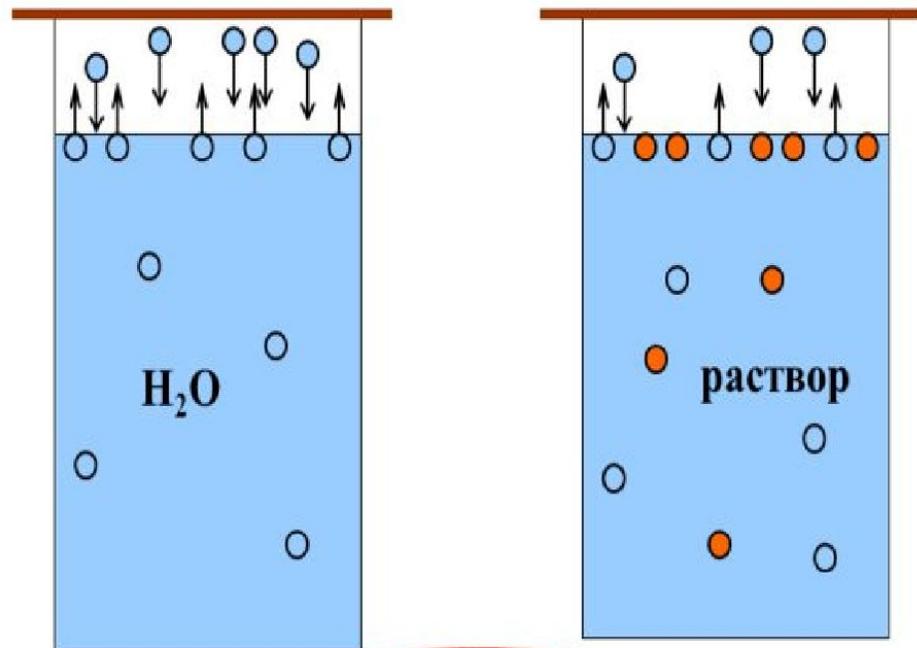
H_2O :

$0^{\circ}C - 4,6$ мм рт. ст.

$20^{\circ}C - 17,4$ мм рт. ст.

$100^{\circ}C - 760$ мм рт. ст.

$p_0 = p_{\text{атм.}}$ **жидкость закипает**



$$P_0 > P$$

Относительное понижение ДНП растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N(x_2); N(x_2) = \frac{n(x_2)}{n(x_2) + n(x_1)}; n = \frac{m}{M}$$

P_0 – ДНП над чистым растворителем (Па, атм, мм рт. ст.);

P – ДНП над раствором;

$N(x_2)$ – молярная доля растворенного вещества;

$n(x_2)$ – количество растворенного вещества (моль);

$n(x_1)$ – количество растворителя (моль);

m – масса вещества (г);

M – молярная масса вещества (г/моль);

Чем больше концентрация растворенного вещества, тем ниже ДНП над раствором

II закон Рауля

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = T_{\text{замерзания р-ля}} - T_{\text{замерзания р-ра}} = \Delta T_{\text{з}}$$

$$\Delta T_{\text{кипения}} = T_{\text{кипения р-ра}} - T_{\text{кипения р-ля}} = \Delta T_{\text{к}}$$

Повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{к}}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{з}}$) разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{э}} \cdot C_{\text{м}}; \quad \Delta T_{\text{з}} = K_{\text{з}} \cdot C_{\text{м}};$$

Чем больше концентрация растворенного вещества, тем выше T_k и ниже T_z раствора.

$$\Delta T_k = K_z \cdot C_m; \quad \Delta T_z = K_z \cdot C_m;$$

C_m – моляльная концентрация – количество растворенного вещества в 1 кг растворителя (моль/кг):

$$C_m = \frac{m_{\text{вещ-ва}}}{M \cdot m_{\text{раств-ля}} \text{ (кг)}}$$

K_z – эбуллиометрическая const;

K_k (K_k) – криометрическая const;

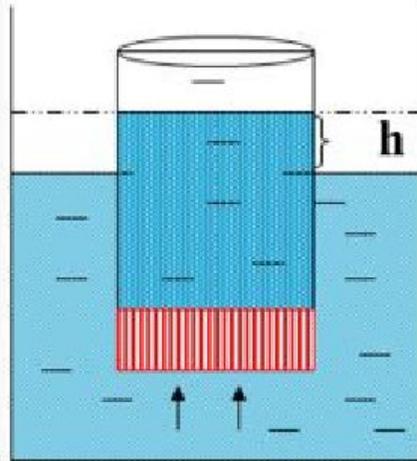
Эти константы зависят от природы растворителя.

При $C_m = 1$ моль/кг; $K_z = \Delta T_z$; $K_z = \Delta T_k$.

$K_{z_{H_2O}} = 1,86$ кг·К/моль; $K_{z_{H_2O}} = 0,52$ кг·К/моль;

Осмоз. Осмотическое давление

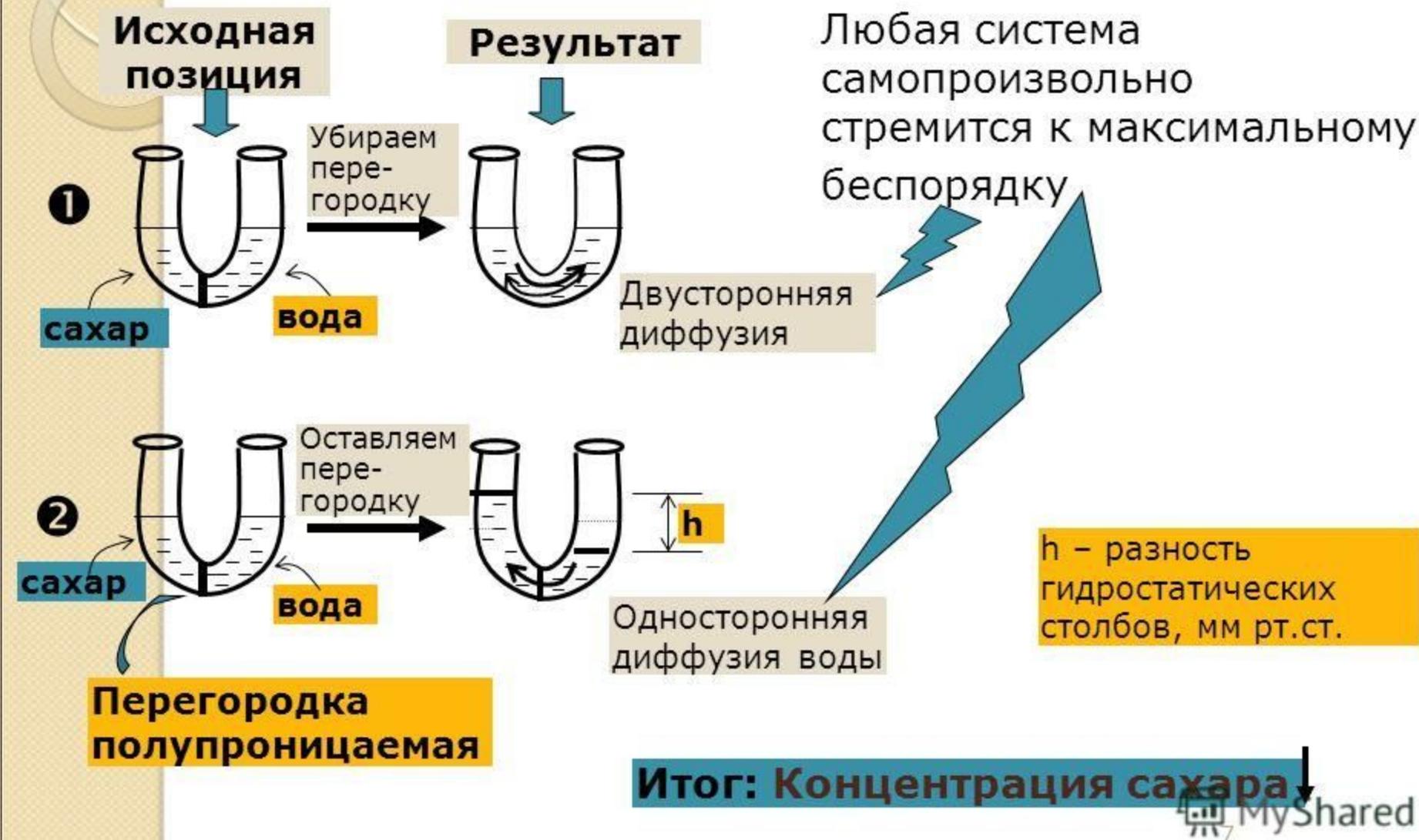
Осмоз – это односторонняя диффузия воды через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.



Вода из сосуда переходит через полупроницаемую мембрану (целлофан, оболочка мочевого пузыря) в сосуд с более концентрированным раствором. Уровень жидкости в этом сосуде поднимается на высоту **h**.

Осмотическое давление π – это сила, вызывающая ОСМОС или гидростатическое давление столба жидкости, высотой **h**, от которого прекращается осмос.

Осмоз и осмотическое давление



Закон Вант-Гоффа – для определения π :

Осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре:

$$\pi = R * C(x) * T$$

R – газовая постоянная = 8,31 кПа * л/моль * К или 0,083 атм * л/моль * К

T – абсолютная температура по К ($C^{\circ} + 273$);

C(x) – молярная концентрация (моль/л) – количество моль растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C(x) = \frac{m_{\text{вещ-ва}}}{M_{\text{вещ-ва}} * V_{\text{р-ра}} (\text{л})} \quad (\text{МОЛЬ/Л})$$

Роль осмоса в биологических процессах

- **Осмоз** является одной из причин поступления **воды** и растворенных в ней веществ из почвы к листьям растений.
- Давление, создаваемое этой водой, придает клеткам упругость и напряжение (тургор).

Роль осмоса в биологических процессах

- ✓ **Распределение воды** в тканях.
- ✓ При купании в морской воде замечается покраснение глаз с незначительными болевыми ощущениями (осмос воды из глазного яблока в морскую воду).
- ✓ При купании в пресной воде болевые ощущения, резь в глазах более заметны, ибо при этом осмос воды направлен внутрь глазного яблока.

Коллигативные свойства растворов электролитов

В растворах электролитов число частиц больше из-за диссоциации. Вант-Гофф дал поправочный *изотонический коэффициент* i , который учитывает диссоциацию электролитов.

$$i = 1 + \alpha (n - 1)$$

/ \

степень число частиц
диссоциации из 1 молекулы

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i \cdot N(x_2);$$

$$\Delta T_3 = i \cdot K_3 \cdot C_m;$$

$$\Delta T_k = i \cdot K_э \cdot C_m;$$

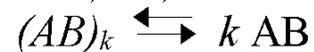
$$\pi = i \cdot R \cdot C(x)$$

Особые свойства растворов

1. Электролитическая диссоциация в растворах

Взаимодействие между молекулами и ионами растворимого вещества и молекулами растворителя может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно.

1. *Молекулярная диссоциация:*



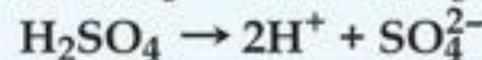
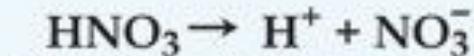
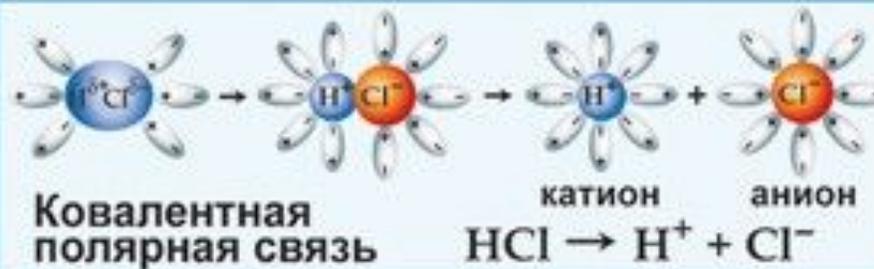
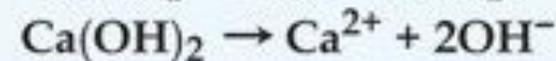
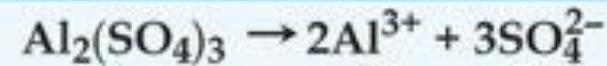
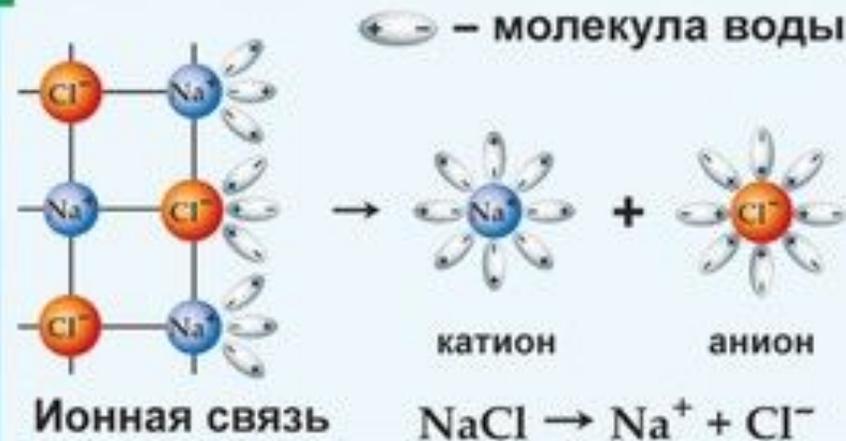
2. *Взаимодействие с молекулами растворителя с образованием сольватов:*



3. *Электролитическая диссоциация – распад вещества на ионы:*



ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ



Степень диссоциации:

$$\alpha = N_{\text{дис}} / N_{\text{общ}} = C_{\text{дис}} / C_{\text{общ}},$$

где N – число молекул; C – концентрация электролита в растворе.

Электролиты

Сильные ($\alpha > 0,3$)

- некоторые кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HBr , HI),
- щелочи (NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 и др.)
- практически все соли.

Слабые ($\alpha < 0,03$)

- слабые кислоты (все остальные),
- NH_4OH
- H_2O

В растворах сильные электролиты практически полностью распадаются на ионы (диссоциация сильных электролитов необратимая и одноступенчатая):



Диссоциация слабых электролитов - процесс обратимый и ступенчатый, в растворах находятся молекулы



Реакции обмена в растворах

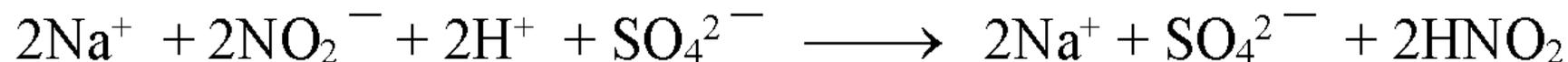
Равновесие реакций обмена в растворах смещено в сторону образования осадков, газов, молекул слабых электролитов.

В *ионном виде* реакции обмена записывают следующим образом:

- сильные растворимые в воде электролиты пишут в виде ионов;
- слабые электролиты, осадки и газы записывают в виде молекул:



(реакция в молекулярном виде)



(полное ионное уравнение реакции)



(сокращенное ионное уравнение реакции)

Свойства химических соединений в растворах определяются характером их диссоциации:

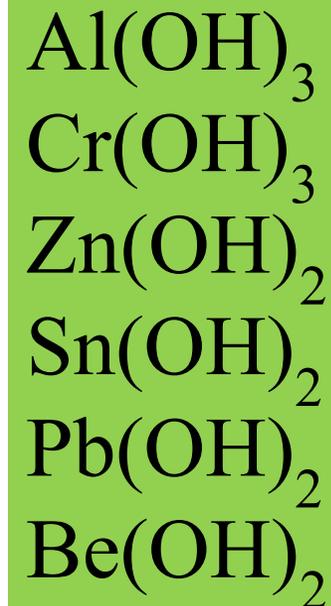
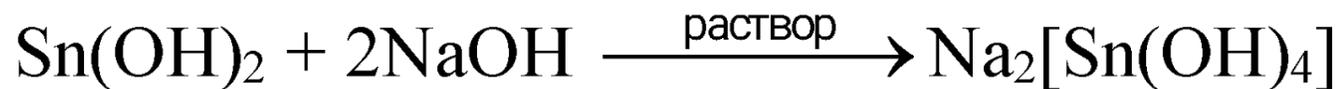
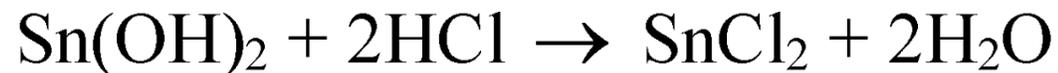
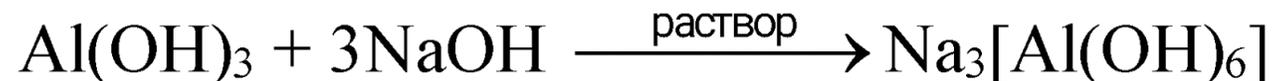
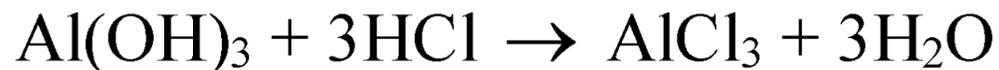
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ (кислоты при диссоциации дают ионы H^+);

$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ (основания при диссоциации дают ионы OH^-)

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (соли при диссоциации дают катионы металлов и анионы кислотных остатков).

Амфотерные электролиты

могут участвовать в химических реакциях как в роли основания, так и в роли кислоты.



Теория сильных электролитов

Активность – кажущаяся концентрация ионов, проявляющаяся в их взаимодействии:

$$a = f \cdot C \quad (f - \text{коэффициент активности}).$$

Чем меньше коэффициент активности, тем больше взаимодействие между ионами.

Коэффициент активности зависит от общей концентрации ионов в растворе (**ионной силы раствора**):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

μ – ионная сила раствора;

C_i – концентрации ионов в растворе;

Z_i – заряды ионов.

уравнение Дебая-Хюккеля:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu} + 1}$$

Задача. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0.02 моль/л CaCl_2 и 0.05 моль/л Na_2SO_4 .

Решение. Так как растворимые соли представляют собой сильные электролиты, то в растворе они полностью диссоциированы на ионы:



$$[\text{Ca}^{2+}] = C(\text{CaCl}_2) = 0.02 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cl}^-] = 2C(\text{CaCl}_2) = 0.04 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Na}^+] = 2C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ моль/л};$$

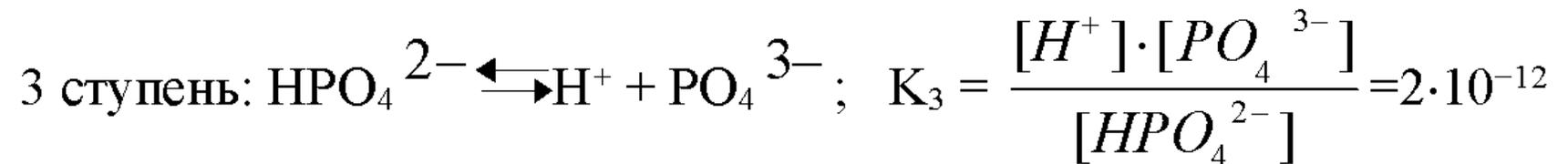
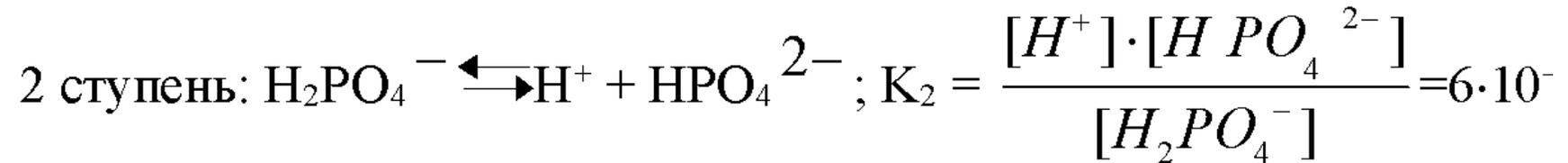
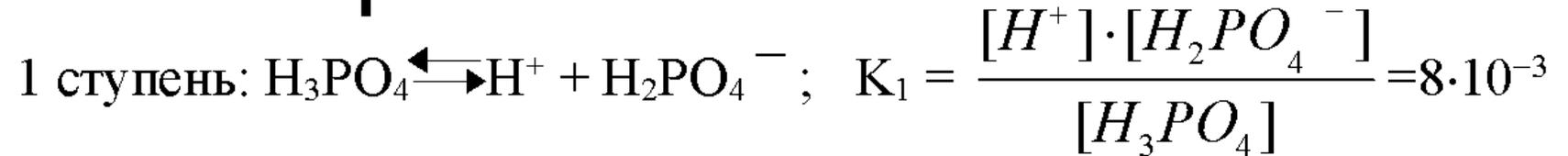
$$[\text{SO}_4^{2-}] = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ моль/л}.$$

$$\mu = 1/2 \{ [\text{Ca}^{2+}] \cdot Z^2(\text{Ca}^{2+}) + [\text{Cl}^-] \cdot Z^2(\text{Cl}^-) + [\text{Na}^+] \cdot Z^2(\text{Na}^+) + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot Z^2(\text{SO}_4^{2-}) \}$$

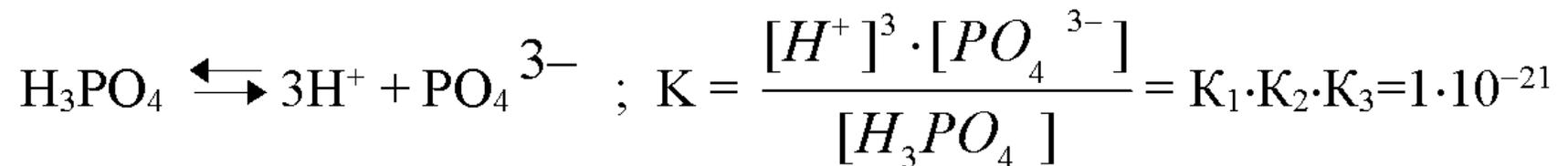
$$\mu = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 2^2) = 0,21 \text{ моль/л}.$$

Теория слабых электролитов

Диссоциация слабых электролитов - процесс обратимый и ступенчатый, для него устанавливается состояние химического равновесия, которое характеризуется константой равновесия - *константой диссоциации.*



Суммарный процесс:



$[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ - равновесные концентрации ионов;

K_1 , K_2 , K_3 - ступенчатые константы диссоциации;

K - общая константа диссоциации.

Диссоциация слабого бинарного электролита



Если начальная концентрация электролита равна C , а степень диссоциации α ,

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{общ}}} \Rightarrow C_{\text{дис}} = \alpha \cdot C_{\text{общ}} = \alpha \cdot C$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha C$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - \alpha C$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C^2 \alpha^2}{C - \alpha C} = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha}$$

для $\alpha \ll 1$

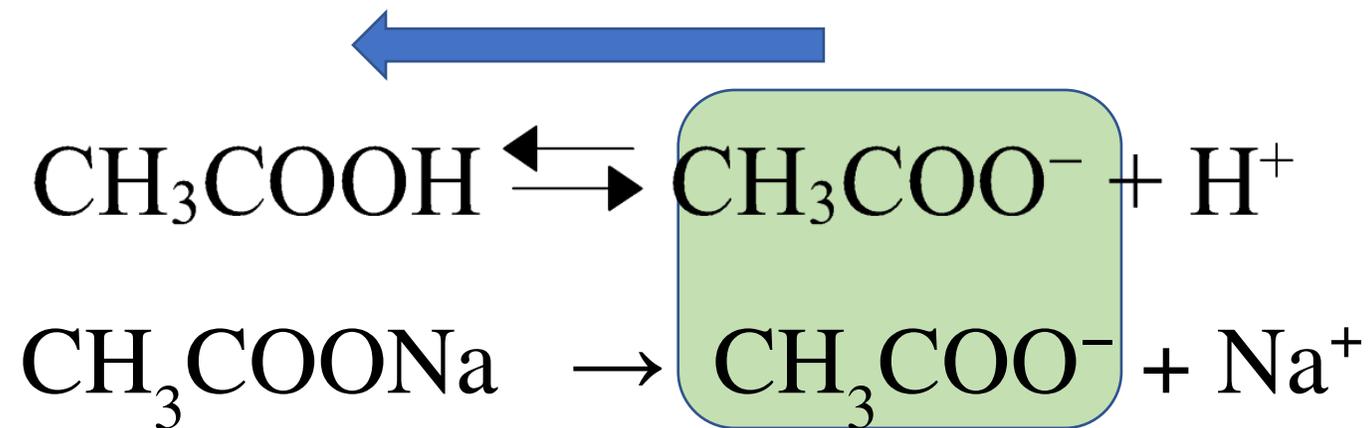
$$K = C \alpha^2$$

и

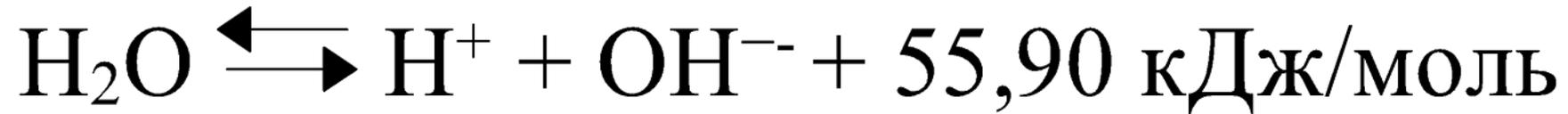
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Закон разбавления Оствальда

Добавление в раствор слабых электролитов одноименных ионов вызывает смещение равновесия реакции диссоциации в сторону ее уменьшения (*эффект одноименного иона*).



Электролитическая диссоциация воды



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} (22^\circ \text{C})$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = n(\text{H}_2\text{O})/1\text{л} = 1000/18 = 55,5 \text{ моль/л}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

(ионное произведение воды)

t, °C	10	22	30	100
KH ₂ O	$0,4 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$74 \cdot 10^{-14}$

В нейтральном растворе концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны: $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

В кислом растворе $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л.

В щелочном растворе $[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Водородный показатель, рН: $pH = -\lg[H^+]$

Гидроксильный показатель, рОН: $pOH = -\lg[OH^-]$

$$pH + pOH = 14$$

В нейтральном растворе $pH = pOH = 7$.

В кислом растворе $pH < 7$.

В щелочном растворе $pH > 7$.

Кислотно-основные индикаторы

вещества, меняющее окраску в определенной области значения рН раствора.

Индикатор	Цвет		Область перехода окраски, рН
	кислотная форма	щелочная форма	
Метилоранж	красный	желтый	3,2 – 4,5
Фенолфталеин	бесцветный.	красный	8,2 – 10,0
Лакмус	красный	синий	6,0 – 9,0

Задача. Рассчитайте рН 0.01 М раствора NaOH.

Решение. Так как NaOH является сильным электролитом, то он полностью диссоциирует в растворах:



$$[\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 12.$$

Задача. Рассчитайте pH 0.01 М раствора of CH_3COOH .

Решение. Уксусная кислота – слабый электролит, диссоциирующий обратимо: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Согласно закону разбавления Оствальда,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{dis}(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COOH})}}, \quad \text{поэтому}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COOH})}} \times C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \sqrt{K(\text{CH}_3\text{COOH}) \times C(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Константа диссоциации уксусной кислоты – табличная величина, которая равна $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$, поэтому

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \times 0.01} = 4.18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (4.18 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg(4.18) = 3.38.$$

Гетерогенные равновесия растворов с осадком



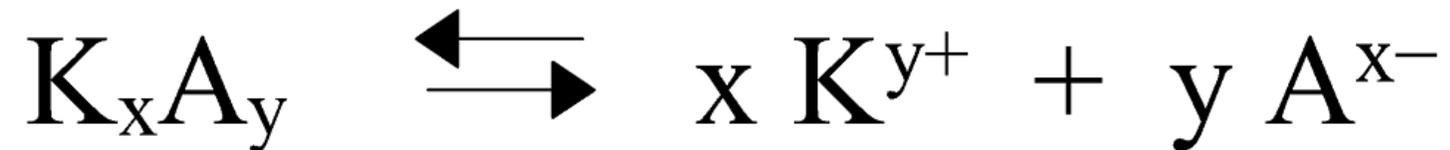
$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ - равновесные концентрации ионов в растворе;
 $[\text{CaCO}_3]$ - концентрация вещества в осадке (в твердой фазе), она постоянна.

$$K \cdot [\text{CaCO}_3] = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Произведение растворимости – это произведение концентраций ионов малорастворимого вещества в его насыщенном растворе в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Связь между произведением растворимости и растворимостью осадка



$$K_{sp} = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

Обозначим молярную растворимость вещества через “S”. Тогда раствор будет содержать катионов $[K^{y+}] = xS$ (моль/л), анионов - $[A^{x-}] = yS$ (моль/л).

$$K_{sp} = [xS]^x [yS]^y$$

$$S = \frac{K_{sp}}{\sqrt{x^x y^y}}$$

В присутствии одноименных ионов равновесие смещается в сторону образования осадка (*эфффект одноименного иона*).

В присутствии сильных электролитов, не содержащих общих ионов, подвижность ионов в растворе уменьшается и равновесие смещается в сторону большего растворения осадка (*солевой эффект*).

Условие образования осадка: произведение концентраций ионов в растворе должно быть больше, чем величина произведения растворимости данного соединения. Например,
$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{\text{sp}} (\text{CaCO}_3).$$

Условие растворения осадка: произведение концентраций ионов в растворе (P_i) меньше, чем величина произведения растворимости данного соединения ($[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] < K_{\text{sp}} (\text{CaCO}_3)$).

Задача. Выведите формулу зависимости произведения растворимости K_{sp} от растворимости S для Ag_2S .

Решение.



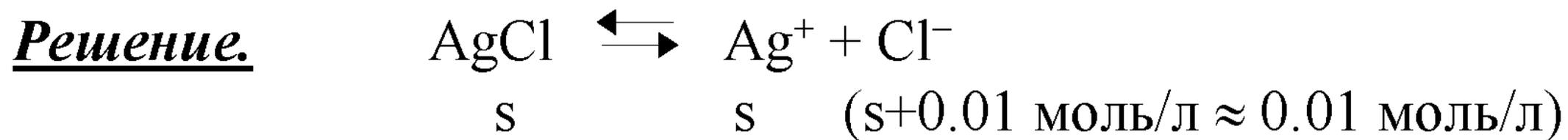
Согласно уравнению диссоциации соли,

$$[Ag^+] = 2S \text{ (моль/л)}, \quad [S^{2-}] = S \text{ (моль/л)}.$$

$$K_{sp} = (2S)^2 (S) = 4S^3, \quad \text{или}$$

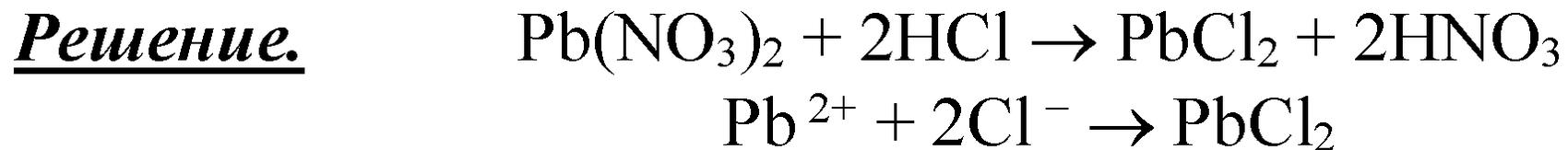
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

Задача. Вычислите растворимость AgCl в присутствии 0.01 М раствора HCl.



$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot 0.01 = 1,6 \cdot 10^{-10}, \quad s = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Задача. Выпадет ли осадок PbCl_2 при смешивании равных объемов 0.01М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0.02М раствора of HCl ?



При смешивании равных объемов рстворов концентрации реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза. Концентрации ионов в растворе составляют:

$$[\text{Pb}^{2+}] = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0.01 / 2 = 0.005 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{HCl}) = 0.02 / 2 = 0.01 \text{ моль/л}$$

Произведение концентраций ионов в растворе:

$$P_i = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0.005 \times (0.01)^2 = 5 \cdot 10^{-7}$$

Из таблицы находим, что $K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \cdot 10^{-5}$.

Так как $P_i < K_{sp}$, то осадок PbCl_2 не образуется.