

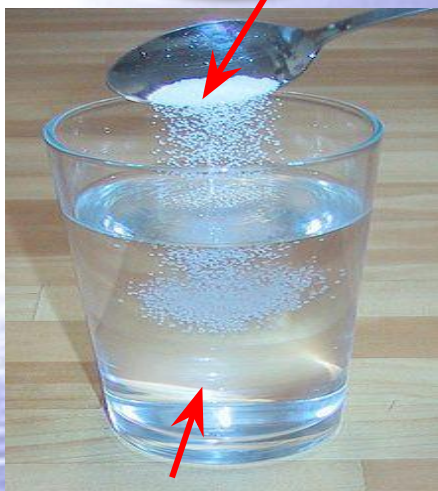
# РАСТВОРЫ

## План.

1. Введение. Основные термины.
2. Типы растворов.
3. Процессы, происходящие при растворении.
4. Способы выражения концентрации растворов.
5. Растворы электролитов. Степень и константа диссоциации.
6. Диссоциация воды, рН, гидролиз солей.  
Произведение растворимости. Буферные растворы.
7. Растворимость газов, твердых и жидких веществ в жидкостях.
8. Свойства разбавленных растворов.

**Раствор - находящаяся в состоянии равновесия гомогенная система переменного состава.**

**растворяемое  
вещество**



**растворитель**



энтропия

$$\Delta G < 0$$

процесс  
самопроизвольный  
и необратимый

система достигает  
равновесия

**Отличительные свойства растворов:**

- 1) от смесей – гомогенность
- 2) от химических соединений – переменность состава, состав изменяется не скачками, а непрерывно.

**КОМПОНЕНТЫ РАСТВОРА: РАСТВОРИТЕЛЬ И РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО (неразличимы невооруженным глазом).**

**РАСТВОРИТЕЛЬ** сохраняет свое агрегатное состояние в растворе

**РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО** – не сохраняет агрегатное состояние после растворения

**водка**

**Раствор спирта в воде, т.к.  
содержание спирта 40%**

**спирт  
медицински**

**раствор воды в спирте, т.к.  
содержание спирта 96%**

**В растворах электролитов электролит –  
всегда растворенное вещество:**

**98%-ый раствор  $H_2SO_4$  в  $H_2O$**

**40%-ый раствор  $NaOH$  в  $H_2O$**

**1%-ый раствор  $NaCl$  в  $H_2O$**

# РАСТВОРЫ: ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ

## Жидкие:

жидкость – газ ( $\text{CO}_2$  в воде,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  в воде)

жидкость – жидкость (спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в воде, бром  $\text{Br}_2$  в воде, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в воде)

жидкость – твердое вещество (соль  $\text{KCl}$  в воде, сахар в воде, йод  $\text{I}_2$  в спирте).

**Твердый раствор - кристалл, кристаллическая решетка которого построена из двух или нескольких компонентов:**

**сплавы металлов, солей, оксидов.**

## **растворы:**

**- ионного типа (растворы электролитов), проводят электрический ток**

**- молекулярного типа (растворы неэлектролитов), не проводят электрический ток .**

# РАСТВОРЫ:

- концентрированные – содержание растворенного вещества свыше 5% массовых;
- разбавленные – содержание до 5%.

**РАСТВОРЫ:** насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные.



Раствор, содержащий при данной температуре максимально возможное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называют

**насыщенным**

# РАСТВОРИМОСТЬ - способность растворяться!

Иногда: растворимость  $\cong$  концентрация насыщенного раствора

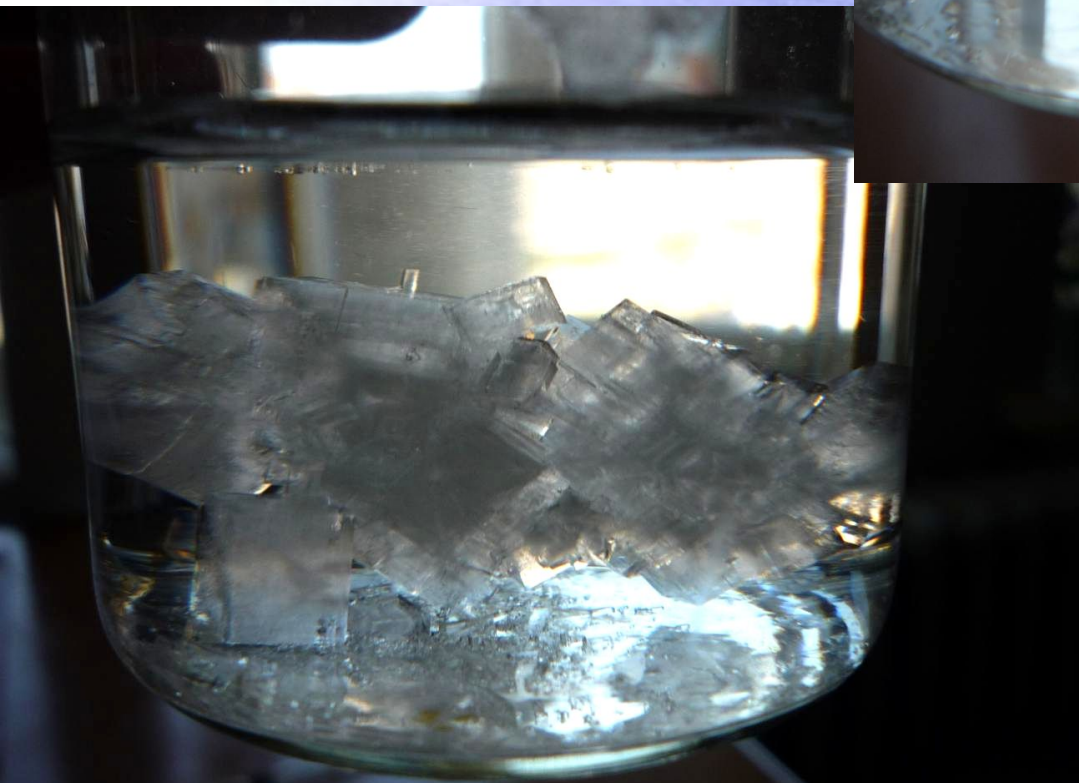
коэффициент растворимости – масса вещества, при растворении которой в 100 г растворителя при данной температуре, образуется насыщенный раствор (зависит от температуры, при которой происходит растворение!!!).

НЕНАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР- растворено вещества меньше растворимости

ПЕРЕСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР – растворено вещества больше растворимости

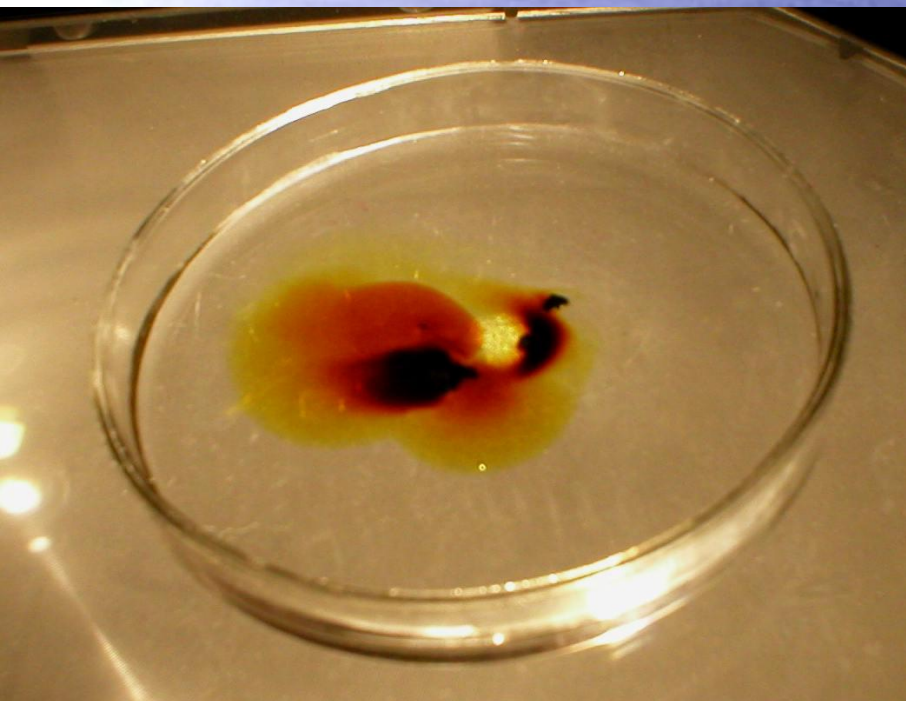


**Кристаллы KCl в его  
пересыщенном  
водном растворе**

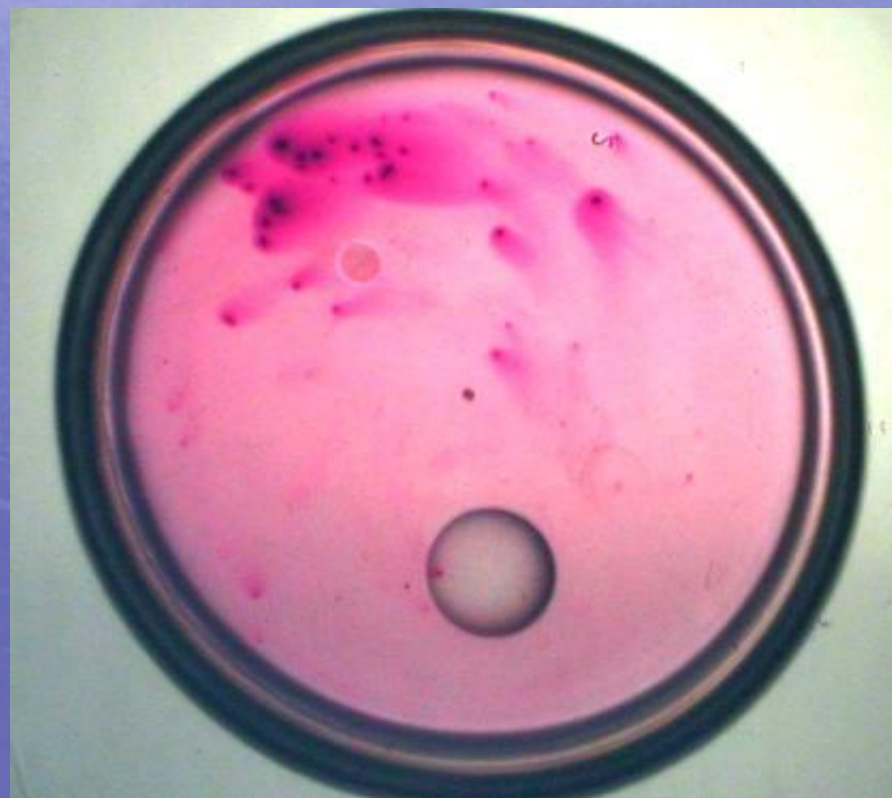


**эмпирическое правило растворения:**

***Подобное растворяется в подобном: полярное – в полярном, неполярное – в неполярном.***



**йод  $I_2$  в спирте**



**$KMnO_4$  и  $CCl_4$  в воде**



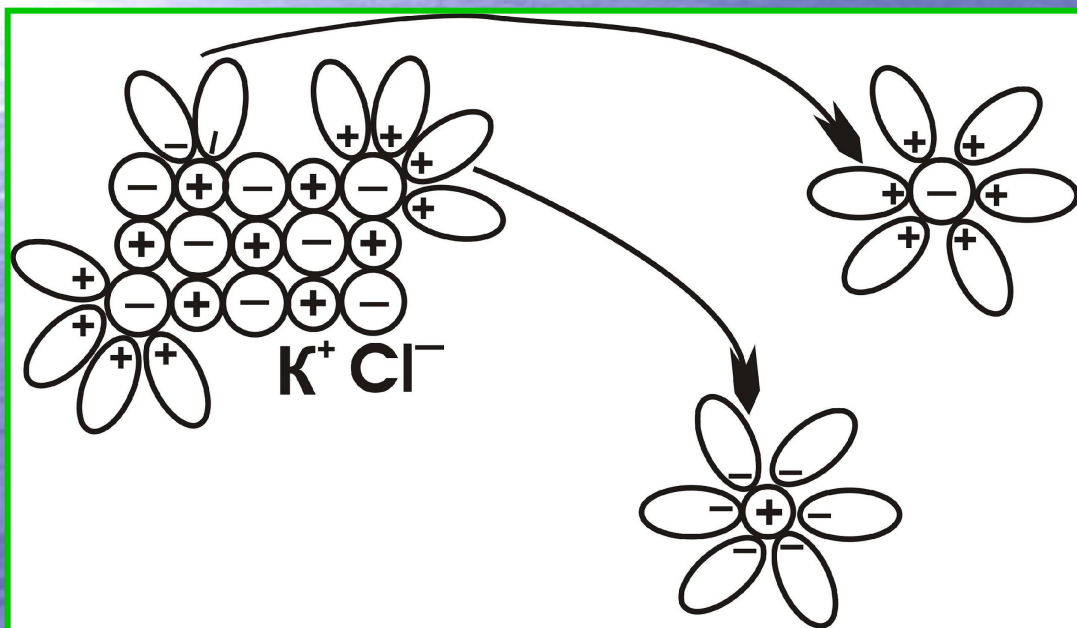
**Концентрация вещества в растворе – количество растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.**

**Способы выражения концентрации:**

- 1. Массовая  $C$  (г\л, мг\л), титр (мг\мл, мкг\мл).**
- 2. Массовая доля или процент (0,5; 50%...)  $\omega = m(X)/m_{p-p}$   
 $\omega = m(X)/m_{p-p} \cdot 100\%$**
- 3. Молярная (моль\л, мкмоль\л...)  $C_m = n/V_{p-p} = m/(M \cdot V_{p-p})$**
- 4. Молярная концентрация эквивалента (нормальная),  
(моль\л)  $C_{Э} = n_{Э}/V_{p-p} = m/(M_{Э} \cdot V_{p-p})$**
- 5. Моляльная (моль растворенного\кг растворителя)  
 $C_m = n/m_{p-ль} = m/(M \cdot m_{p-ль})$**
- 6. Объемная доля или процент (0,7; 70%...)  $\omega = V(X)/V$ ,  
 $\omega = V(X)/V \cdot 100\%$**

При растворении происходят процессы:

1. смачивание
2. разрушение кристаллической решетки твердого вещества
3. сольватация (гидратация, если растворитель – вода) – взаимодействие частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя
4. диссоциация – распад молекул на ионы.



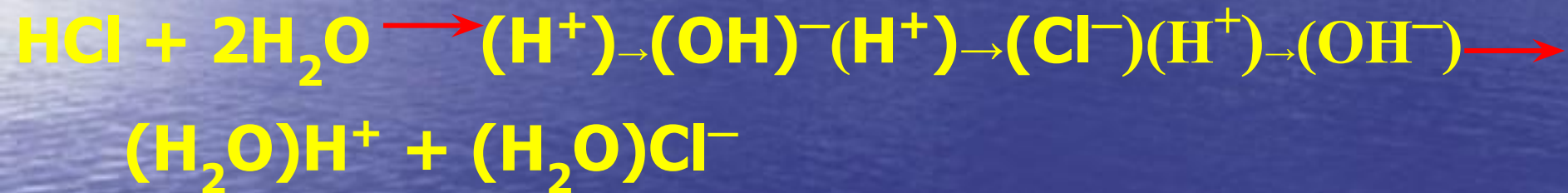
Диполь воды

Растворение кристалла KCl в воде и образование гидратированных ионов

В водных растворах **гидратация - 1 стадия** диссоциации и главная ее причина!!!

**2 стадия – поляризация связи:** под действием диполей воды происходит сильное смещение связывающих электронов и связь становится ионной.

**3 стадия - собственно диссоциация** – разрушение поляризованной молекулы и образование гидратированных ионов.



*степень диссоциации – отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, введенных в раствор:*

$$\alpha = N_{\text{и}} / N, \text{ (доли или проценты)}$$

$N_{\text{и}}$  – число молекул, распавшихся на ионы;  $N$  – число молекул, введенных в раствор.

**СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ**: хорошо диссоциируют на ионы,  $\alpha > 30\%$

почти все соли; кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ).

**СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ**: плохо диссоциируют на ионы,  $\alpha < 30\%$

большинство органических кислот, некоторые неорганические ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  )

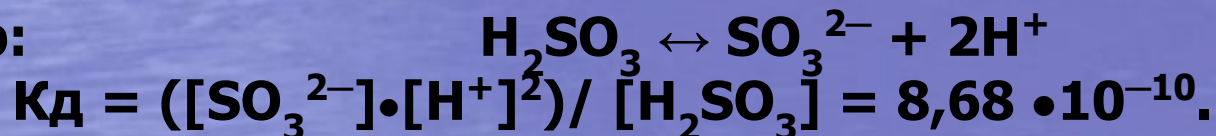
$\text{Kt}_m \text{An}_n \leftrightarrow m\text{Kt}^{n+} + n\text{An}^{m-}$  - равновесие  
константа диссоциации (ионизации):

$$K_d = \frac{[\text{Kt}^{n+}]^m \cdot [\text{An}^{m-}]^n}{[\text{Kt}_m \text{An}_n]} =$$

const при данной температуре!!!.

$[\text{Kt}^{n+}]$  и  $[\text{An}^{m-}]$  – молярные равновесные концентрации ионов электролита;  $[\text{Kt}_m \text{An}_n]$  – молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Пример:



Степень диссоциации зависит:

- Природа электролита;
- природа растворителя: чем  $\uparrow \epsilon$  растворителя, тем  $\uparrow \alpha$ ;
- концентрация растворенного вещества – закон разбавления

Оствальда:

**Только для слабых электролитов!!!!**

$$K_{\text{дисс}} = (C \cdot \alpha^2) / (1 - \alpha) = \text{const при данной } T$$

Слабый электролит  $\alpha \ll 1$ :

$$K_{\text{дисс}} = C \cdot \alpha^2 \implies \alpha = \sqrt{K_{\text{дисс}} / C}$$



**Принцип Ле Шателье!!!!**

$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  или  $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- + 56,6 \text{ кДж/моль}$   
 $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-9}$ , амфотерные свойства

$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{const}$  при  $T = \text{const}$

$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

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

$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  – ионное произведение воды, = const при 298 К

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ .

$-\lg([\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -\lg 10^{-14}$

$-\lg[\text{H}^+] + (-\lg[\text{OH}^-]) = -\lg 10^{-14}$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14 = \text{const}$

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  – водородный показатель – показатель концентрации ионов водорода;  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$  – гидроксильный показатель – показатель концентрации гидроксид-анионов

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  и  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  нейтральная среда

Для кислых растворов:

$[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$

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

Для щелочных растворов:

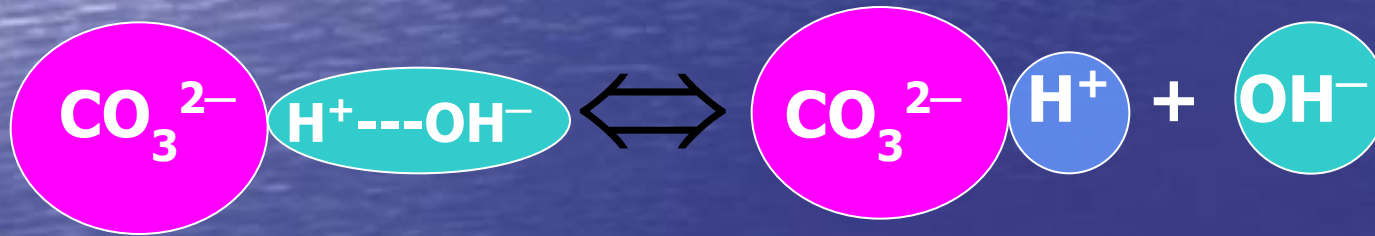
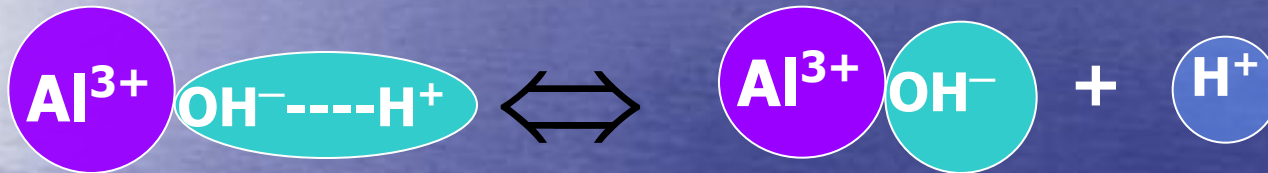
$[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$

$\text{pH} > 7 > \text{pOH}$ .

В общем случае гидролиз - обменная реакция между веществом и водой (от греч. hýdor – вода и lysis – разложение).

*Гидролиз соли – взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабо диссоциирующих соединений.*

**Механизм гидролиза солей заключается в поляризационном взаимодействии ионов соли с их гидратной оболочкой:**



Сильным поляризующим действием обладают: катионы d-элементов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и др.), анионы слабых кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  и др.),  $\text{Mg}^{2+}$ .

В общем случае:

1)  $\uparrow$  заряда иона

2)  $\downarrow$  радиуса иона



**Сильное поляризующее действие**



## ТИПЫ ГИДРОЛИЗА:

1) *Гидролиз по катиону* – гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:



$$K_p = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_r = K_p [\text{H}_2\text{O}]^2 = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

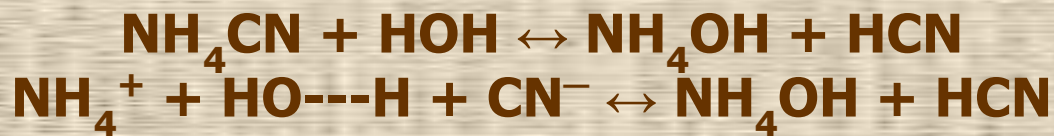
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] 10^{-14}}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{K_d}$$

2) *Гидролиз по аниону* – гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием:



$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д}}(\text{K}_2\text{HPO}_4)}$$

3) *Полный гидролиз* – гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием:



$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д}}(\text{HCN}) K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})}$$

## Произведение растворимости:

Равновесие между осадком малорастворимого сильного электролита и насыщенным раствором:



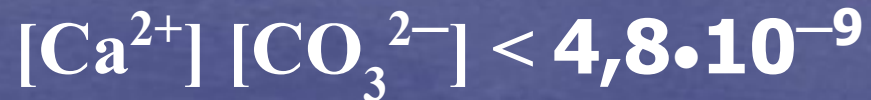
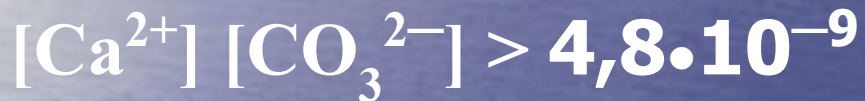
$$K_p = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$[\text{AgCl}] = \text{const}$$



$$K_p \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const} = \text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

Пример:  
ПР ( $\text{CaCO}_3$ ) =  $4,8 \cdot 10^{-9}$



Выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$



Осадок  $\text{CaCO}_3$  не выпадает

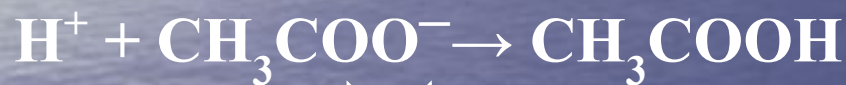
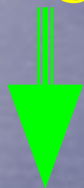
# Буферные растворы -

Растворы с постоянным значением рН

## 1) Слабая к-та + соль этой к-ты



+ к-та



**рН не меняется**

+ основание  
 $\text{OH}^-$



**рН не меняется**

$$pH = -\lg K_d - \lg \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{соль}}}$$

## 2) Слабое основание + соль этого основания

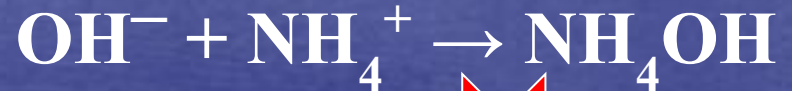


+ к-та



**pH не меняется**

+ основание



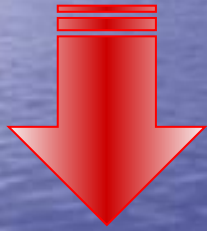
**pH не меняется**

$$pH = 14 - (-\lg K_d) + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соль}}}$$

**Растворимость твердых и жидких веществ в жидкостях не зависит от давления, но зависит от температуры!!!**

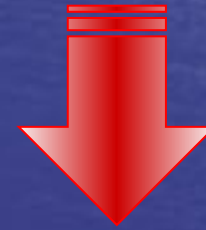


**Растворение  
сопровождается  
выделением  $Q$   
 $\Delta H < 0$**



**При нагревании  
растворимость ↓**

**Растворение  
сопровождается  
поглощением  $Q$   
 $\Delta H > 0$**



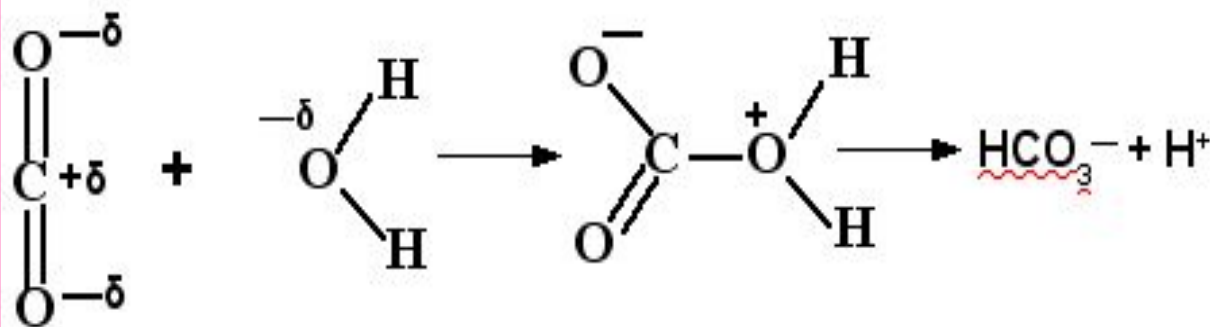
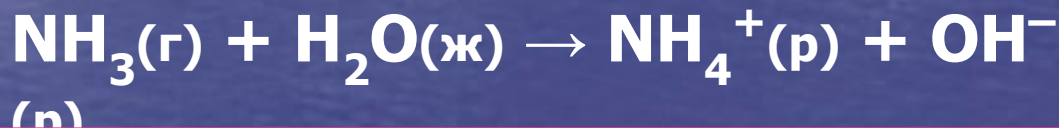
**При нагревании  
растворимость ↑**

# Газы растворяются в жидкостях:

За счет сил ван-дер-ваальса

Например,  $O_2$  и  $N_2$  в  $H_2O$

за счет химического взаимодействия с молекулами растворителя





# Растворимость газов в жидкостях зависит от давления!!!

закон Генри:

$$C(X) = K_H(X) \cdot p(X)$$

$C(X)$  – молярная концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л;  $p(X)$  – парциальное давление газа над раствором, Па;  $K_H(X)$  – постоянная Генри для газа  $X$ , моль·л<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup>. Она зависит от природы газа, растворителя и температуры.

**З-н Генри справедлив только при невысоких давлениях и только для газов, не взаимодействующих химически с растворителем!!!**

растворимость газов в жидкостях уменьшается при растворении в них электролитов, т.к. электролиты при диссоциации связывают молекулы воды

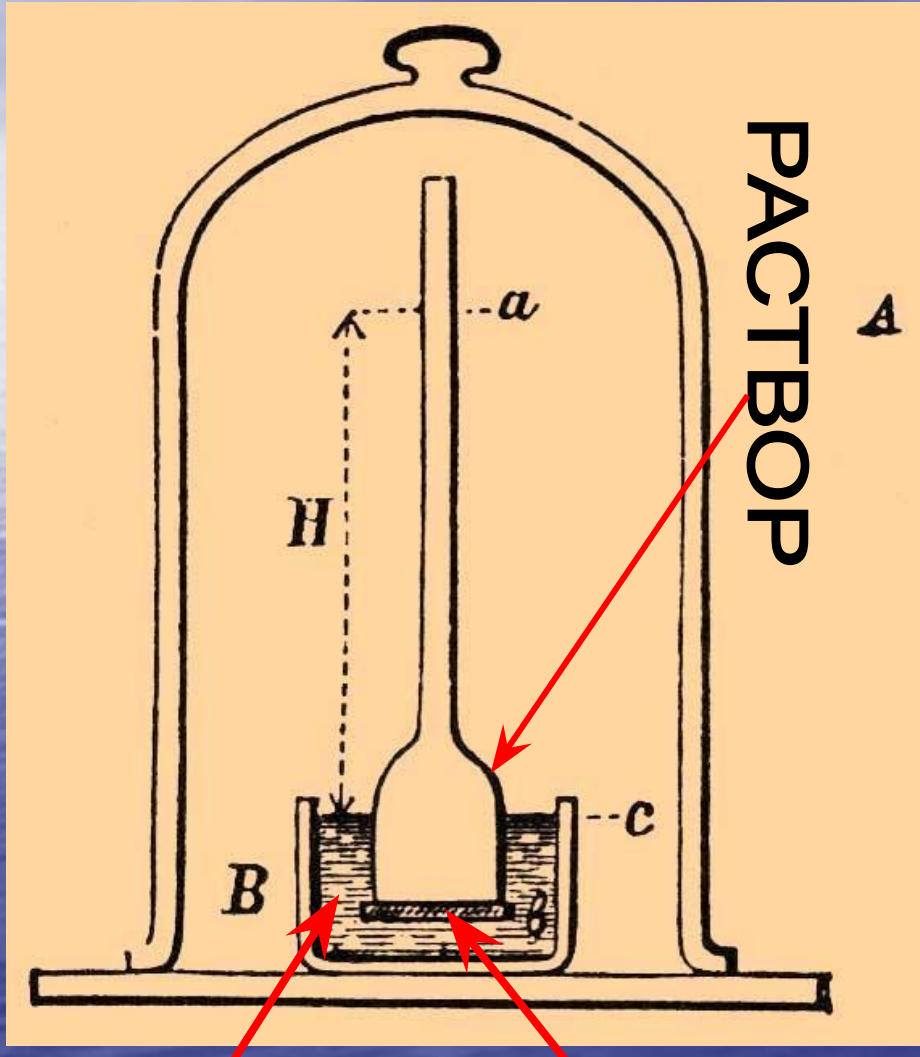
# СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТВЕРДЫХ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТИ

Зависящие от природы растворенного вещества (цвет, плотность и др.)

независящие от природы растворенного вещества, а только от количества растворенных частиц – коллигативные свойства. Основная причина – уменьшение количества свободных молекул растворителя.

# ОСМОС

Осмотическое давление — мера стремления растворителя к переходу через полупроницаемую перегородку в данный раствор. Оно численно равно тому давлению, которое надо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.



растворитель ПОЛУПРОНИЦАЕМАЯ  
ПЕРЕГОРОДКА

Для растворов не электролитов:

$$\pi = C_m RT,$$

$C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/л,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура, К.

Р-р сахара при 293К

$$\pi = 4,36 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Для растворов электролитов:

$$\pi = i C_m RT,$$

$i > 1$  – изотонический коэффициент – во сколько раз  $\uparrow C_m$  ионов за счет диссоциации

Чем больше число молекул или ионов в растворе, тем больше осмотическое давление раствора!!!

Морская вода  
 $\pi = 2,83 \cdot 10^6 \text{ Па}$



**Куриные яйца  
после  
эксперимента по  
осмосу**

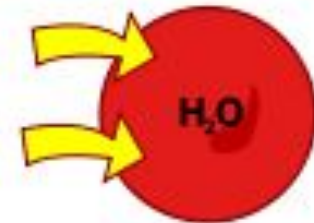
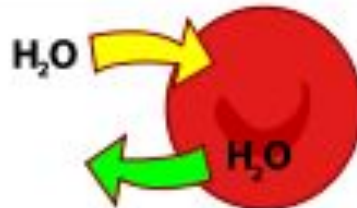
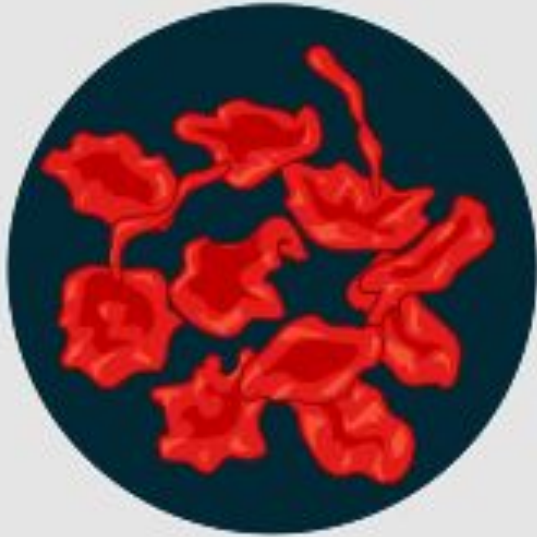
**Т.Судакова, СамГТУ**

# Клетки крови после выдержки в различных растворах

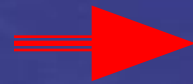
Гипертонический

Изотонический

Гипотонический



Чтобы этого не произошло



Буферные системы крови

**Понижение давления пара растворителя над раствором - закон Рауля:**

$$\Delta p / p_0 = n_{\text{в}} / (n_{\text{в}} + n_0)$$

**$\Delta p$  – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;**

**$p_0$  - давление насыщенного пара чистого растворителя;  $n_{\text{в}}$  – количество молей растворенного вещества;**

**$n_0$  – количество молей растворителя;**

**$n_{\text{в}} / (n_{\text{в}} + n_0)$  – мольная доля растворенного вещества.**

**Чем больше мольная доля растворенного вещества, тем сильнее уменьшается над раствором давление насыщенного пара растворителя.**

**Частицы растворенного вещества  
удерживают молекулы растворителя**

**Температура замерзания растворов ниже, чем температура замерзания чистого растворителя; понижение температуры**

**Не электролиты**

$$\Delta T_z = K_{кр} \cdot C_m$$

**Электролиты**

$$\Delta T_z = K_{кр} \cdot C_m \cdot i$$

**$C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг р-ля,  $K_{кр}$  – криоскопическая константа растворителя;**

**для воды  $K_{кр} = 1,86(^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}) \setminus \text{моль}$ .**

**Например, хлоридом кальция можно понизить температуру замерзания воды с  $0^{\circ}\text{C}$  до  $-55^{\circ}\text{C}$ .**



**Температура кипения растворов выше, чем температура кипения чистого растворителя; повышение температуры кипения**

**Не электролиты**

$$\Delta T_k = K_{\text{э}} \cdot C_m,$$

**Электролиты**

$$\Delta T_k = K_{\text{э}} \cdot C_m \cdot i$$

**$K_{\text{э}}$  – эбулиоскопическая константа растворителя,  
для воды  $K_{\text{э}} = 0,512(^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}) \backslash \text{моль},$**