

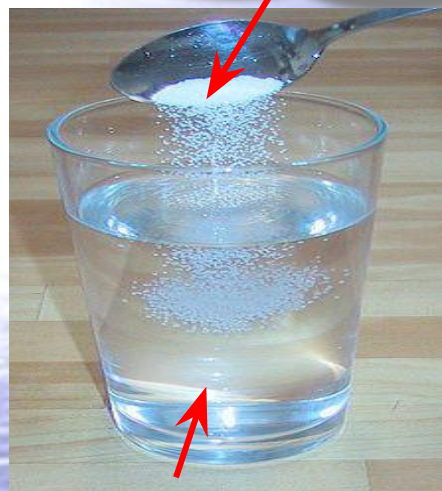
РАСТВОРЫ

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 (CO_2 в воде, HCl , NH_3 в воде)

жидкость – жидкость (спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде, бром Br_2 в воде, уксусная кислота CH_3COOH в воде)

жидкость – твердое вещество (соль KCl в воде, сахар в воде, йод 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

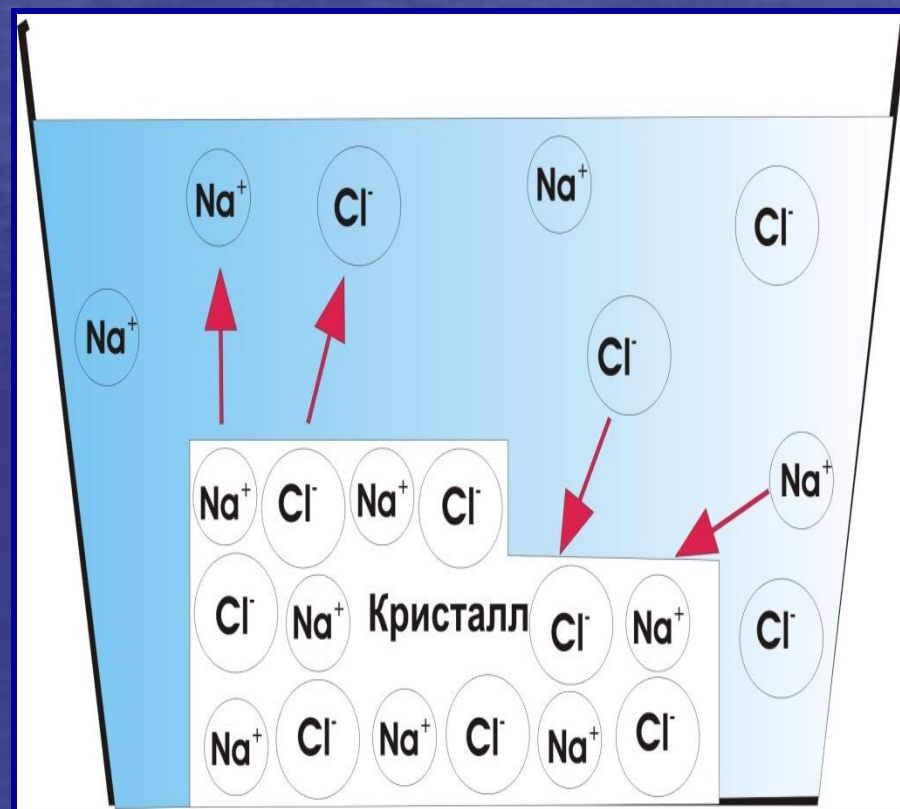
- молекулярного типа (растворы неэлектролитов), не проводят электрический ток .

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

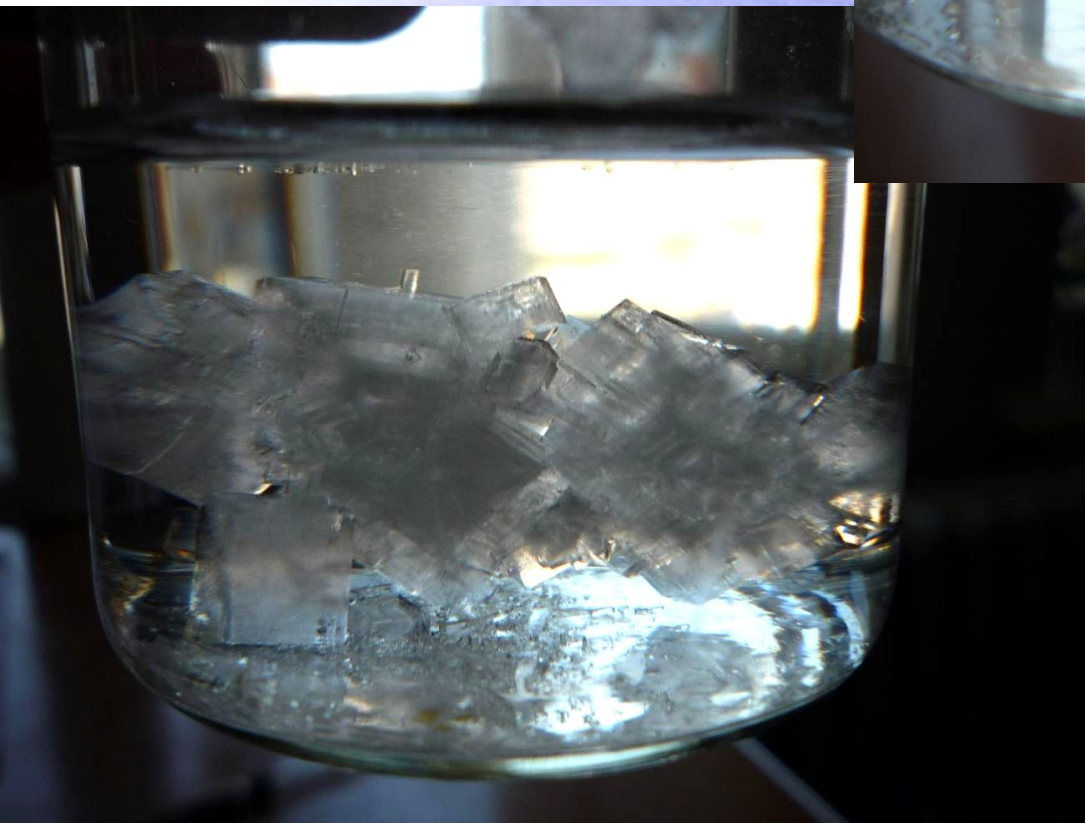
коэффициент растворимости – масса вещества, при растворении которой в 100 г растворителя при данной температуре, образуется насыщенный раствор (зависит от температуры, при которой происходит растворение!!!).

НЕНАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР- растворено вещества меньше растворимости

ПЕРЕСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР – растворено вещества больше растворимости

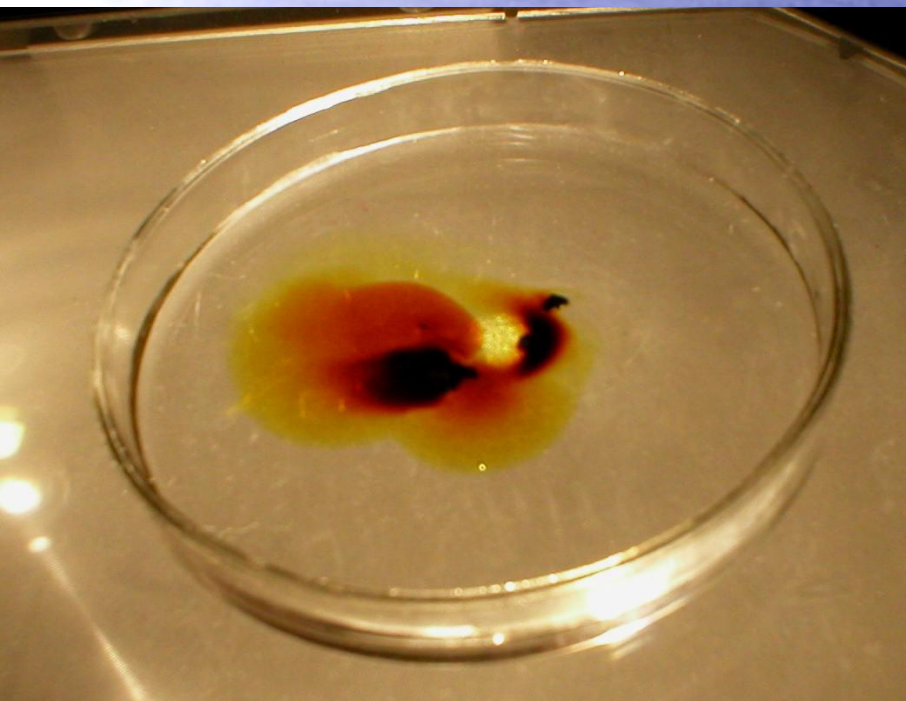


**Кристаллы KCl в его
пересыщенном
водном растворе**

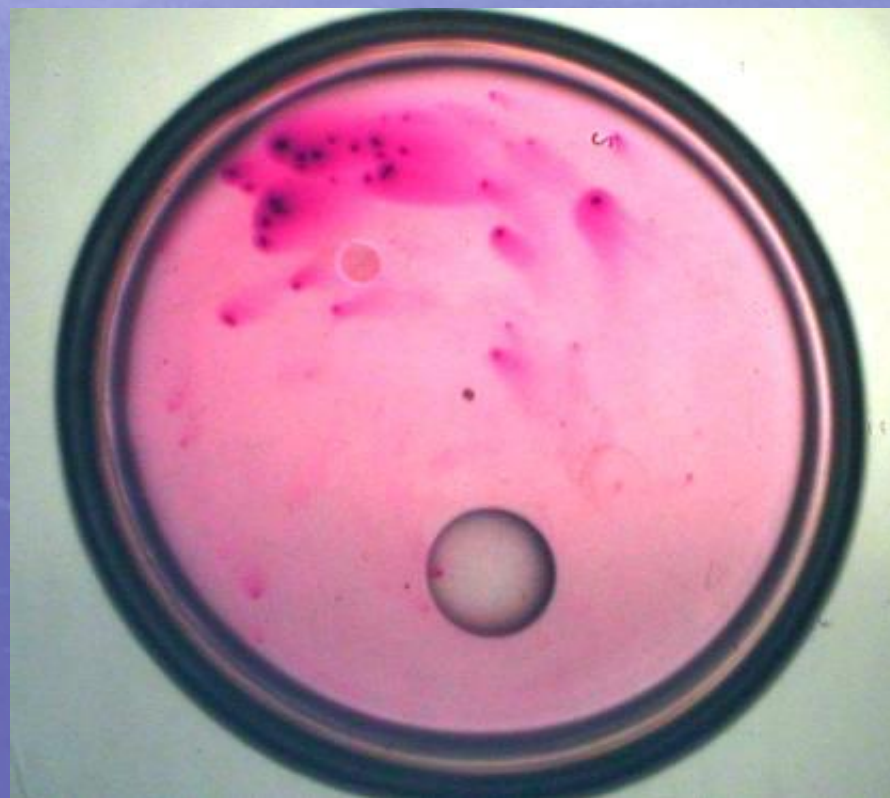


эмпирическое правило растворения:

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



йод I_2 в спирте



$KMnO_4$ и CCl_4 в воде



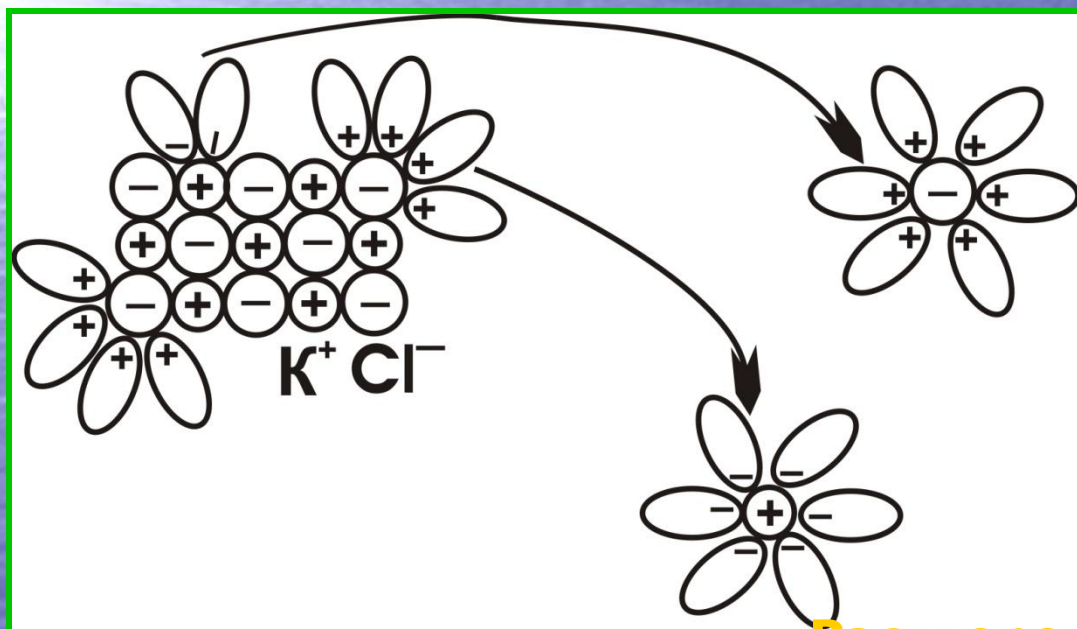
Концентрация вещества в растворе – количество растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации:

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

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.



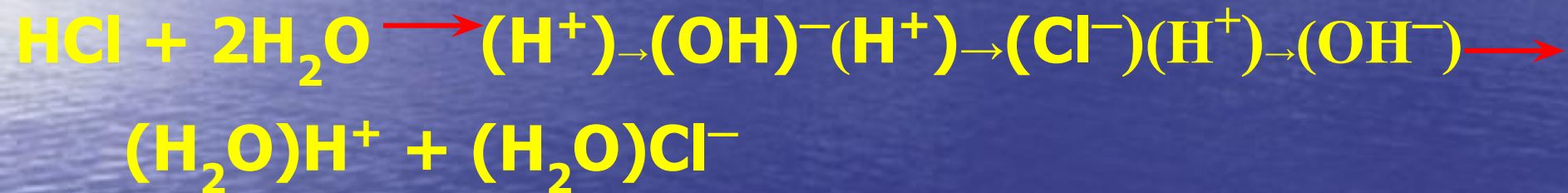
Диполь воды

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 (H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3), основания (NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , LiOH , Ba(OH)_2).

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

большинство органических кислот, некоторые неорганические (H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HClO , H_3BO_3 , Hg_2Cl_2 , Fe(SCN)_3)

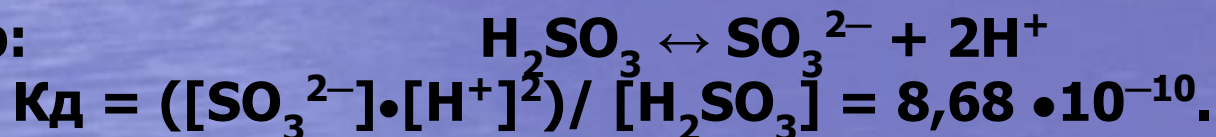
$\text{Kt}_m \text{An}_n \leftrightarrow m\text{Kt}^{n+} + n\text{An}^{m-}$ - равновесие
константа диссоциации (ионизации):

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

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

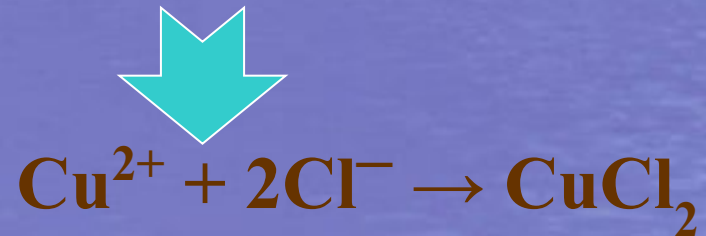
Оствальда:

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:

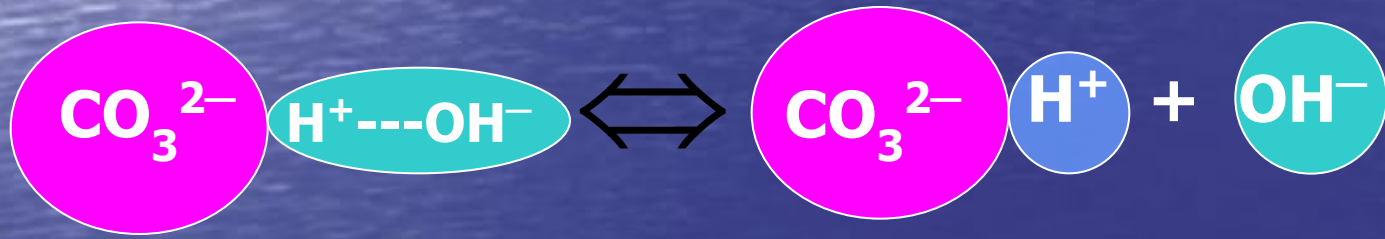
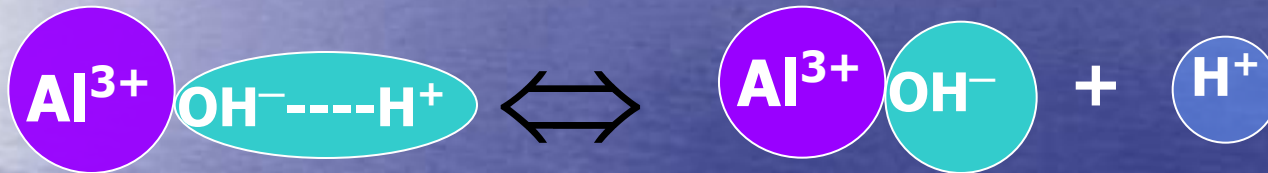
$[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$

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

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 (Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} и др.), анионы слабых кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и др.), 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:



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

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

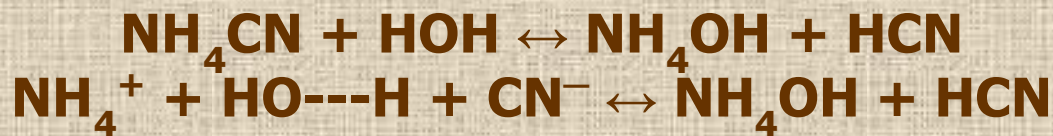
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] 10^{-14}}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{K_d}$$

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:



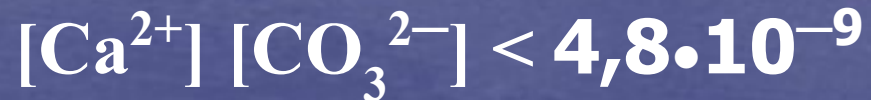
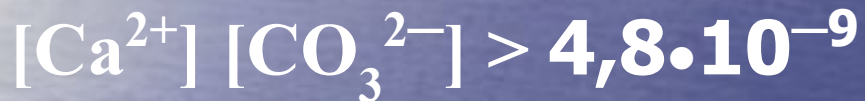
$$K_p = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

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



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

Пример:
ПР (CaCO_3) = $4,8 \cdot 10^{-9}$



Выпадает осадок CaCO_3



Осадок CaCO_3 не выпадает

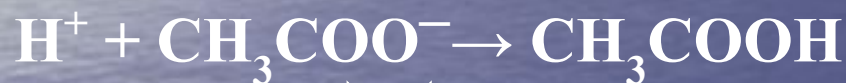
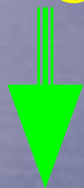
Буферные растворы -

Растворы с постоянным значением рН

1) Слабая к-та + соль этой к-ты



+ к-та



рН не меняется

+ основание



рН не меняется

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



2) Слабое основание + соль этого основания

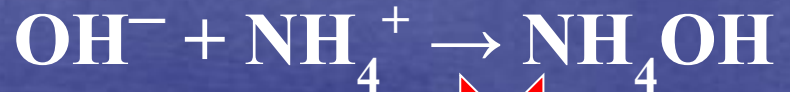


+ к-та



pH не меняется

+ основание



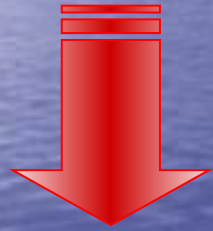
pH не меняется

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

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

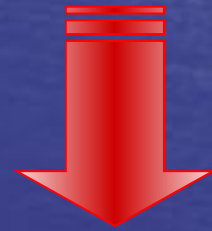


**Растворение
сопровождается
выделением Q
 $\Delta H < 0$**



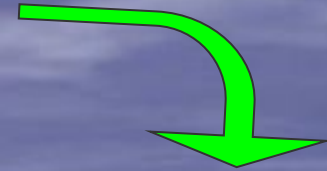
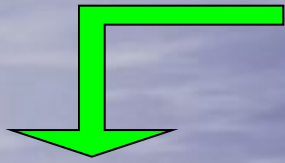
**При нагревании
растворимость ↓**

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



**При нагревании
растворимость ↑**

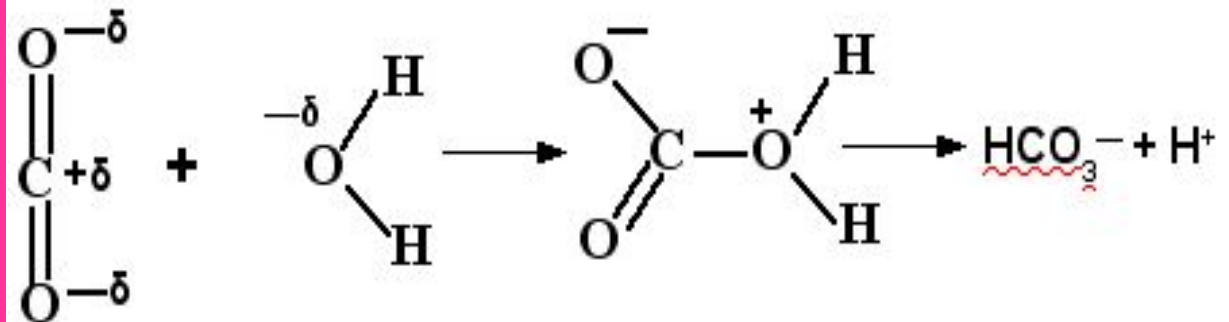
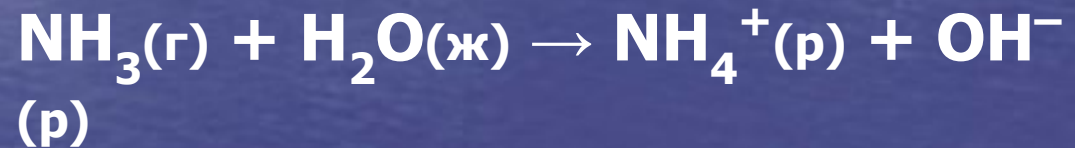
Газы растворяются в жидкостях:



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⁻¹·Па⁻¹. 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

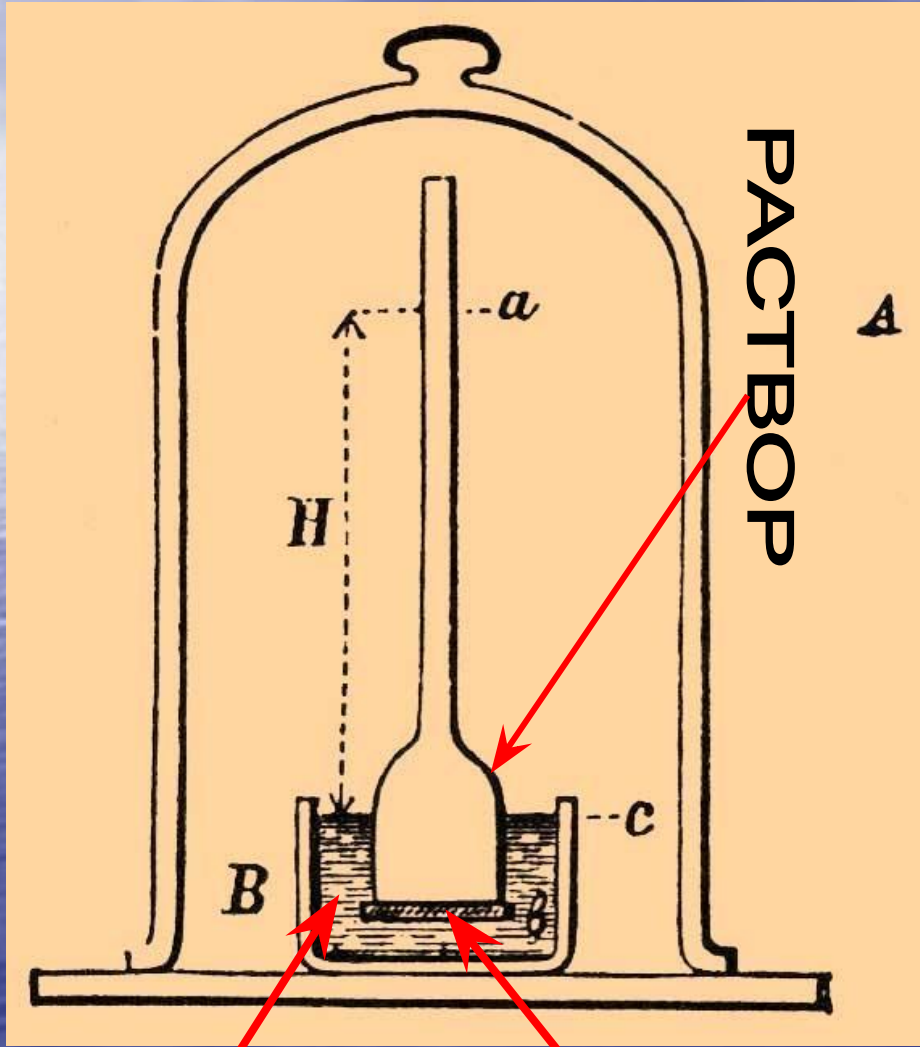
СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТВЕРДЫХ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТИ

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

ОСМОС

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**

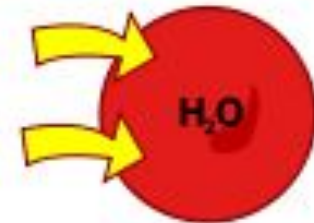
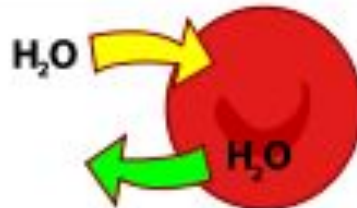
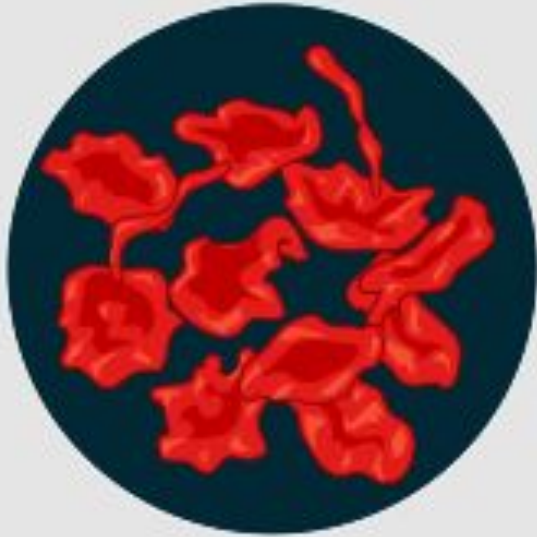


Клетки крови после выдержки в различных растворах

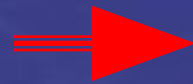
Гипертонический

Изотонический

Гипотонический



Чтобы этого не произошло



Буферные системы крови



Понижение давления пара растворителя над раствором - закон Рауля:

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

Δp – 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°C до -55°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 $K_{\text{э}} = 0,512(^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}) \setminus \text{моль},$

