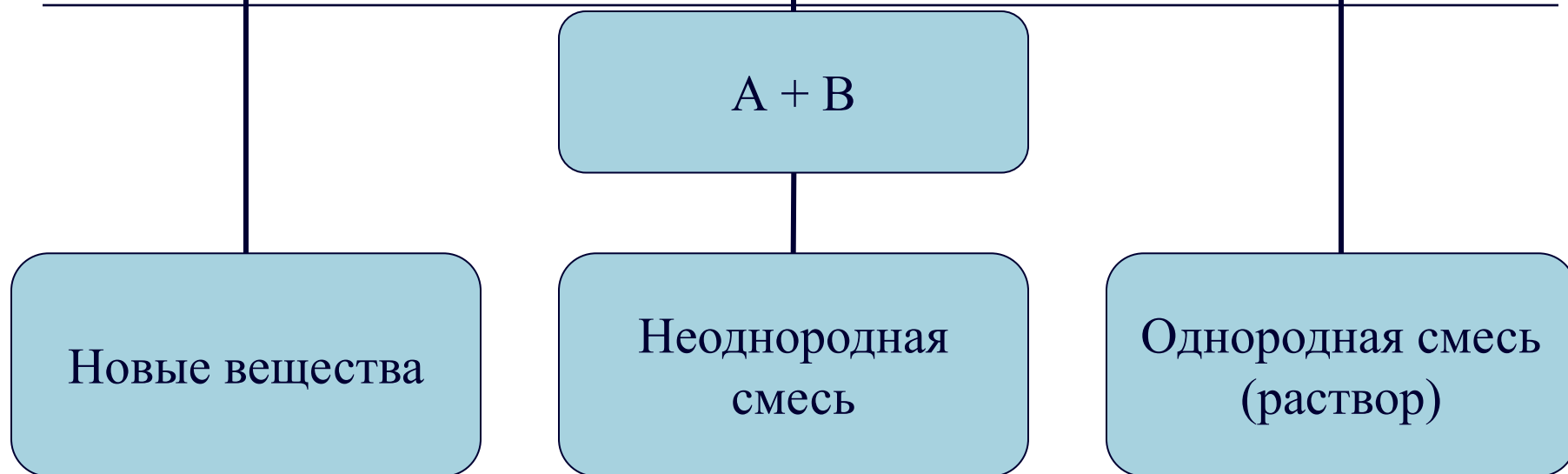


Лекция .

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

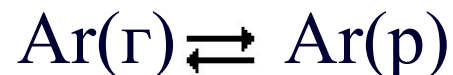


Растворимость
вещества – его
концентрация в
насыщенном растворе

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 $\leftarrow$

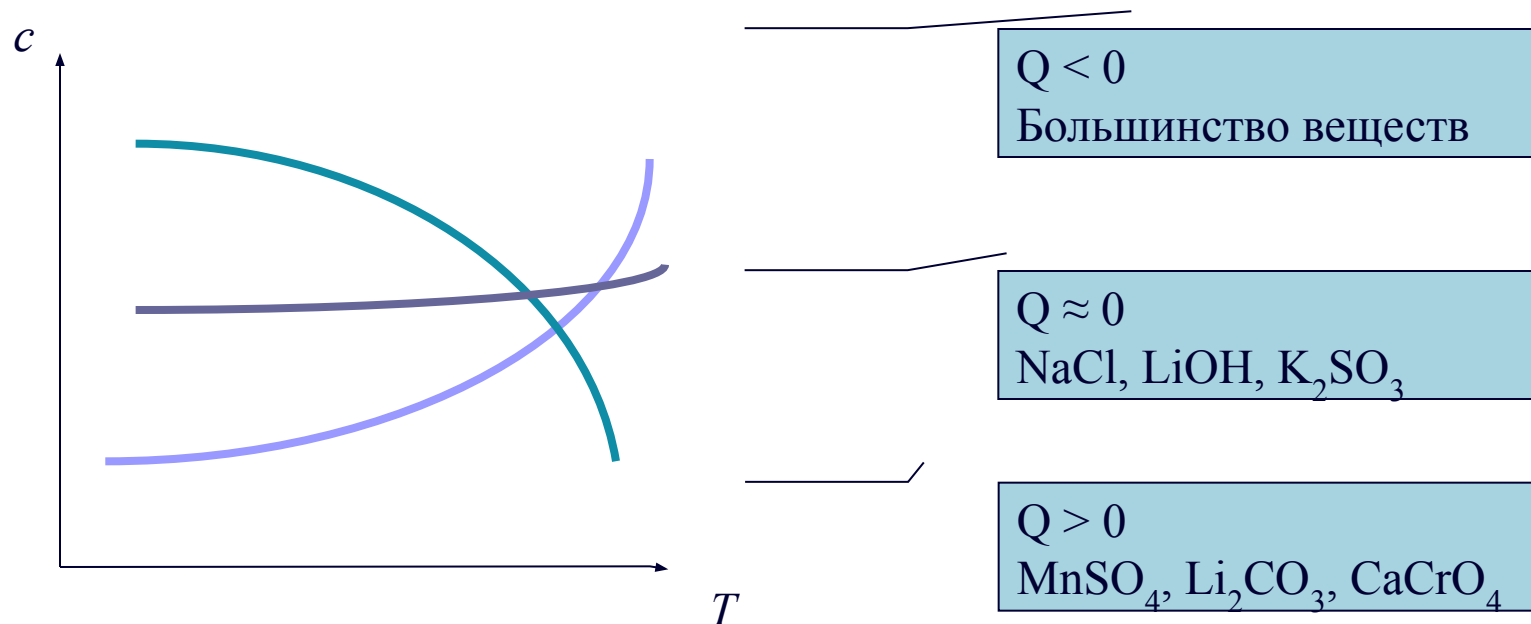
(растворимость уменьшается)

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:

$$\alpha_0 = n_r / n_o ,$$

где α_0 - истинная степень ЭД,

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

n_o - 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 электролиты: сильные кислоты, щелочи и большинство солей (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , KOH , NaOH , Ba(OH)_2 , NaCl , KNO_3).

Слабые электролиты: слабые кислоты и слабые основания (CH_3COOH , H_2CO_3 , HCN , HF , HNO_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и H_2O .

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



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

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

$$[\text{MA}]$$

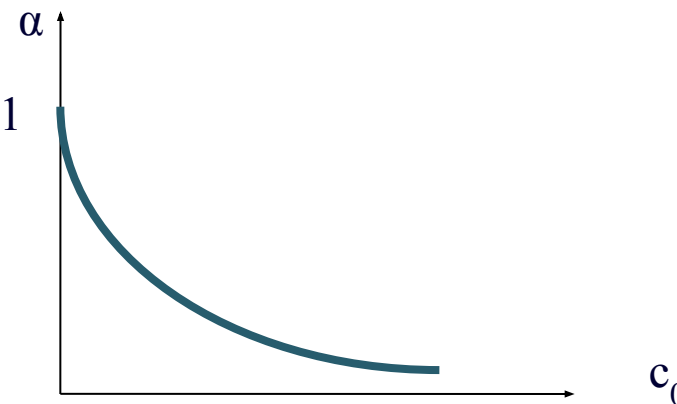
$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c_0$$

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

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

$$K_D = \alpha^2 c_0$$

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



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



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 ⁻
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид	Cl ⁻
Бромоводородная	HBr	Бромид	Br ⁻
Иодоводородная	HI	Иодид	I ⁻
Сероводородная	H ₂ S	Сульфид	S ²⁻
Селеноводородная	H ₂ Se	Селенид	Se ²⁻
Теллуридоводородная	H ₂ Te	Теллурид	Te ²⁻
Циановодородная	HCN	Цианид	CN ⁻

Таблица 3.2. Кислородсодержащие кислоты и их соли

Название кислоты*	Формула кислоты	Название аниона	Формула аниона
Угльная (+4)	H_2CO_3	Карбонат	CO_3^{2-}
Азотистая (+3)	HNO_2	Нитрит	NO_2^-
Азотная (+5)	HNO_3	Нитрат	NO_3^-
Метафосфорная (+5)	HPO_3	Метафосфат	PO_3^-
Ортофосфорная (+5)	H_3PO_4	Ортофосфат	PO_4^{3-}
Дифосфорная (+5)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфат	$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
Сернистая (+4)	H_2SO_3	Сульфит	SO_3^{2-}
Серная (+6)	H_2SO_4	Сульфат	SO_4^{2-}
Хлорноватистая (+1)	HClO	Гипохлорит	ClO^-
Хлористая (+3)	HClO_2	Хлорит	ClO_2^-
Хлорноватая (+5)	HClO_3	Хлорат	ClO_3^-
Хлорная (+7)	HClO_4	Перхлорат	ClO_4^-
Хромовая (+6)	H_2CrO_4	Хромат	CrO_4^{2-}
Дихромовая (+6)	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Марганцовистая (+6)	H_2MnO_4	Манганат	MnO_4^{2-}
Марганцевая (+7)	HMnO_4	Перманганат	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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Диссоциация слабых оснований — обратимый процесс:



Протолитическая теория кислот и оснований

1923 г.

Йоханес Брёнстед

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.



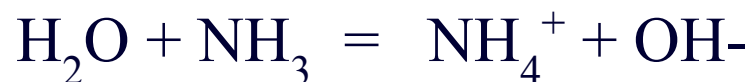
слабая сопряж. к-та сопряж. основание

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



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

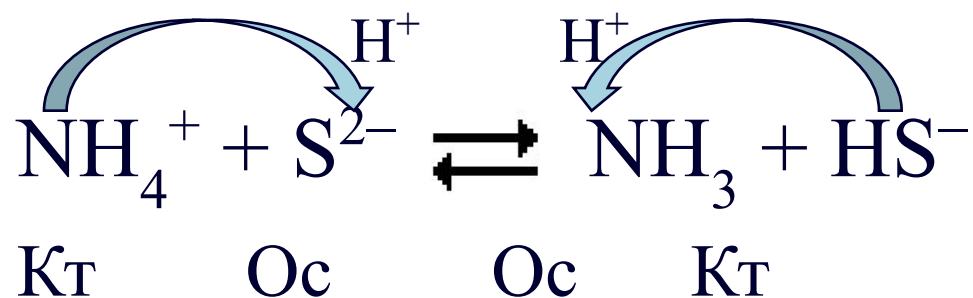
Амфолиты — молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протон, а следовательно, вступать в реакции, характерные как для кислот, так и для оснований.



Амфолитами являются

- ❖ гидроксиды некоторых металлов (Zn, Al, Pb, Sn, Cr)
- ❖ гидроанионы многоосновных кислот, например HCO_3^- , 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

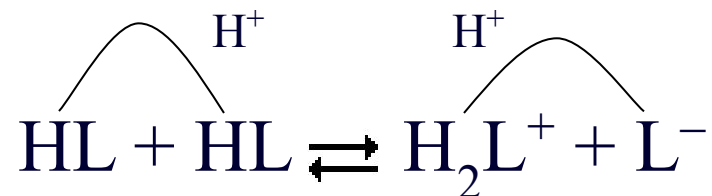
□ Апротонные:



□ Протонные



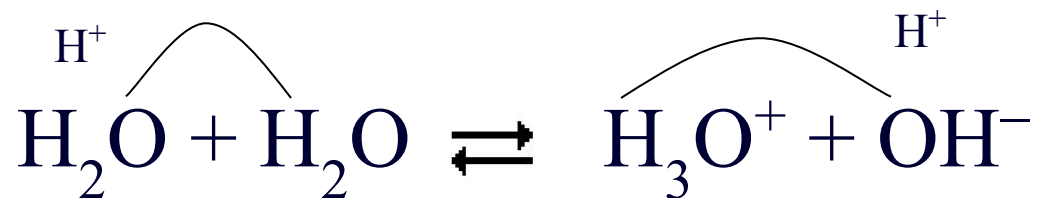
□ Автопротолиз:



□ Константа автопротолиза (ионное произведение):

$$K_s = [\text{H}_2\text{L}^+] [\text{L}^-]$$

Ионное произведение воды



При стандартной температуре 298 К (25 °С):

$$K_B (K_w) = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_B (K_w) = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде при 25 °С:

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

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 (pH)

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

pH крови = 7,3-7,4

pH желудочного сока = 0,9-1,5 [взр.],

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

pH слюны = 7,3-7,9

Шкала pH

При $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л

(например, в 0,1 М растворе HCl)

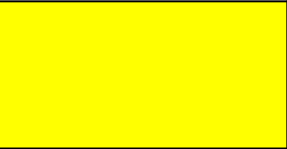
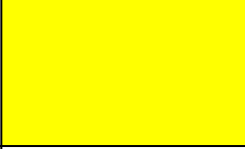
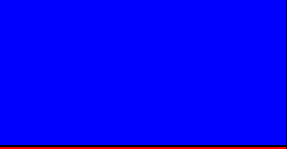
pH = 1 (нижний предел).

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	
Метиловый оранжевый		красный	3,1–4,4		оранжево-жёлтый
Лакмус		красный	5,0–8,0		синий
Бромтимоловый синий		жёлтый	6,0–7,6		синий
Фенолфталеин		бесцветный	8,2–10,0		малиново-красный