

Растворы

Раствор – гомогенная система, переменного химического состава, состоящая из двух и более компонентов: растворитель и растворенное вещество (вещества).

Классификация растворов

- по агрегатному состоянию:
газовые(воздух), жидкие(морская вода),
твердые (сплавы)
- по составу растворителя (водные,
аммиачные, бензольные и др.)

По размеру частиц или по степени измельченности (дисперстности):

II

- **Взвеси (грубодисперстные системы)** - размер частиц 10^{-3} - 10^{-5} см. Взвеси - очень непрочные, гетерогенные системы.

Грубодисперстные системы обычно бывают в виде суспензий, эмульсий, аэрозолей.

Приведите примеры природных грубодисперсных систем?

Коллоидные растворы - размер

частиц

$10^{-5} - 10^{-7}$ см. Примером коллоидных ДС служат растворы клея и желатины.

Коллоидные растворы отличаются тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (эффект Тиндаля).

Истинные растворы –

размер частиц $10^{-7} - 10^{-8}$ см, это гомогенные, устойчивые ДС.

■ **по отношению к равновесию (растворимое вещество – раствор)**

(насыщенный, ненасыщенный, перенасыщенный)

Насыщенный раствор – находится в равновесии с твердым не растворившемся веществом, т.е. скорость растворения равна скорости его кристаллизации.

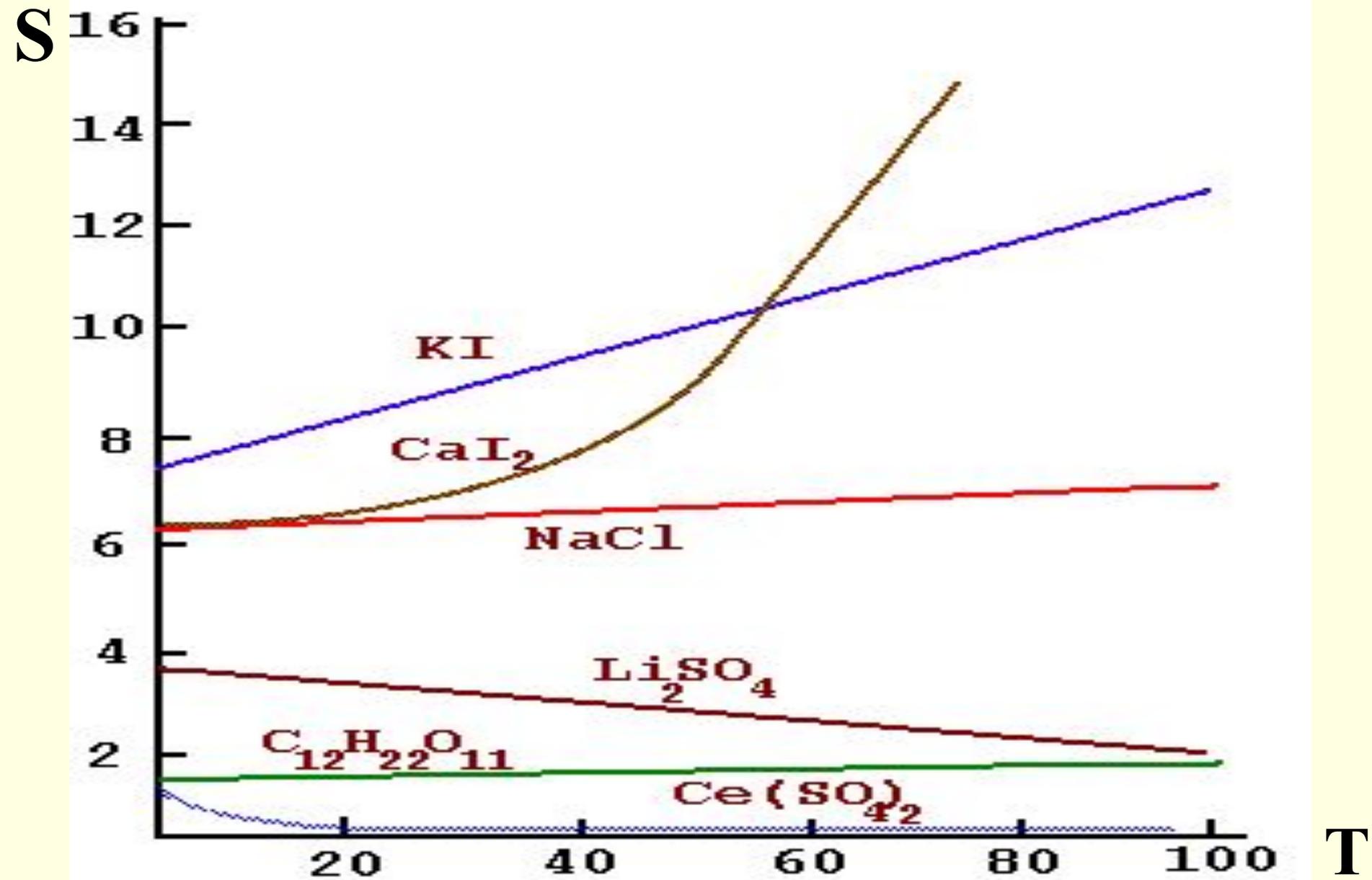
Концентрация насыщенного раствора наз. **растворимостью** с указанием температуры, при которой она определена.

- **Растворимость** - число моль растворенного в-ва в одном литре раств-ля (в состоянии насыщения)

$$S_i = \frac{n_i}{V} \quad [\text{моль/л}]$$

- **Коэфф. растворимости** - масса раств-го компонента в 100 г. раств-ля
- **Ненасыщенный раствор** - содержит раств-го в-ва меньше равновесного кол-ва, т.е. скорость растворения больше скорость кристаллизации.
- **Перенасыщенный раствор** - скорость кристаллизации больше скорость растворения.

Растворимость некоторых веществ при различных температурах



Способы выражения концентрации растворов

1) **Массовая доля (ω)** - отношение массы раств-го в-ва к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad [\%]$$

2) **Мольная доля (N)** - отношение числа моль раств-го в-ва к общему числу моль всех в-в, образующих раствор:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n}$$

3) **Моляльность** (C_m) - отношение числа моль растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} ; [\text{МОЛЬ/КГ}]$$

1) **Молярная концентрация вещества**
(**С_М**) – отношение числа моль
растворенного вещества к объему
раствора

$$C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} ; [\text{моль/л}]$$

2) Молярная конц-ция эквивалентов
в-ва (Сэ) –
КОЛ-ТВО (МОЛЬ) ЭКВИВАЛЕНТОВ

растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C_{\text{Э}} = \frac{m_1}{M_{\text{Э}} \cdot V} ; [\text{МОЛЬ/Л}]$$

3) **Титр (Т)** - масса (г) растворенного вещества в 1 мл р-ра

$$T = \frac{m_2}{V} ; [\mathbf{г/мл}]$$

Химическая теория растворов

- Физико-химическая теория растворов разработана
- Д.И. Менделеевым,
- И.А. Каблуковым,
- В.А. Кистяковским и др.
- **Основной принцип теории:** между компонентами р-ров образуются хим. соединения определенного состава - сольваты (гидраты)

■ Между частицами внутри сольватов существует сильное взаимодействие и часто они образуют комплексы, в которых осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие

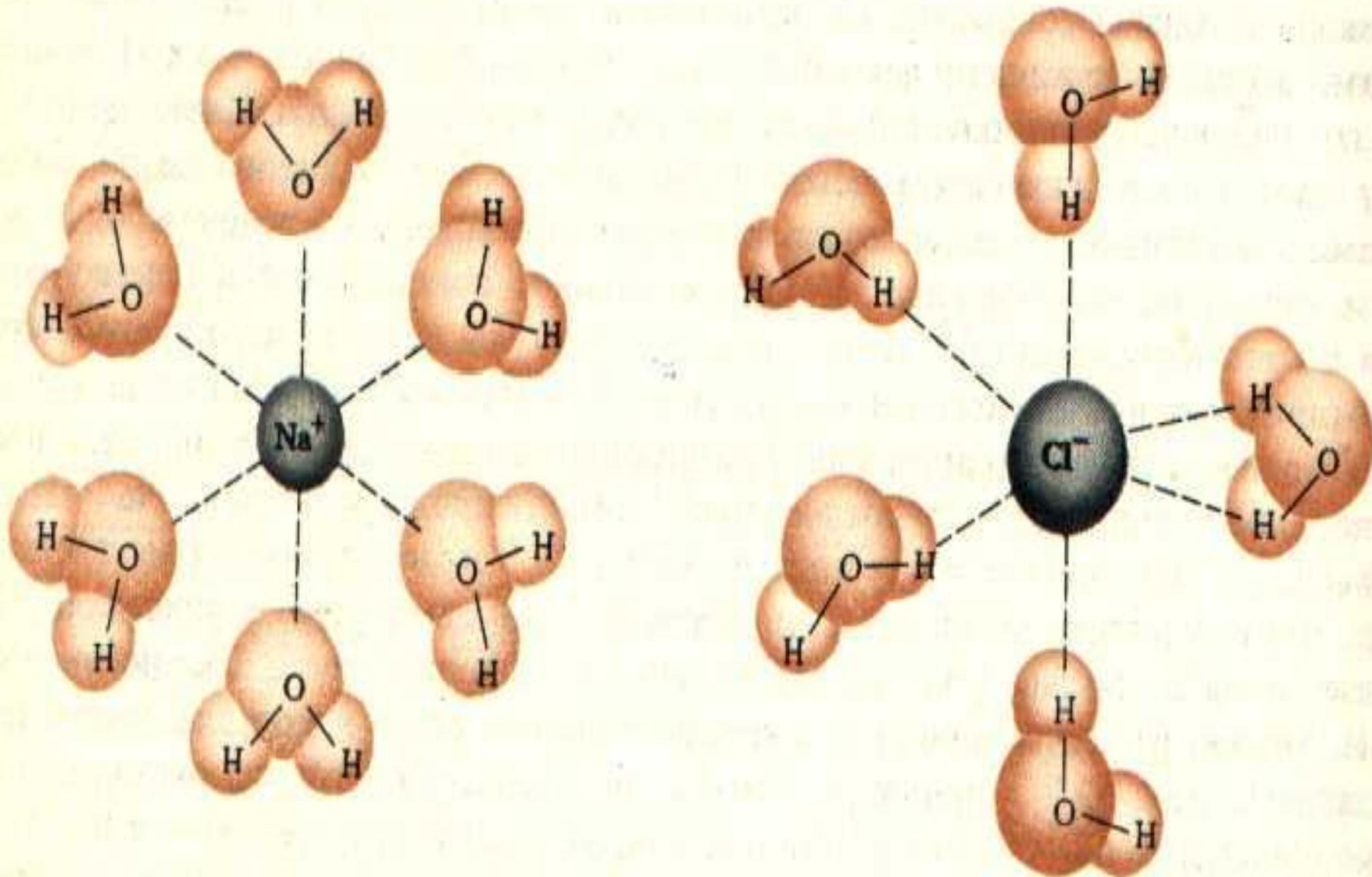


Механизм растворения

**твёрдого вещества в жидкости
состоит в том, что молекулы
растворителя образуют с
поверхностными молекулами
(атомами, ионами) химические
связи, при этом ослабляются связи
этих молекул внутри твёрдого
вещества**

- **В итоге образовавшийся комплекс отрывается и диффундирует в р-р**
- **Этот процесс обратим и с увеличением концентрации в-ва скорость обратного процесса (кристаллизации) становится все больше, сравниваясь со скоростью растворения**

Образование аквакомплексов



Влияние природы вещества на растворимость

- **Растворение - это химическое взаимодействие, которое проявляется в изменении объема раствора и тепловом эффекте**

Если тип межмолекулярных связей в компонентах р-ра и между ними одинаков, то возможны любые соотношения между компонентами р-ра

Подобное растворяется в подобном

■ **Примеры:**

- бесконечная растворимость спирта в воде (водородные связи)
- орг. в-в в орг-ких жидкостях (ван-дер-ваальсовы силы)
- ограниченная раств-сть солей (ионная связь) в воде (водородная связь)

■ Растворимость полярных веществ определяется природой растворителя. Большое значение имеет его диэлектрическая проницаемость (ϵ): чем она больше, тем легче диссоциация на ионы, т.к.

$$E_{CB} \approx \frac{q_+ q_-}{\epsilon \cdot d}$$

■ По этой причине многие соли лучше растворяются в воде ($\epsilon = 80$), чем в спирте ($\epsilon = 25$)

Термодинамика растворения

■ При растворении происходит три процесса: 1) перехода компонентов из индивидуального состояния в раствор (**фазовый переход**);

■ 2) **гидратация**;

■ 3) **диффузия**

Энтальпия растворения равна сумме энтальпий этих процессов:

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

- **Экзотермическое растворение** - при растворении газа или жидкости энтальпия фазового перехода меньше энтальпии гидратации и растворение сопровождается выделением тепла.
- **Эндотермическое растворение** – при растворении кристаллических веществ требуется значительная энергия (энергия кристаллической решетки) на их разрушение, которая больше энтальпии гидратации, и в этом случае процесс растворения сопровождается поглощением тепла.

- При растворении газов **энтропия** уменьшается.
- При растворении твердых веществ увеличивается.
- Растворение жидкостей сопровождается также увеличением энтропии.
- Образование раствора происходит самопроизвольно, энергия Гиббса процесса растворения отрицательна:

$$\Delta G_{\text{р-ния}} = \Delta H_{\text{р-ния}} - T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}} < 0$$

Взаимное влияние на растворимость

Растворитель	Растворен. вещество	$\Delta H_{\text{растворения}}$	$\Delta S_{\text{растворения}}$	Растворимость
Полярн. Жидк.	Ионный кристалл	либо >0 , либо <0	>0	Зависит от температуры
Полярн. Жидк.	Полярная жидкость	<0	>0	Всегда растворимы
Неполяр жидк.	Неполярная жидкость	≈ 0	≥ 0	Обычно растворимы
Полярн. Жидк.	Полярный газ	<0	<0	Растворимы при низких тем-рах
Жидк.	Неполяр. газ	≈ 0	<0	Мало-растворимы

При условии $\Delta G_{\text{р-ния}} < 0$, раствор является **ненасыщенным**.

При увеличении концентрации раствора энтропия уменьшается, и энтропийный фактор становится равным энтальпийному. Наступает состояние равновесия, при котором $\Delta G_{\text{р-ния}} = 0$. Такой раствор называется **насыщенным**.

При охлаждении образуются **пересыщенные растворы**.

Растворимость газов

- в жидкостях и тв. телах идет без разрушения крист. решетки
- теплота растворения определяется теплотой гидратации, которая всегда $\Delta H < 0$ (при нагревании растворимость уменьшается)
- уменьшается объем газа при его поглощении ($\Delta V < 0$), что соответствует $\Delta S < 0$
- это приводит к уменьшению растворимости с ув-ем температуры

Закон Генри

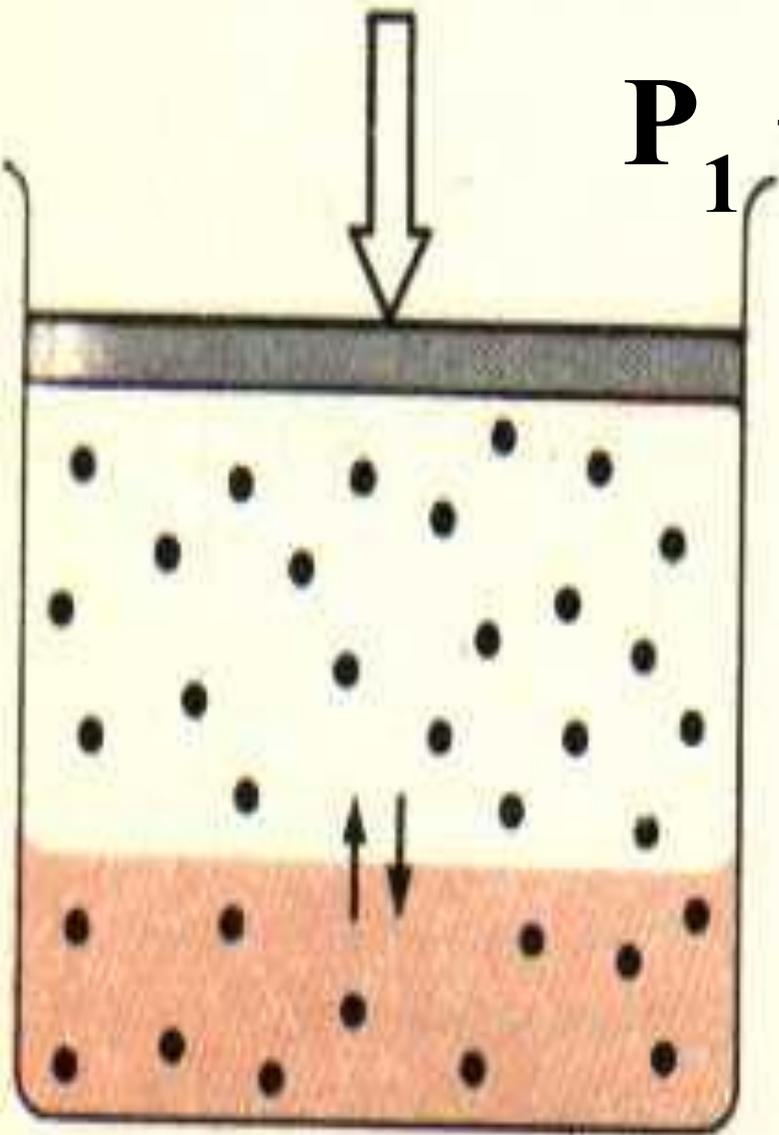
- Растворимость газа в жидкостях (и в твердых веществах) при постоянной температуре пропорциональна его давлению:

$$S_i = K \cdot P_i$$

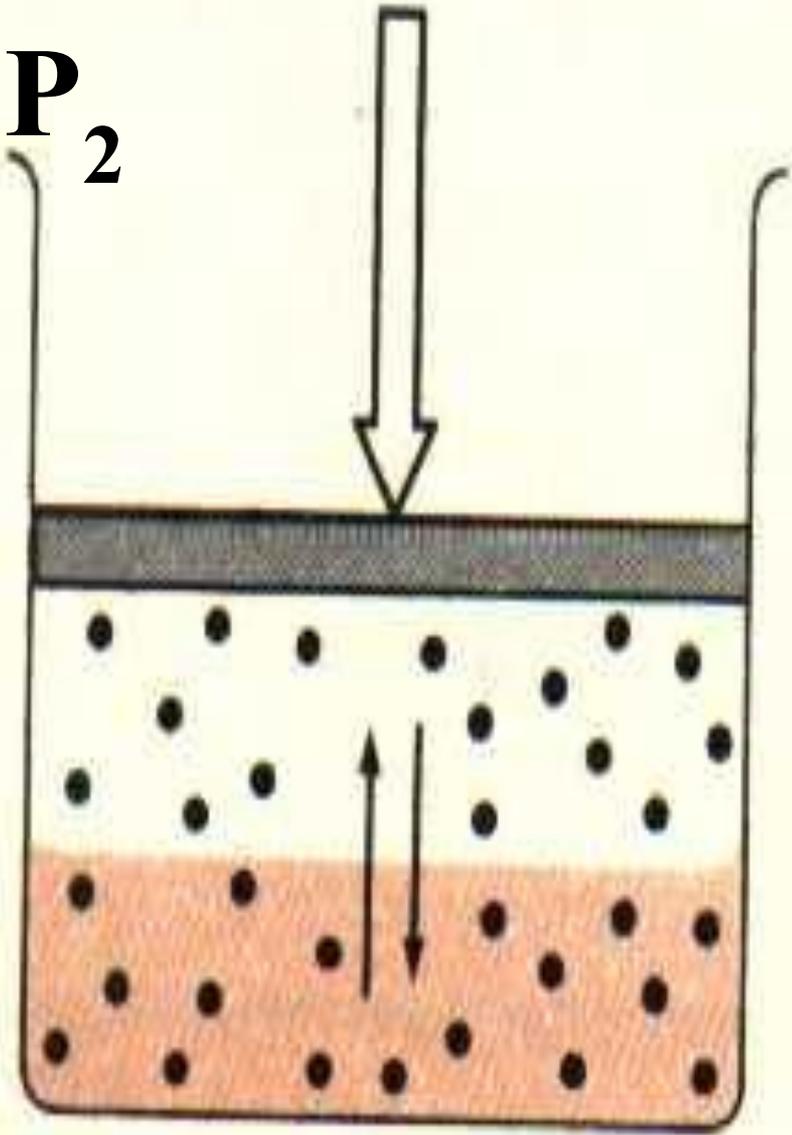
- Для смеси газов их раств-сти пропорциональны парциальным давлениям

$P_1 <$

P_2



a



b

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

- Р-ры неэлектролитов по свойствам приближаются к идеальным газам
- Их свойства пропорциональны концентрациям компонентов, они аддитивны (обусловлены коллективом частиц), поэтому их называют **коллигативными св-вами**

Коллигативные свойства

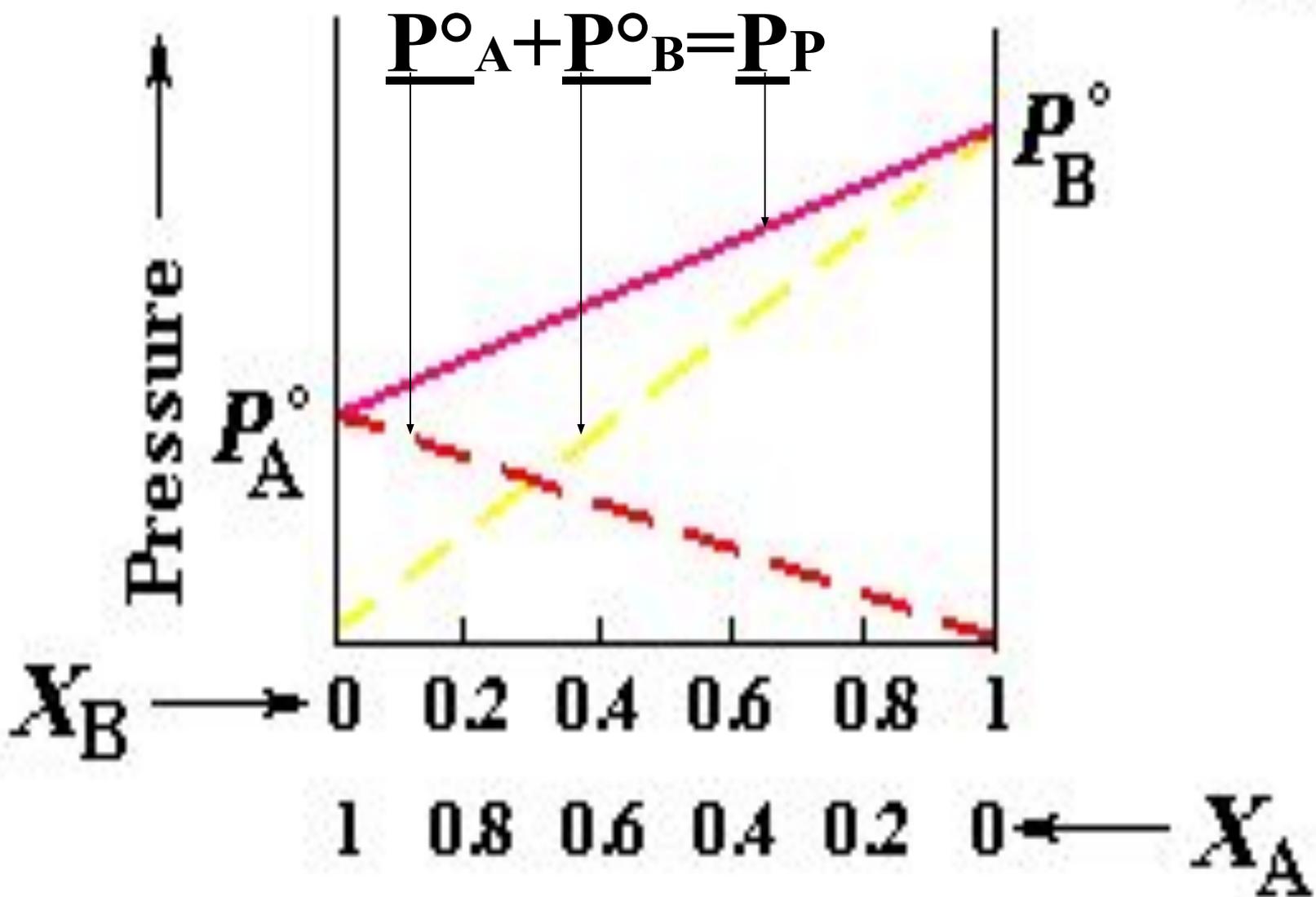
- давление пара раствора над раствором
- температура кипения
- температура замерзания
- осмотическое давление

I закон Рауля

Обозначения:

- Растворенное вещество - нелетучее
- P_1 - давление пара растворителя над раствором
- P_1^0 - давление пара над чистым растворителем
- N_1 и N_2 - мольные доли растворителя и раств-го в-ва

Давление пара идеального раствора при различных C (оба летучие)



Если одно из веществ нелетучее

Для чистого растворителя:

$$N_1 = 1; \quad P_1 = P_1^0 = K$$

Для р-ра : $P_1 = P_1^0 \cdot N_1$

т. к. $N_1 = 1 - N_2$, то $P_1 = P_1^0 (1 - N_2)$

$$P_1 - P_1^0 = P_1^0 N_2$$

$$\Delta P = P_1^0 N_2$$

■ Понижение давления насыщ. пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле раствор-го в-ва

II закон Рауля

- Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания р-ров пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_k = E \cdot C_m$$

E - эбулиоскопическая константа;

C_m - моляльная концентрация, моль/кг

$$\Delta T_z = K \cdot C_m$$

K - криоскопическая константа

Закон Вант-Гоффа

■ **Осмоз** - явление односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку

■ **Осмотическое давление** равно тому давлению, которое имело бы раств-ное вещество, будучи в газообразном состоянии в объеме раствора

$$P_2 = \frac{m_2}{M_2 V_2} RT \rightarrow P_{осм} = C_m RT$$

- Растворы имеющие одинаковые осмотические давления наз **ИЗОТОНИЧЕСКИМИ**.
- **Гипертонический раствор** – имеет большее осмотическое давление, чем раствор сравнения.
- **Гипотонический р-р** - имеет меньшее осмотическое давление, чем раствор сравнения.

Растворы электролитов

Теория электролитической диссоциации (С. Аррениус 1887 г.)

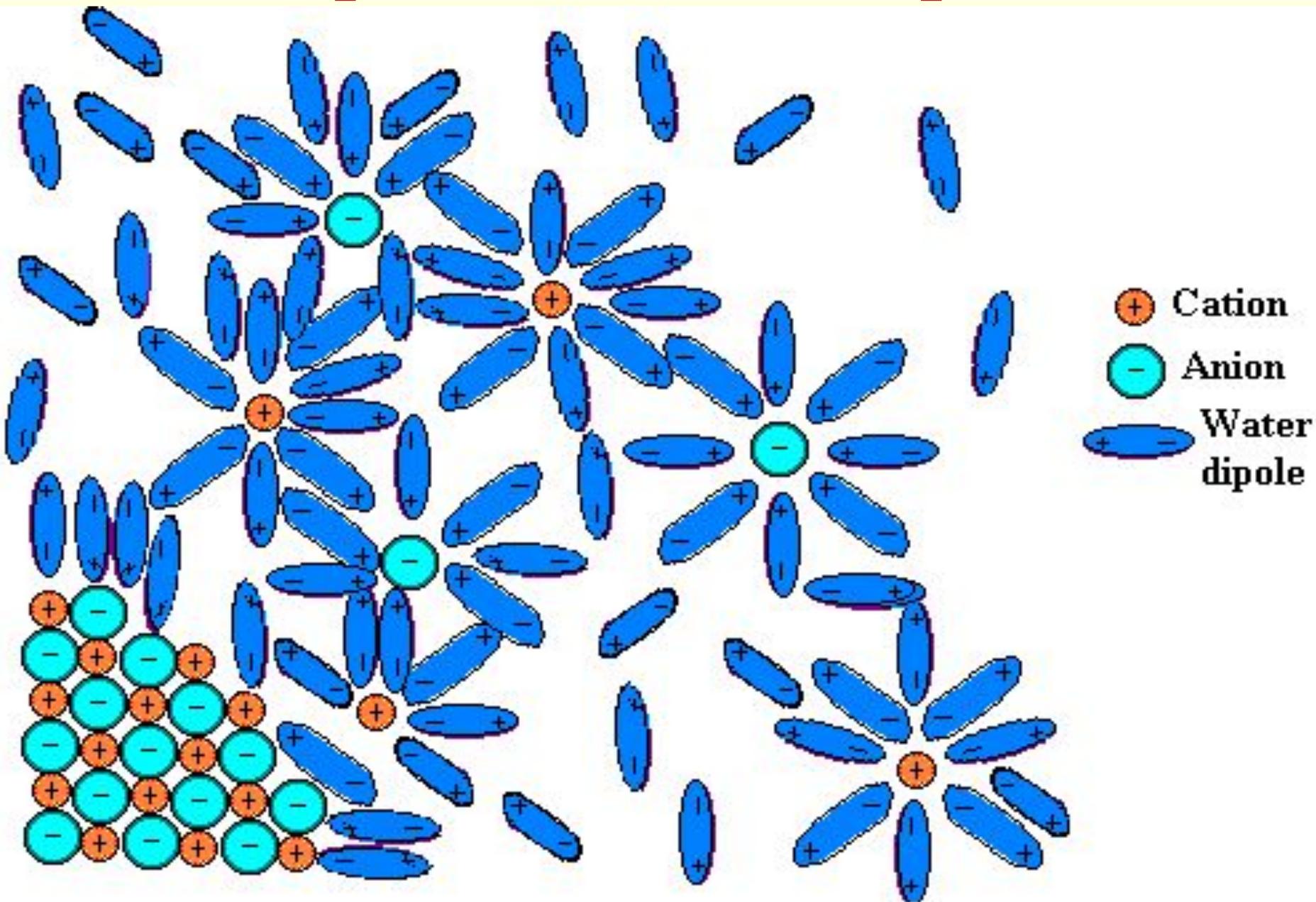
- объясняет отклонения ряда растворов от законов Рауля и Вант-Гоффа
- Эти растворы обладали электропроводностью большей, чем чистый растворитель

Основные положения:

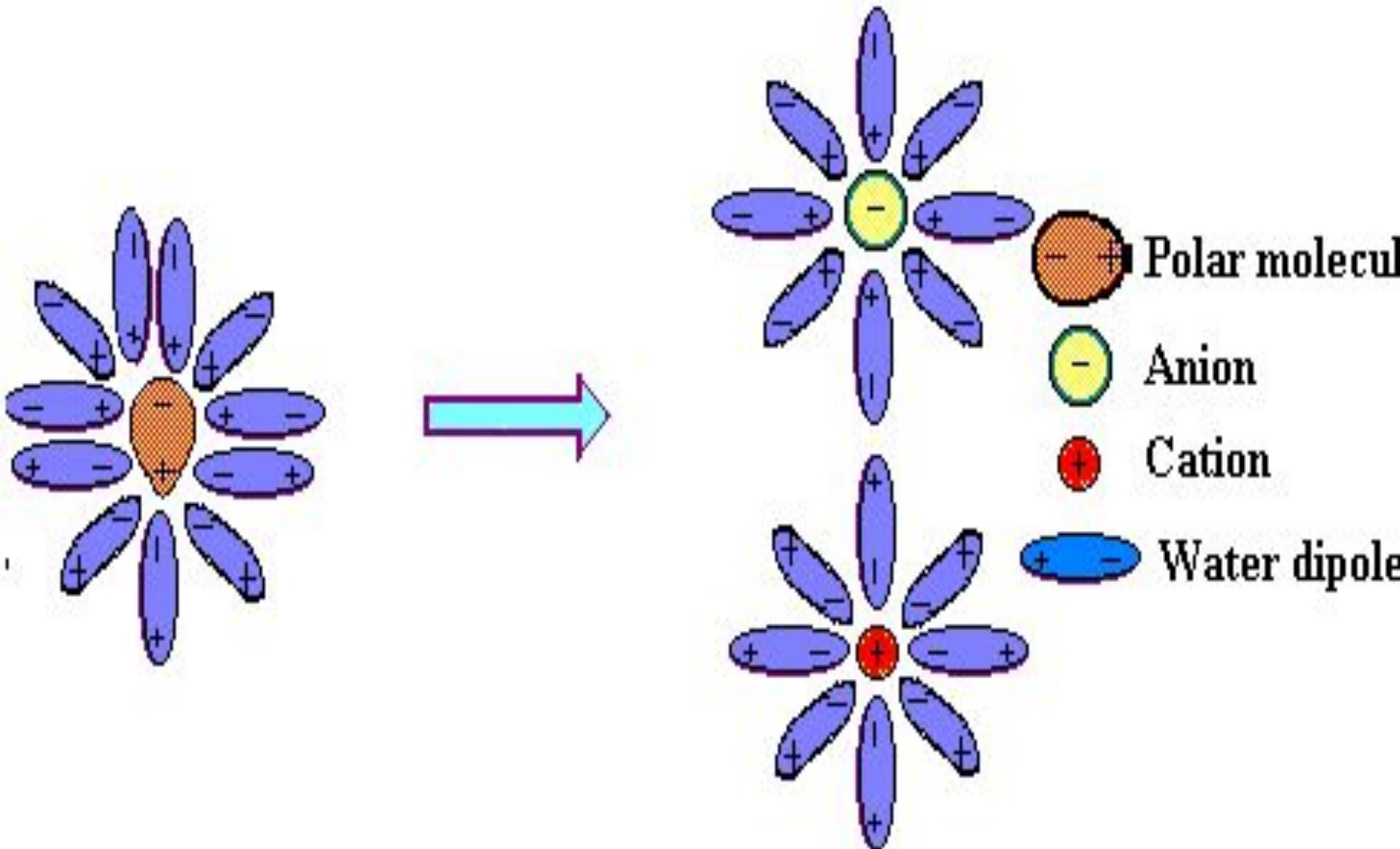
- **Растворяясь, в-во диссоц-ет на ионы**
- **Ионы в р-ре гидратируются (сольватируются)**
- **Сильно разб-е р-ры электролитов приближаются к идеальным с учетом числа частиц образующихся в растворе**

- **Конц. р-ры отклоняются от свойств идеальных р-ров из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы, что уменьшает их количество**

Растворение ионного кристалла



Диссоциация молекулы электролита на ионы



Характеристики растворов электролитов

■ Степень диссоциации электролитов (α) - отношение числа распавшихся молекул к общему числу растворенных и зависит от концентрации раствора

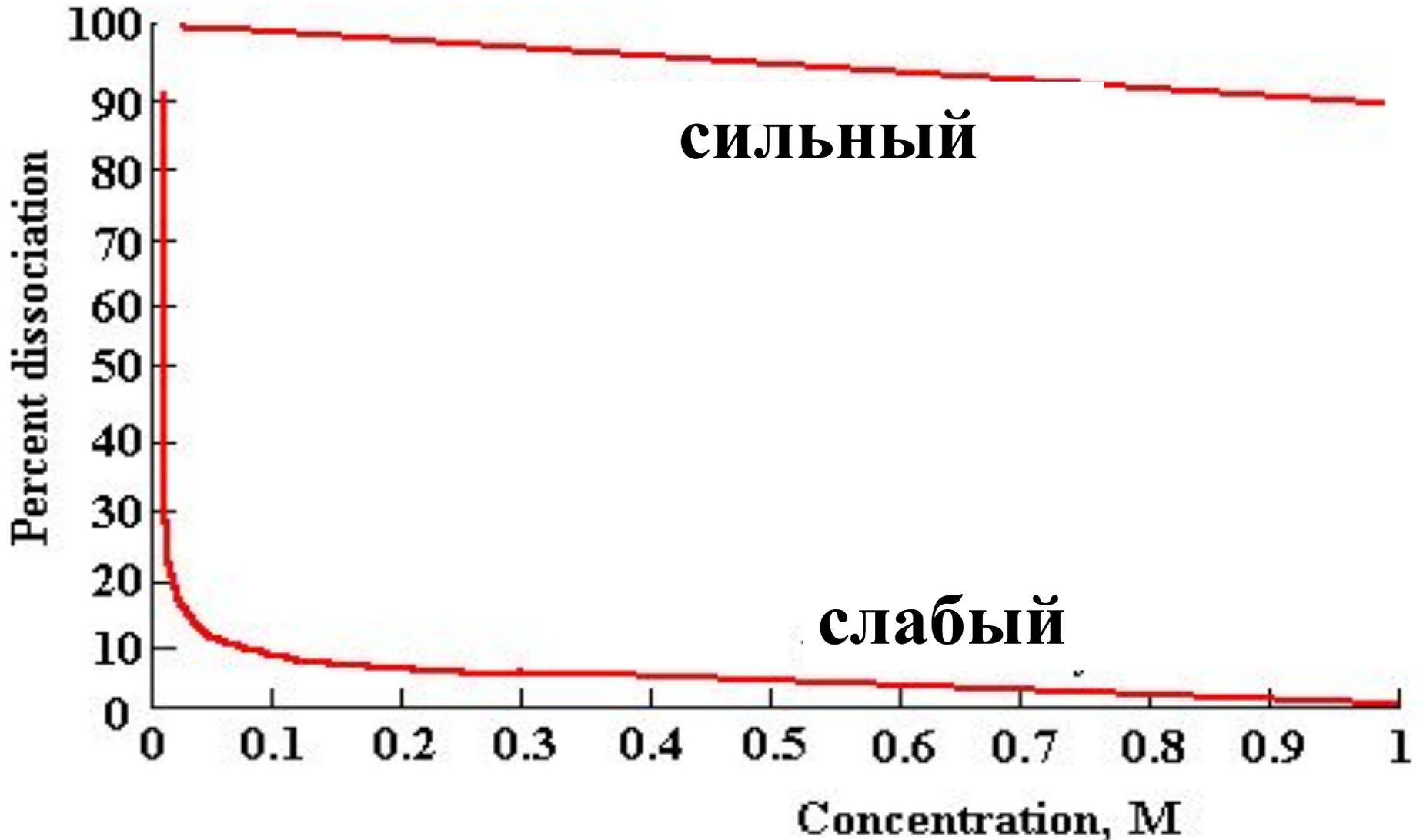
[доля от 1 или %]

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

λ_{∞} - электропр-ость при ∞ разбавлении

■ Электролиты делят на слабые ($\alpha < 0,03$), средние ($0,03 < \alpha < 0,3$), сильные ($\alpha > 0,3$)

Зависимость α от конц –и р-ра для слабого и сильного электролитов



Константа диссоциации

Это константа равновесия электролит-кой диссоциации

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-} \quad K_D = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n \cdot A_m]}$$

$C \quad C_K \quad C_A$

слабые электролиты - $K_D < 10^{-2}$

сильные электролиты - $K_D > 10^{-2}$

$$K_D = \frac{C_K^n \cdot C_A^m}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{(n \cdot \alpha \cdot C)^n \cdot (m \cdot \alpha \cdot C)^m}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{n^n m^m (\alpha \cdot C)^{m+n}}{(1-\alpha) \cdot C};$$

Закон разбавления Оствальда

Для слабых электролитов $(1-\alpha) \approx 1$ и
однозарядных ионов ($n = m = 1$)

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \approx \alpha^2 \cdot C \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

Изотонический коэффициент (i)

- - отношение общего числа частиц в р-ре к числу раств-ных молекул
- В р-рах электролитов реально существующее число частиц $>$ числа растворенных молекул
- Поэтому вводится поправочный коэффициент (i), учитывающий изменение числа частиц:

$$i = \frac{n_{\text{реал}}}{n_{\text{общ}}}$$

$$\Delta P = iP_1^0 \cdot N_2;$$

$$\Delta T_K = i \cdot E \cdot C_m;$$

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

$$P_{OCM} = i \cdot C_M RT.$$

Кажущаяся степень диссоциации

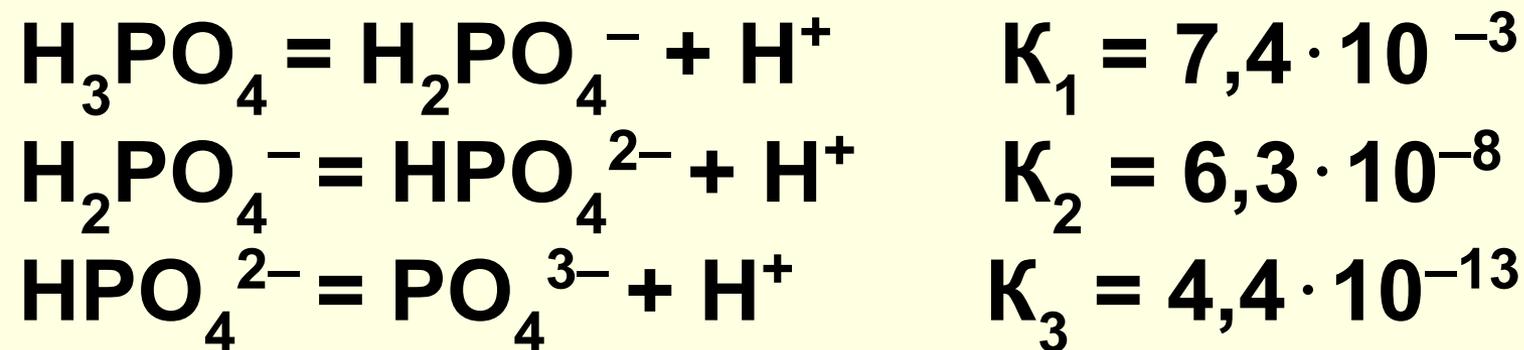


$$i = \frac{(n+m) \cdot C\alpha + (1-\alpha) \cdot C}{C} \quad ; \quad \alpha = \frac{i-1}{k-1}$$

■ **α** - кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов (<100 %) т.к. установлено наличие ассоциатов, агрегатов из гидратированных противоионов

Обменные реакции в растворах электролитов

Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований идет ступенчато



- Растворимые средние соли (Na_2CO_3 , NaCl , K_2SO_4 и др.) - обычно сильные электролиты и диссоц-ют в воде нацело
- Кислые соли диссоциируют на катион металла и гидроанион:

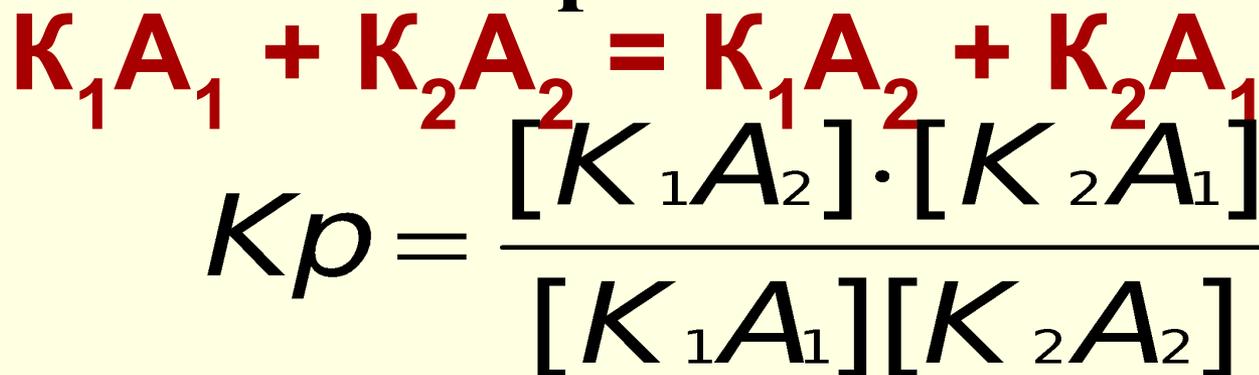


- Основные соли - на гидроксокатион и анион:



Правило Бертолле

Равновесие в ионных реакциях смещено в сторону образования нерастворимых соединений, газов и слабых электролитов



$$K_{11} = \frac{[K_1^+] \cdot [A_1^-]}{[K_1 \cdot A_1]} \rightarrow [K_1 \cdot A_1] = \frac{[K_1^+] \cdot [A_1^-]}{K_1 A_1}$$

Правило Бертолле

а) $K_p > 1$; $K_{11} \cdot K_{22} > K_{12} \cdot K_{21}$

б) $K_p < 1$; $K_{11} \cdot K_{22} < K_{12} \cdot K_{21}$ 

в) $K_p \rightarrow \infty$ *реакция необратима* 

$$K_p = \frac{K_{11} \cdot K_{22}}{K_{12} \cdot K_{21}}$$

Ионное произведение воды

■ Вода - слабый электролит



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16}$$

■ Ионное произведение воды:

$$\begin{aligned} K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] &= 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = \\ &= [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_w \end{aligned}$$

K_w не зависит от концентраций ионов

Водородный показатель

- Кислотность или основность водных растворов характеризуется конц-ей $[H^+]$ или $[OH^-]$ ионов
- Удобнее использовать логарифмическое выражение:
 $pH = -\lg [H^+]$ и $pOH = -\lg [OH^-]$
- Для воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$
 $pH = pOH = 7$ - нейтральная среда

Если в растворе:

$[H^+] > [OH^-]$, то $pH < 7$,

а $pOH > 7$ – это кислые растворы

$[H^+] < [OH^-]$, то $pH > 7$,

а $pOH < 7$ – это щелочные р-ры

$$pH + pOH = 14$$

Произведение растворимости

Для трудно растворимых соединений



$$K \cdot [\text{Ag}_2\text{CO}_3] = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$$

$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$ — произведение растворимости

**Ув-ие или ум-ие одной из
концентраций ионов приведет к
изменению другой**

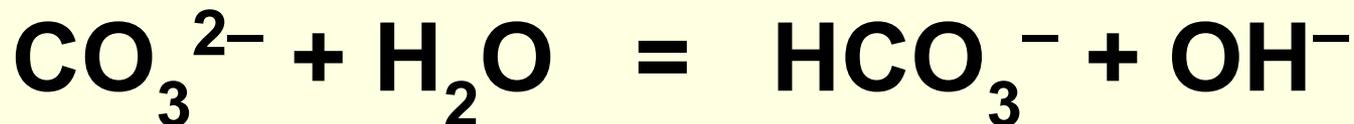
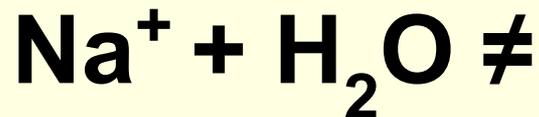
ПР связано с раств-стью (S)

**Для электролита, имеющего
катион и анион равного заряда
вытекает:**

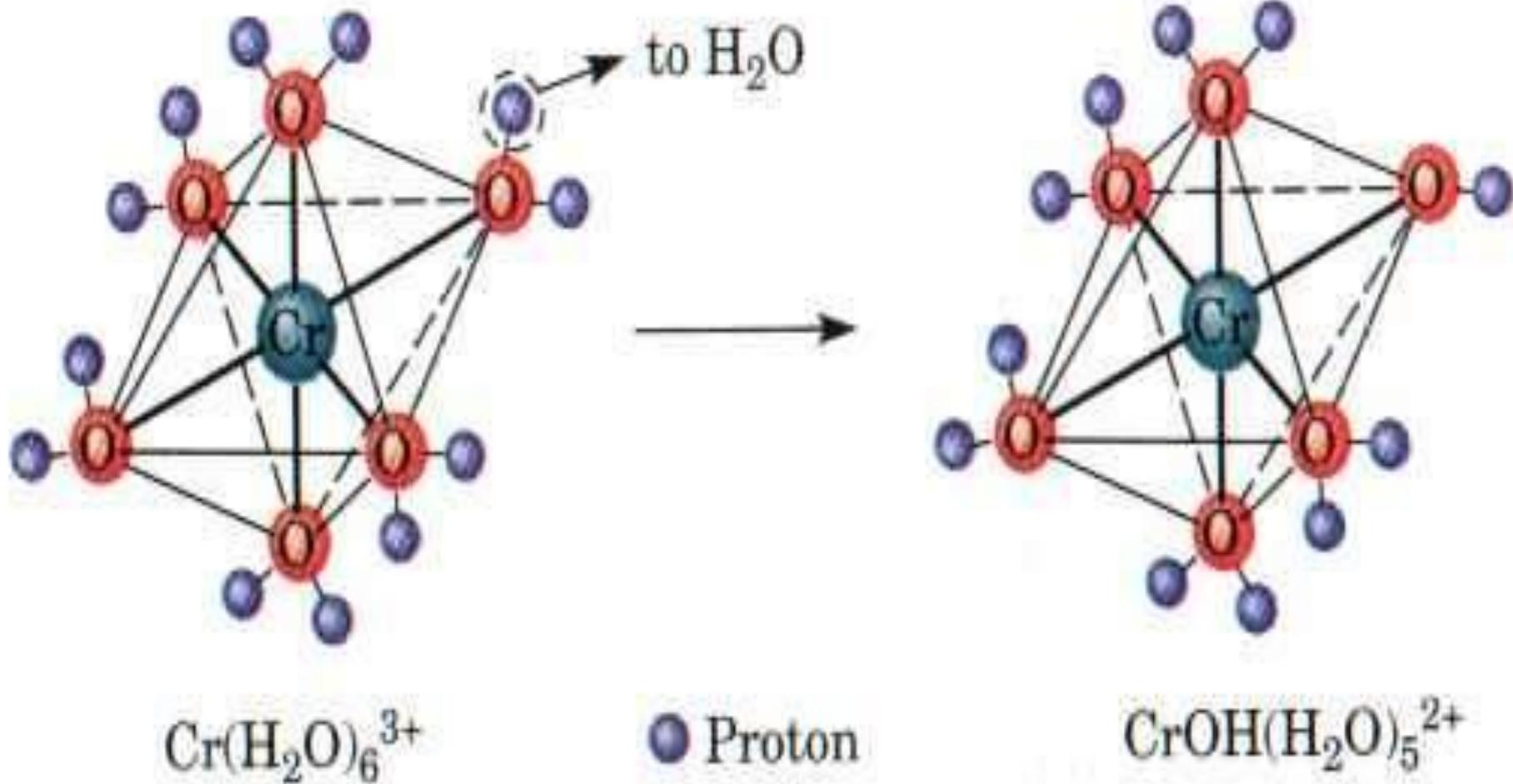
$$\mathbf{ПР = S^2 \quad или \quad S = \sqrt{Пр}}$$

Гидролиз солей

- Гидролиз (сольволиз) - разложение воды ионами соли
- Гидролиз сопровождается диссоциацией их на ионы, гидратацией этих ионов и взаимодействием молекул воды с ионами



Гидролиз солей



Закономерности гидролиза

При гидролизе (сольволизе) идет разрыв ковалентной полярной связи в молекуле растворя и образование новой связи с ионом соли

Гидролиз тем легче, чем $>$ степень ионности связи в растворе и $<$ между молекулой растворя и ионом соли

Чем $>$ поляризация, тем $<$ ионность и $>$ ковалентность и тем полнее идет гидролиз (сольволиз)

■ Сильному гидролизу подвергаются:

— катионы с сильно поляризующей способностью (Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+})

— анионы с сильной поляризуемостью (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.)

■ Не гидролизуются:

— слабо поляризующие катионы I и II группы (Na^+ , Ca^{2+} и др.)

— слабо поляризуемые анионы (Hal^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , MnO_4^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

- **Сильно поляризующие катионы образуют слабые основания**
- **сильно поляризуемые анионы образуют слабые кислоты**
- **Закономерности гидролиза р-ров солей:**
 - гидролизуются катионы слабых оснований и анионы слабых кислот;
$$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$$
$$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^{2-} + \text{OH}^-$$
 - не гидролизуются анионы сильных кислот и катионы сильных оснований

Количественные характеристики гидролиза

- **h** - степень гидролиза (доля гидролизированных частиц)

$$h = \frac{n_{\text{гидр}}}{n_{\text{общ}}}$$

- **K_h** - константа гидролиза



$$K_h^{\text{ан}} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_B}{K_{\text{Д,К}}};$$

■ Гидролиз соли по катиону:

$$K_h^{\text{кат}} = \frac{K_B}{K_{\text{д,о.}}}$$

■ Гидролиз соли по катиону и аниону:

$$K_h = \frac{K_B}{K_{\text{д,к.}} \cdot K_{\text{д,о.}}}$$