

# 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.

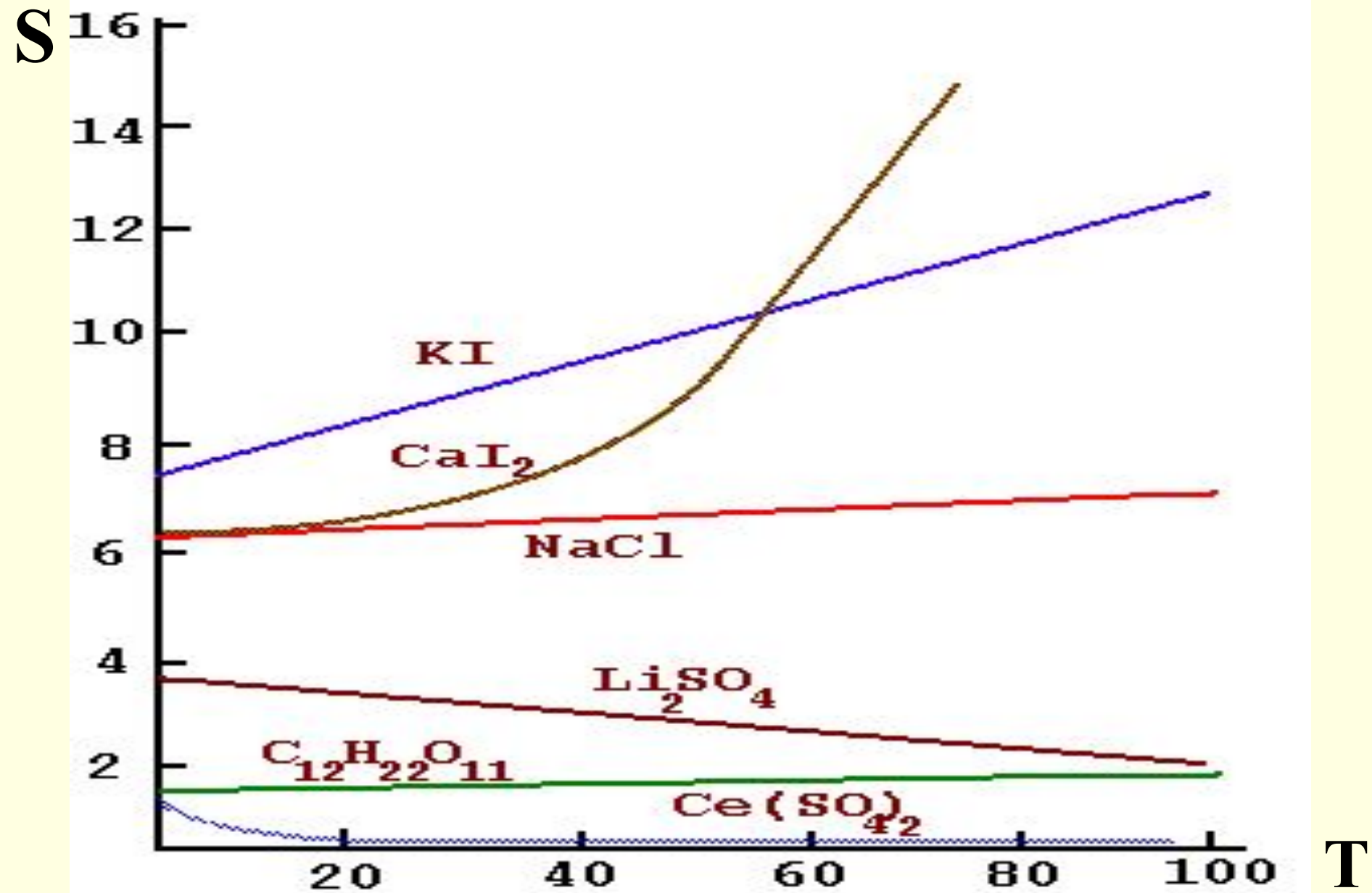
Концентрация насыщенного раствора наз. **растворимостью** с указанием температуры, при которой она определена.

- **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 ( $\omega$ )** - 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**  
**(C<sub>M</sub>)** – 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.

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

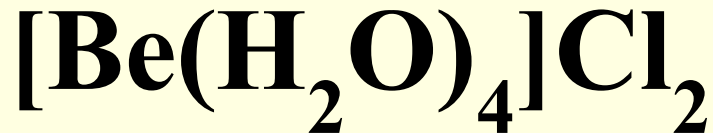
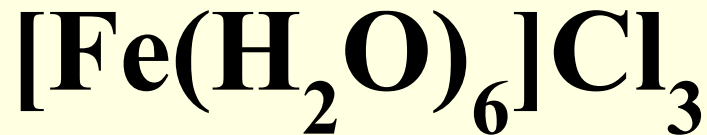
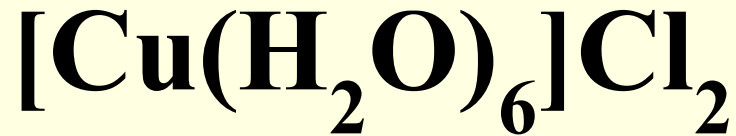
3) **Титр (Т)** - масса (г) растворенного вещества в 1 мл р-ра

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

# 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

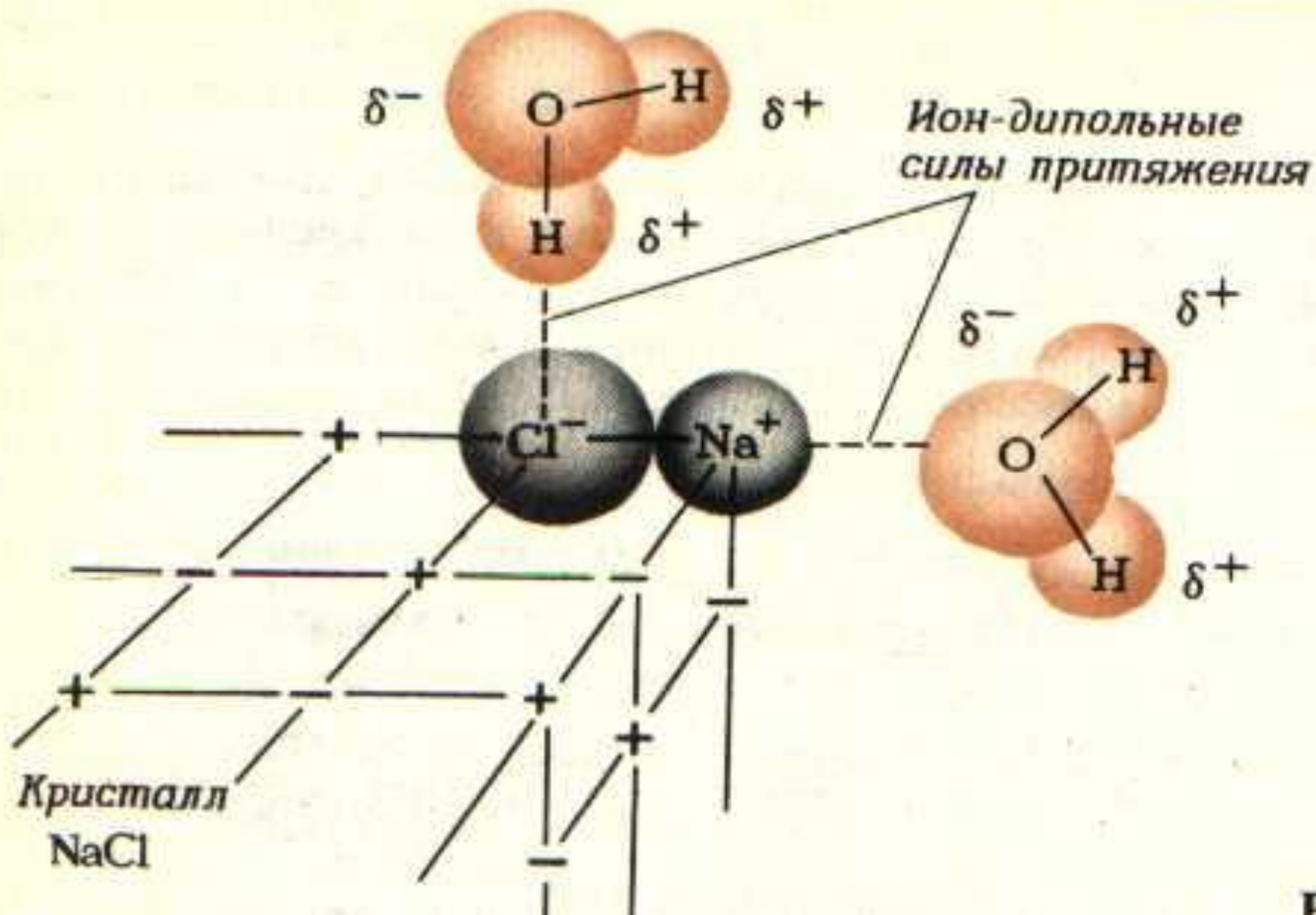




# **Механизм растворения**

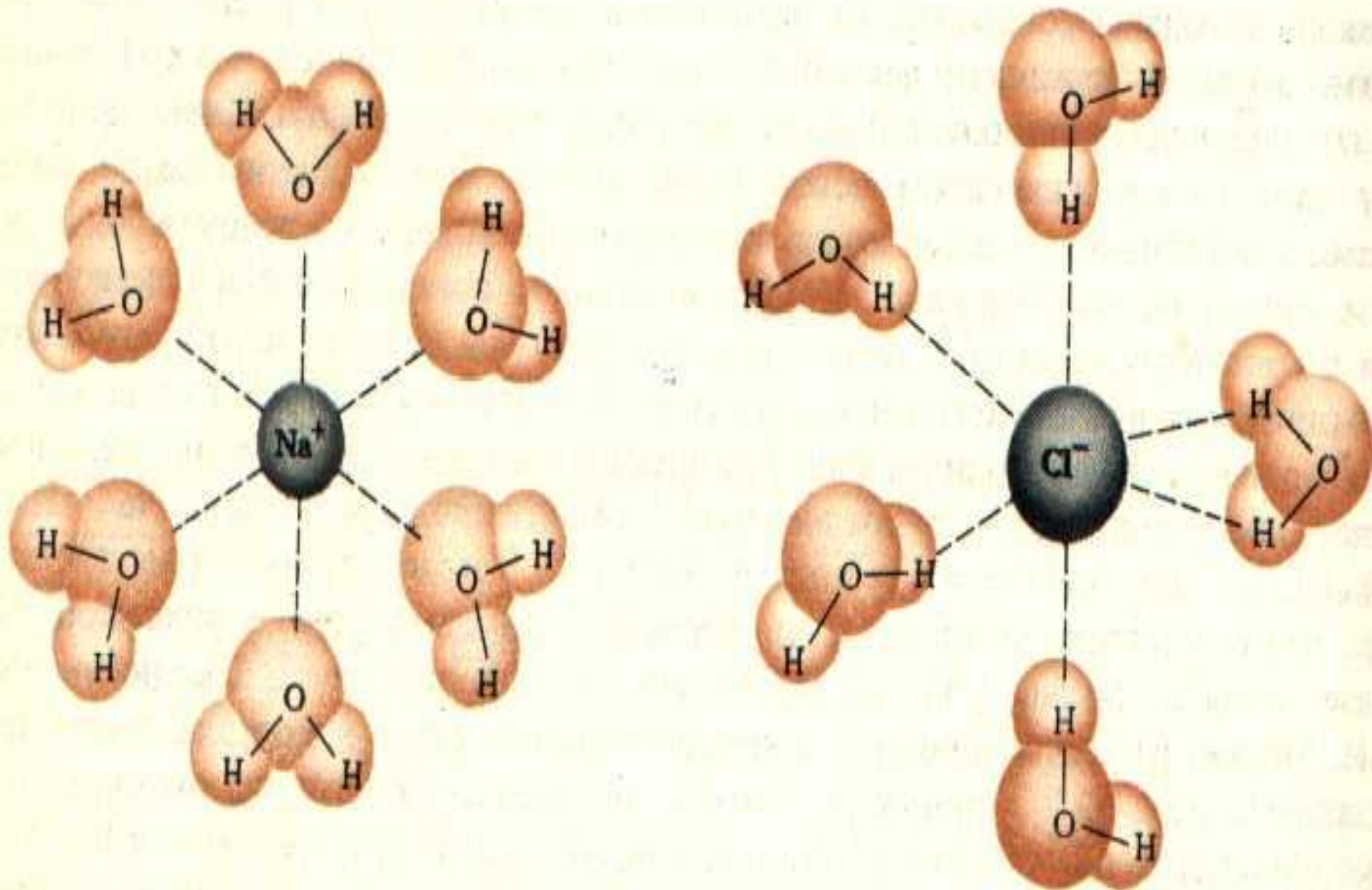
**твёрдого вещества в жидкости  
состоит в том, что молекулы  
растворителя образуют с  
поверхностными молекулами  
(атомами, ионами) химические  
связи, при этом ослабляются связи  
этих молекул внутри твёрдого  
вещества**

# Растворение твердого 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 ( $\epsilon$ ): 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

<b>Растворитель</b>	<b>Растворен. вещество</b>	<b><math>\Delta H_{\text{растворения}}</math></b>	<b><math>\Delta S_{\text{растворения}}</math></b>	<b>Растворимость</b>
<b>Полярн. Жидк.</b>	<b>Ионный кристалл</b>	<b>либо <math>&gt;0</math>, либо <math>&lt;0</math></b>	<b><math>&gt;0</math></b>	<b>Зависит от температуры</b>
<b>Полярн. Жидк.</b>	<b>Полярная жидкость</b>	<b><math>&lt;0</math></b>	<b><math>&gt;0</math></b>	<b>Всегда растворимы</b>
<b>Неполяр жидк.</b>	<b>Неполярная жидкость</b>	<b><math>\approx 0</math></b>	<b><math>\geq 0</math></b>	<b>Обычно растворимы</b>
<b>Полярн. Жидк.</b>	<b>Полярный газ</b>	<b><math>&lt;0</math></b>	<b><math>&lt;0</math></b>	<b>Растворимы при низких тем-рах</b>
<b>Жидк.</b>	<b>Неполяр. газ</b>	<b><math>\approx 0</math></b>	<b><math>&lt;0</math></b>	<b>Мало-растворимы</b>

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

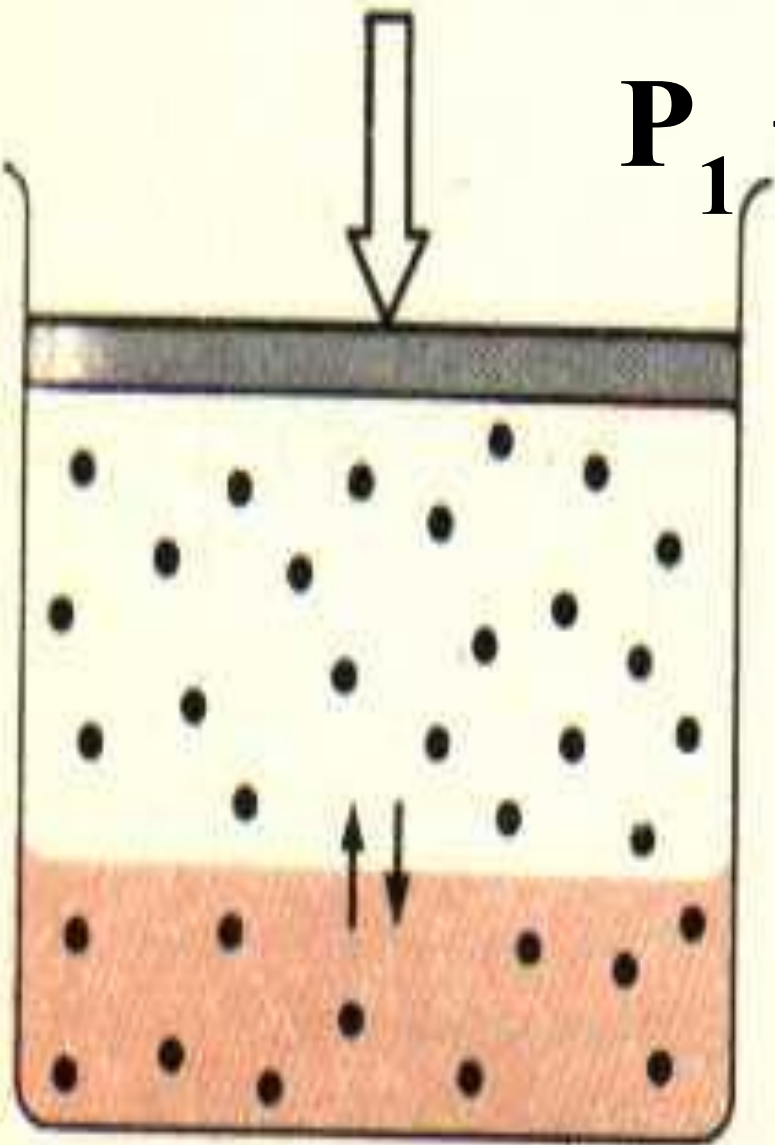
- Растворимость газа в жидкостях (и в твердых веществах) при постоянной температуре пропорциональна его давлению:

$$S_i = K \cdot P_i$$

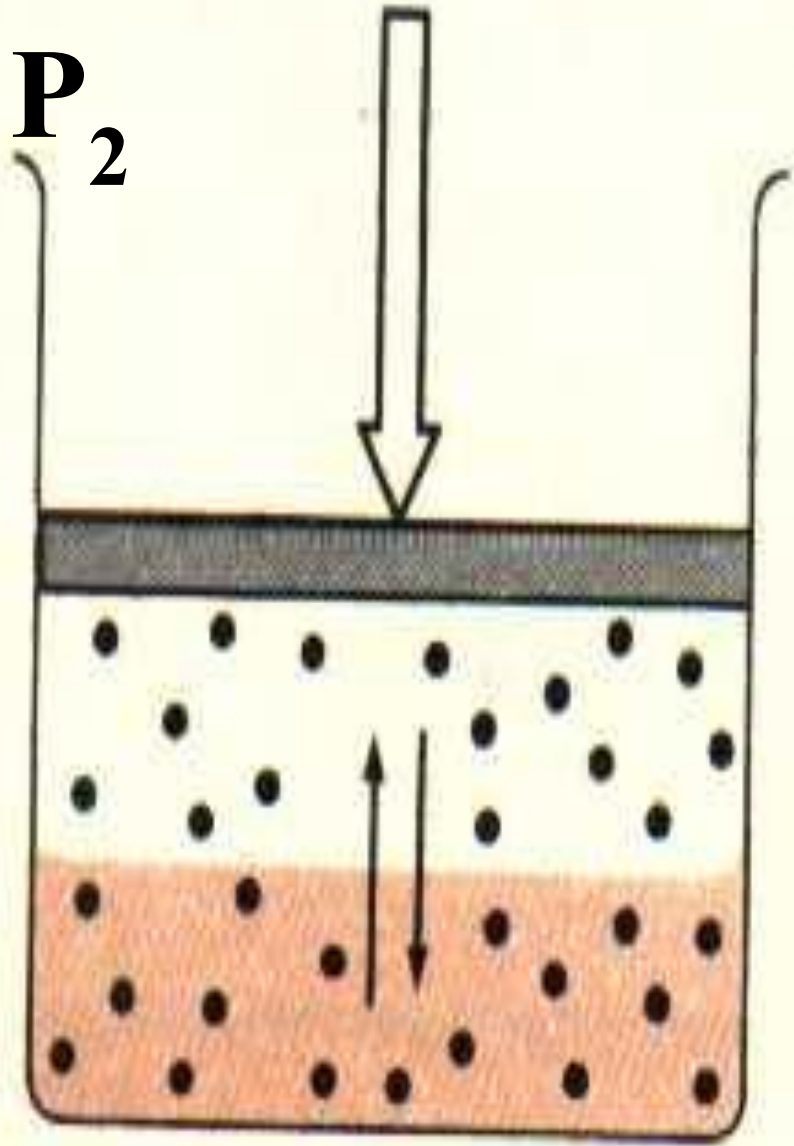
- Для смеси газов их раств-сти пропорциональны парциальным давлениям

$P_1 < P_2$

$P_2$



*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

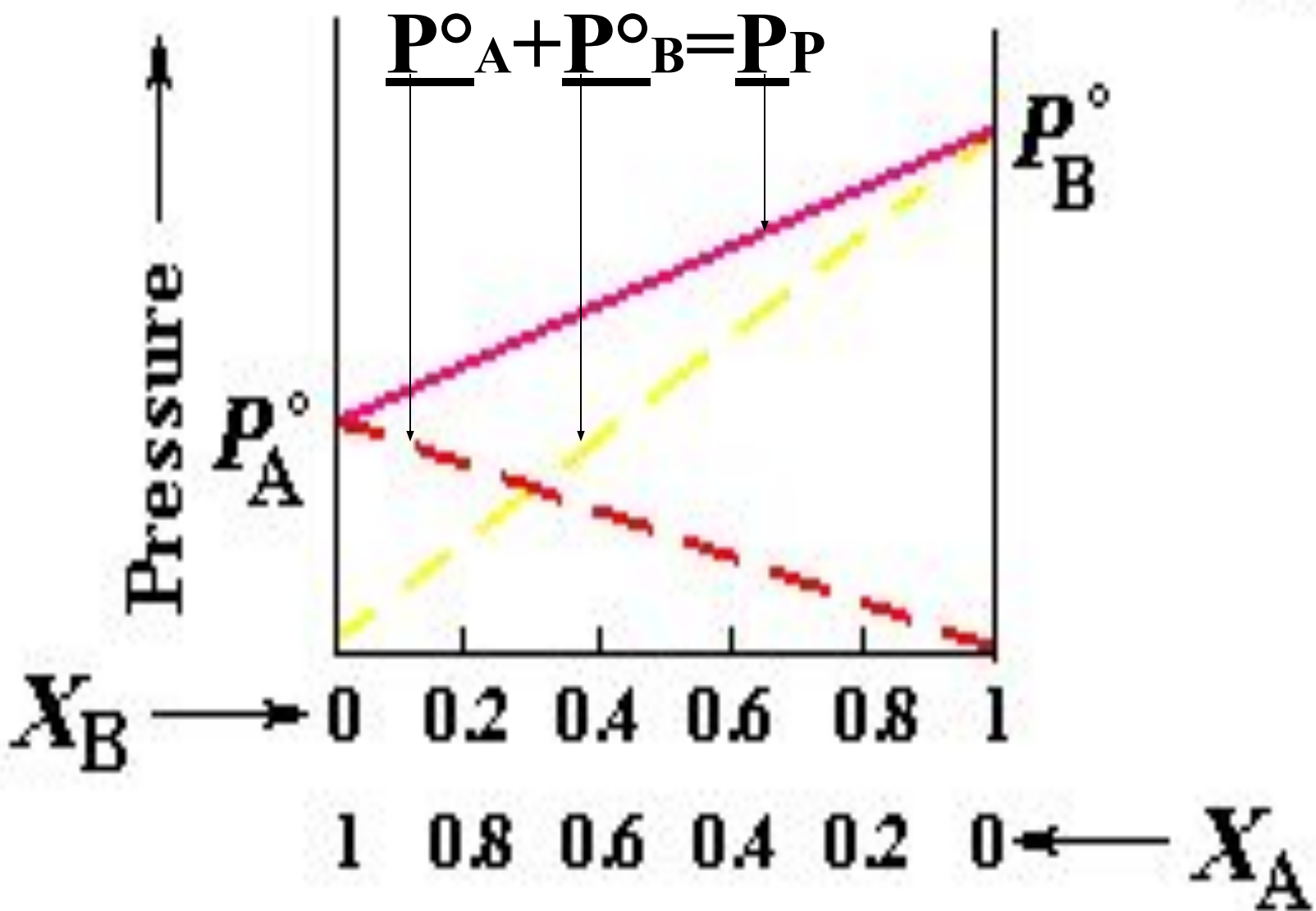
- давление пара раствора над раствором
- температура кипения
- температура замерзания
- осмотическое давление

# 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 растворов пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества

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

**E** - эбулиоскопическая константа;

**C<sub>m</sub>** - 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.)

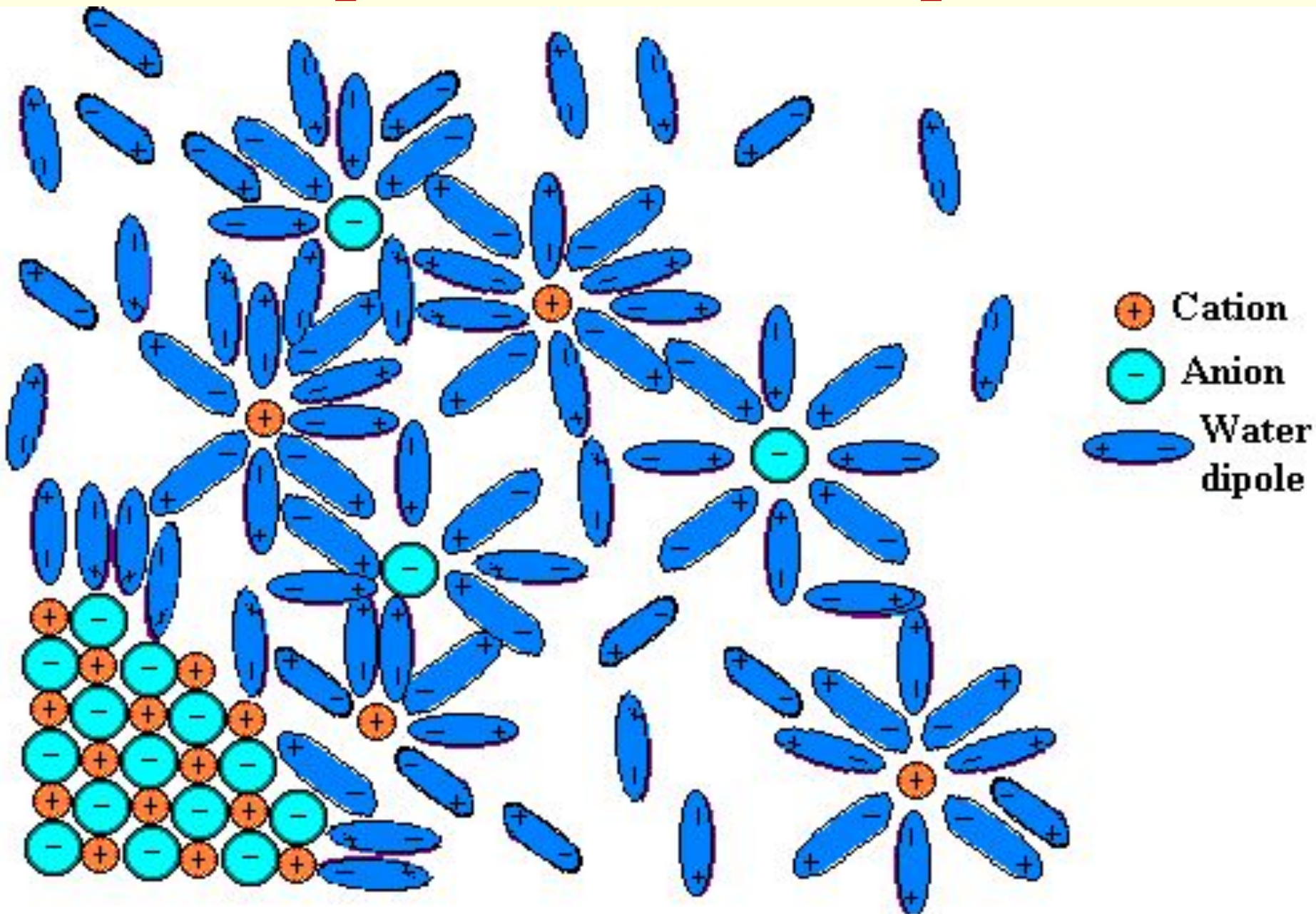
- объясняет отклонения ряда растворов от законов Рауля и Вант-Гоффа
- Эти растворы обладали электропроводностью большей, чем чистый растворитель

# **Основные положения:**

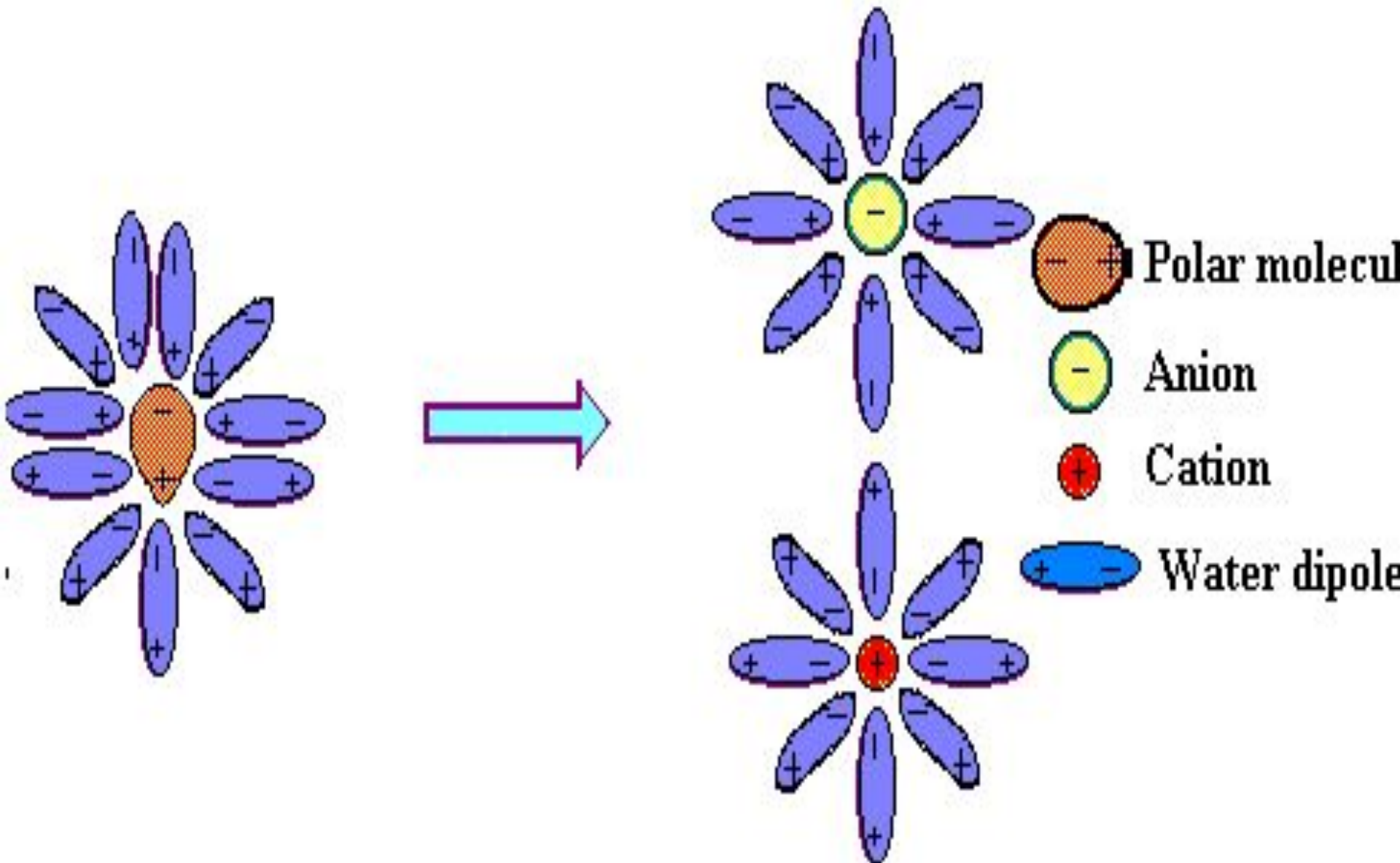
- **Растворяясь, в-во диссоц-ет на ионы**
- **Ионы в р-ре гидратируются (сольватируются)**
- **Сильно разб-е р-ры электролитов приближаются к идеальным с учетом числа частиц образующихся в растворе**

- **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 ( $\alpha$ ) - отношение числа распавшихся молекул к общему числу растворенных и зависит от концентрации раствора

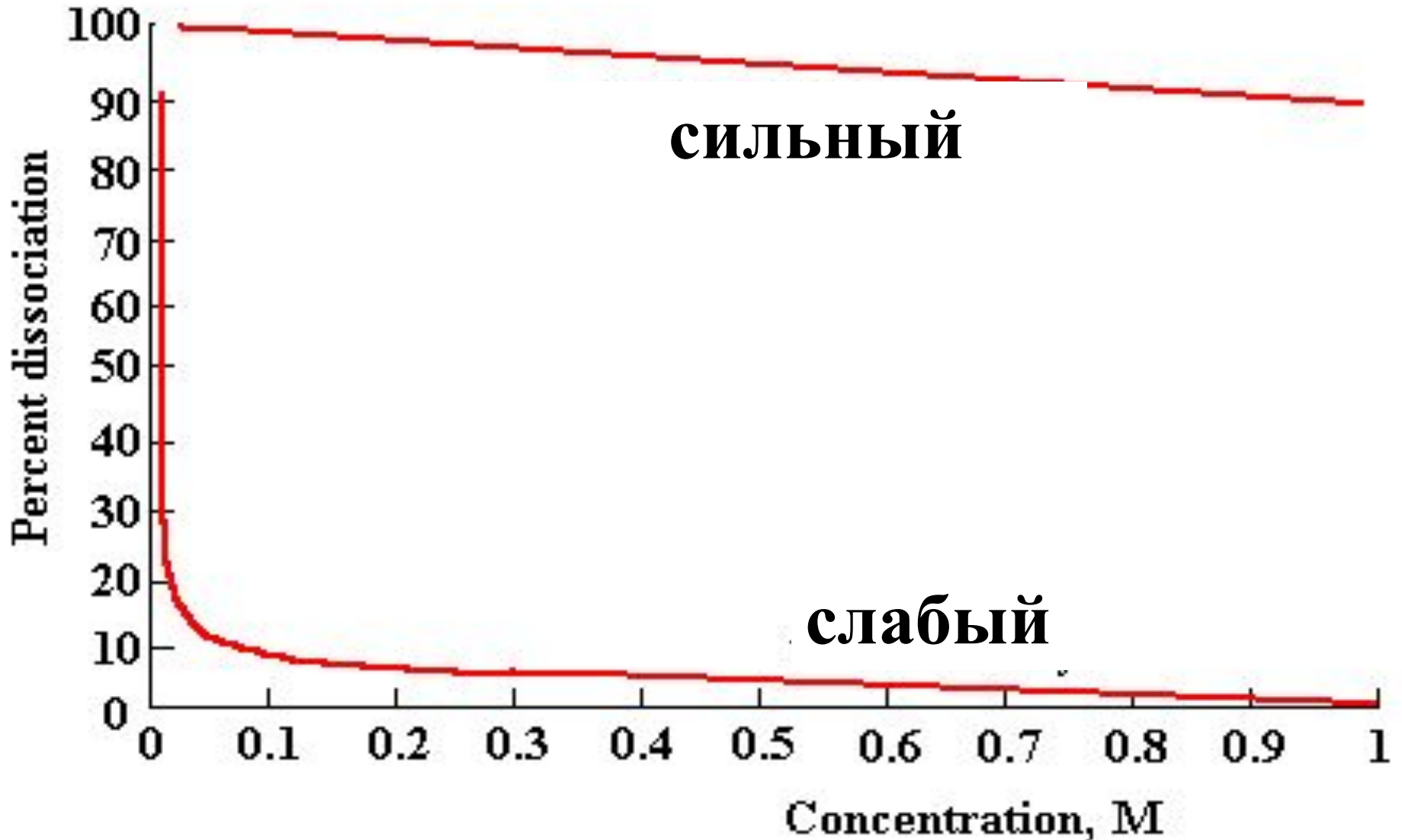
[ доля от 1 или %]

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

$\lambda_{\infty}$  - электропр-ость при  $\infty$  разбавлении

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

# Зависимость $\alpha$ 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

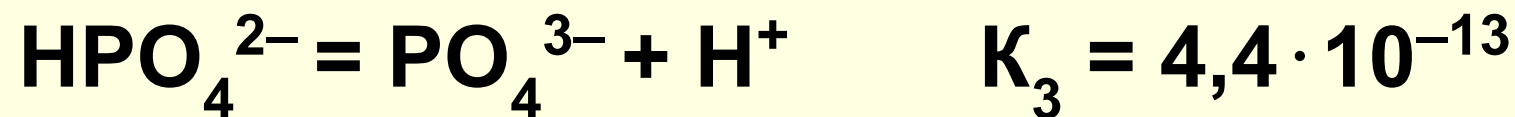
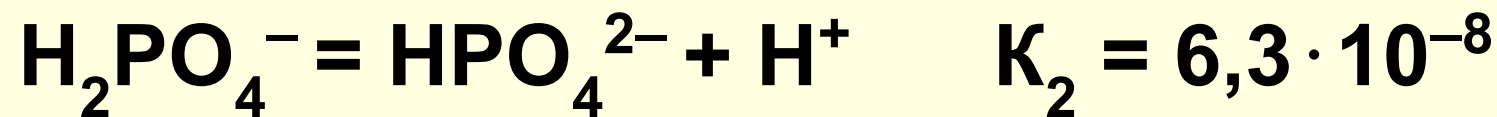
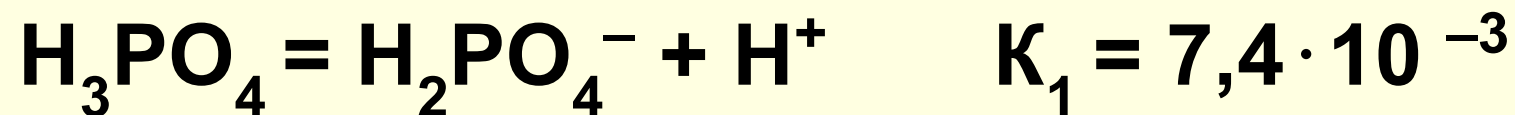


$$i = \frac{(n+m) \cdot C\alpha + (1-\alpha) \cdot C}{C} \quad ; \quad \alpha = \frac{i-1}{k-1}$$

■  **$\alpha$**  - 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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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

$$K_1 A_1 + K_2 A_2 = K_1 A_2 + K_2 A_1$$
$$K_p = \frac{[K_1 A_2] \cdot [K_2 A_1]}{[K_1 A_1] [K_2 A_2]}$$




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



# 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**

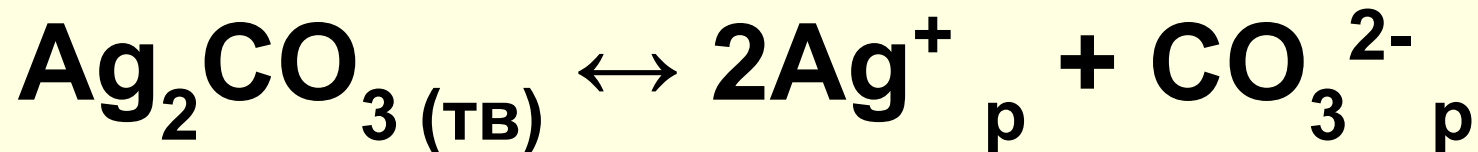
**$[H^+] < [OH^-]$ , то  $pH > 7$ ,**

**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**

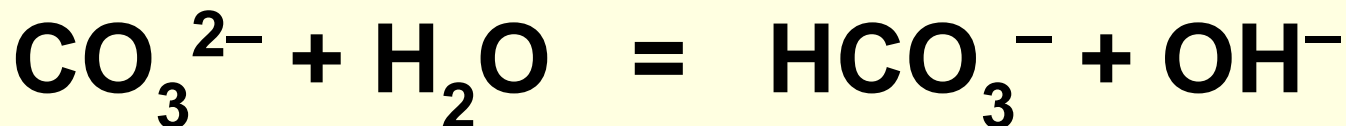
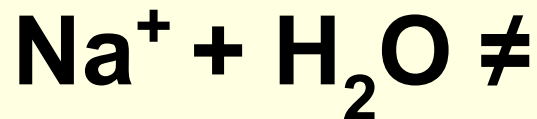
**ПР связано с раств-стью (S)**

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

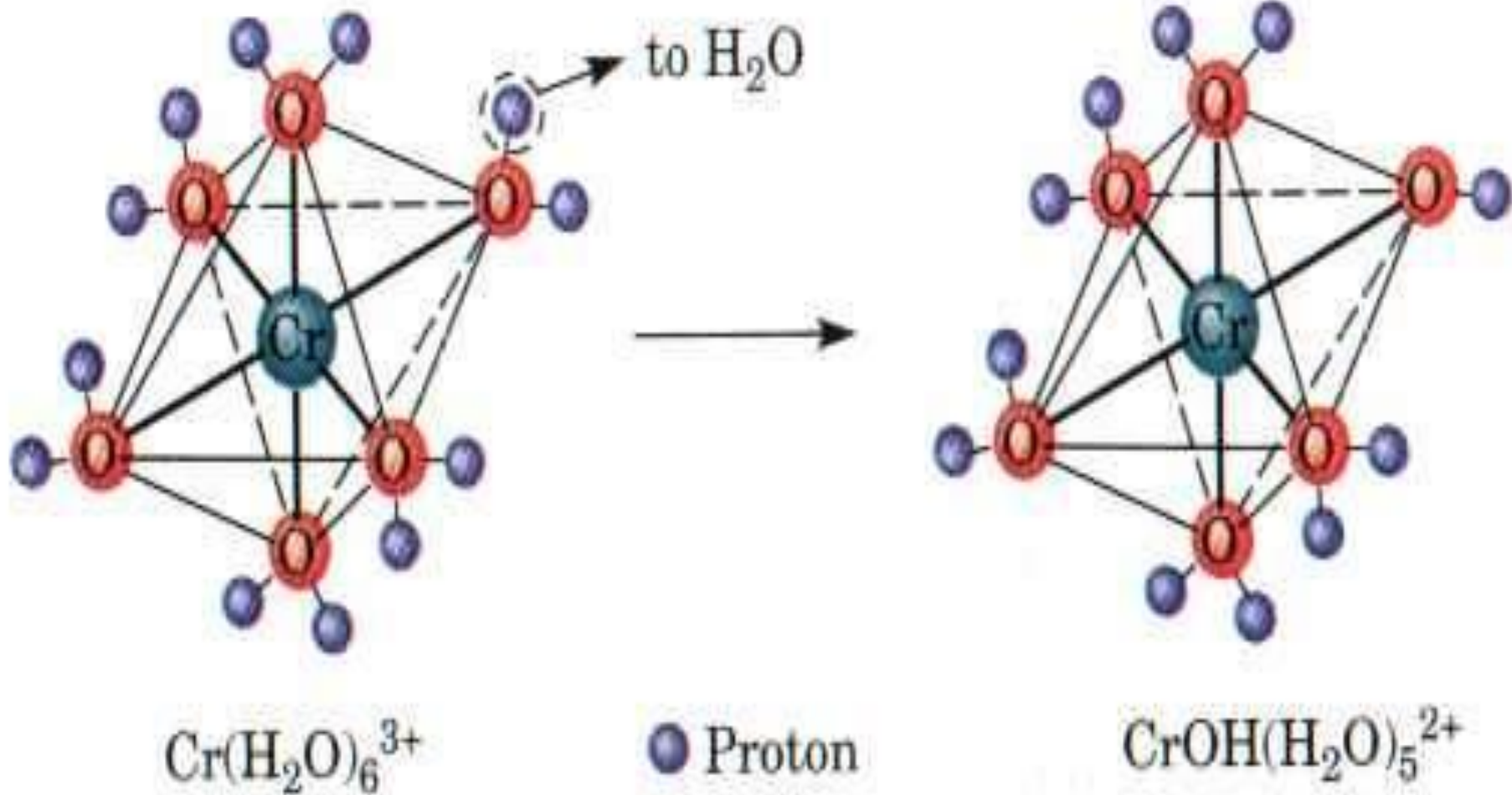
$$\mathbf{ПР = S^2 \quad или \quad S = \sqrt{Пр}}$$

# 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 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ )

— анионы с сильной поляризуемостью ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.)

## ■ Не гидролизуются:

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

— слабо поляризуемые анионы ( $\text{Hal}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )

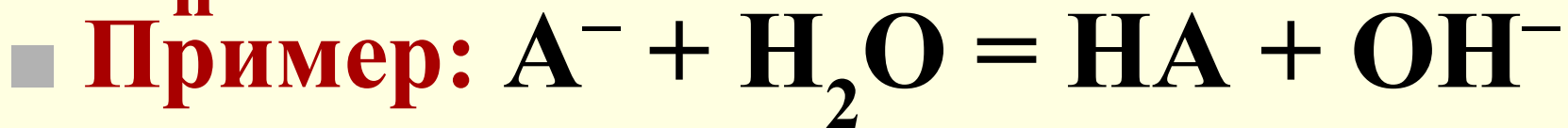
- **Сильно поляризующие катионы образуют слабые основания**
- **сильно поляризуемые анионы образуют слабые кислоты**
- **Закономерности гидролиза р-ров солей:**
  - гидролизуются катионы слабых оснований и анионы слабых кислот;  
$$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$$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

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