

# РАСТВОРЫ



# ПЛАН ЛЕКЦИИ:

1. Основные понятия и характеристики
2. Термодинамика процесса растворения
3. Способы выражения концентрации
4. Идеальные растворы. Законы Рауля.
5. Свойства сильных и слабых электролитов
6. Произведение растворимости. Константа диссоциации.
7. Ионное произведение воды.
8. Водородный показатель раствора.

# Основные понятия

*Дисперсные системы* - это смеси различных веществ. Они состоят из диспергированных веществ и дисперсионной среды и классифицируются по размерам частиц диспергируемых компонентов.

В зависимости от размера частиц дисперсные системы подразделяются на группы:

**взвеси** (суспензии, эмульсии) – у которых частицы имеют размер 1000 нм ( $10^{-6}$  м) и более;

**коллоидные системы** - размеры частиц 1-500 нм ( $10^{-9}$  ÷  $5 \cdot 10^{-7}$  м), существуют, если частицы обладают зарядом. Для них характерно рассеяние света (эффект Тиндаля).

*Дисперсные системы также классифицируются по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды.*

## ***Истинные растворы –***

**содержат атомы и молекулы, размеры которых обычно не превышают  $5 \cdot 10^{-9}$  м – это термодинамически устойчивые однофазные многокомпонентные системы**

- ***Раствором*** называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из одного или нескольких компонентов.
- Всякий раствор состоит из растворителя и растворенного вещества.

- ***Растворитель***- это тот компонент агрегатное состояние, которого не изменяется при образовании раствора.
- ***Растворимость***- это способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Мера растворимости характеризуется **коэффициентом растворимости** –

$$K_{H_2O}^{20^{\circ}C} [K] = \frac{g(p.v.)}{100g(H_2O)}$$

*Коэффициент растворимости* равен числу граммов растворенного вещества в 100 граммах воды



- Если  $K < 10^{-3}$  г/100 г воды – тогда вещество называется *нерастворимым* “н”
- Если  $K = 10^{-3}$  г/100 г воды – тогда вещество называется *малорастворимым* “м”
- Если  $K > 1$  г/100 г воды – тогда вещество называется *растворимое* “р”
- Если в таблице растворимости стоит прочерк, значит такие соли в растворе не существуют.

- **Для малорастворимых “м” и растворимых “р” веществ значение растворимости при различных температурах можно найти в справочниках.**
- **Для нерастворимых “н” веществ мерой растворимости служит величина произведения растворимости – ПР. Значения ПР приведены в справочниках.**

# Основные понятия

***Произведение растворимости (ПР)*** – это та часть вещества которая растворилась и диссоциирует на ионы в растворе.

# Пример:

$$\text{ПР Al(OH)}_3 = 1 \cdot 10^{-32}$$



$$\text{ПР} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-32}$$

$$\text{ПР BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$



$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

чем меньше эта величина, тем меньше растворимость.

# ***ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ***



# Основные положения

- **Растворение** – это физико-химический процесс.
- **Физическая сторона** – растворяющее вещество теряет свою структуру, разрушается.
- **Химическая сторона** – растворяемое вещество взаимодействует с растворителем- сольватация- образуются сольваты, если растворение идет в воде, то процесс называется **гидратацией** - образуются гидраты.

**Теплотой или энтальпией растворения** – называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении.

$$[\Delta H_{\text{раств}}] = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

# Что происходит при растворении?

а) разрушение структуры растворенного вещества, т.е.

фазовый переход  $\Delta H_{\text{фп}}$

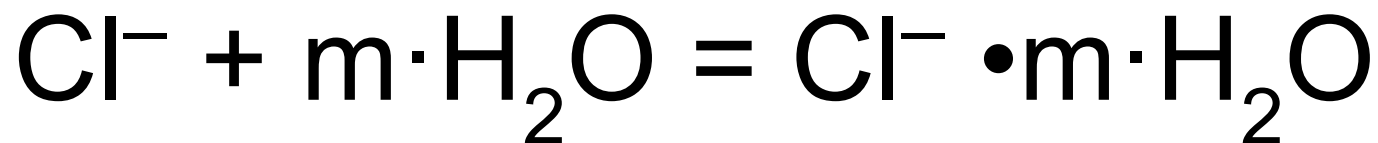
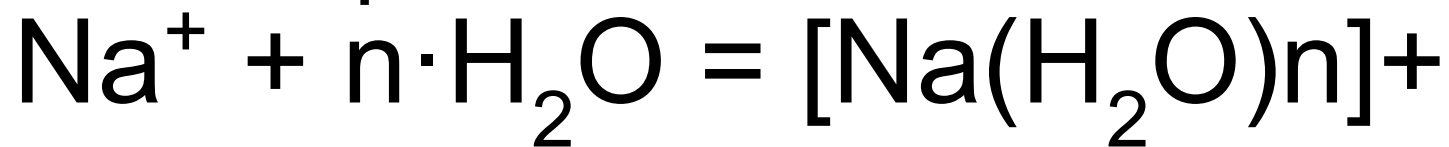
$\Delta H_{\text{фп}} > 0$  тепло затрачивается





## б) гидратация

$\Delta H_{\text{гидр}} < 0$  тепло выделяется



$$\Delta H < 0 \quad \Delta S < 0$$

$$в) \Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

Если  $\Delta H_{\text{фп}} > \Delta H_{\text{гидр}}$  – то процесс *эндотермический*,

Если  $\Delta H_{\text{фп}} < \Delta H_{\text{гидр}}$  – то процесс *экзотермический*.

# Энтропия растворения

$$[\Delta S_{\text{раств}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

- Энтропия растворения твердых и жидких веществ всегда больше нуля  $\Delta S > 0$
- Энтропия растворения газов  $\Delta S < 0$

# Энергия Гиббса

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} + T \cdot \Delta S_{\text{раств}}$$

$\Delta G_{\text{раств}} < 0$  – растворение  
идет самопроизвольно.

$\Delta G$  насыщенного раствора  
равна нулю.

***Насыщенный раствор***  
– это раствор который  
находится в равновесии  
с растворяющимся  
веществом.

# **СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ**



***Концентрация раствора*** – это количество растворенного вещества, содержащегося в единице массы и объема раствора или растворителя.

# 1. Молярная концентрация

**Молярная концентрация** – характеризует число молей растворенного вещества в одном литре раствора

$$C_M = \frac{n(\text{р.в.})}{M(\text{р.в.}) \cdot V} = \frac{n(\text{р.в.})}{V}$$

$$[C_M] = \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$



**$m$  (р.в.)** - масса растворенного вещества, г;

**$M$  (р.в.)** – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

**$V$**  – объем раствора, л.

## 2. Молярная концентрация эквивалента или нормальность

**Молярная концентрация эквивалента или нормальность** – выражает число моль эквивалентов в одном литре раствора

$$C_{M_{\text{Э}}} = \frac{m(\text{ . . .})}{M_{\text{Э}}(\text{p.v.}) \cdot V}$$

$$[C_{M_{\text{Э}}}] = \frac{\text{моль — экв}}{\text{л}}$$

### 3. Моляльная концентрация

**Моляльная концентрация** – число моль растворенного вещества на 1 кг растворителя

$$C_m = \frac{m(\text{в. в.})}{M(\text{р.в.}) \cdot m(\text{р-ля})}$$

$$[C_m] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

## 4. Мольная доля

**Мольная доля** – характеризуется отношением числа молей компонента к общему числу молей всех компонентов

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

## 5. Массовая доля

**Массовая доля** – это число единиц массы растворенного вещества содержащееся в ста единицах массы раствора

$$\omega = \frac{m(\text{в. в.})}{m(\text{ра})} 100\%$$

## 6. *Титр* раствора

*Титр* раствора – масса растворенного вещества в 1 мл раствора

$$T = \frac{m(\text{г} \cdot \cdot)}{V}$$

$$[T] = \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

***ИДЕАЛЬНЫЕ  
РАСТВОРЫ.  
Закон Рауля***



- *Идеальные растворы* – это такие растворы, образование которых происходит без изменения объема и теплового эффекта. ( $\Delta H=0$ ,  $\Delta V=0$ ), лишь за счет увеличения энтропии.
- *Идеальные растворы* – это растворы, в которых пренебрегают межмолекулярным взаимодействием.



В *идеальных растворах* частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние можно исключить, а растворитель практически не меняет своих свойств.

- Разбавленные растворы приближаются к идеальным.
- Из реальных растворов разбавленные растворы неэлектролитов могут по своим свойствам приближаться к идеальным.

Растворы не проводящие электрический ток называются ***неэлектролитами.***

Слабые электролиты в растворе не диссоциируют на ионы.

Некоторые физические свойства растворов неэлектролитов зависят только от концентрации частиц растворенного вещества и природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Эти свойства называются ***коллигативными свойствами.***

**К коллигативным свойствам относятся следующие:**

- 1. Понижение давления паров растворителя**
- 2. Повышение температуры кипения, понижение температуры затвердевания**
- 3. Осмотическое давление**

# 1. Понижение давления паров растворителя

Согласно, **первому закону Рауля** – относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества в растворе

$$\Delta P = \frac{P_0 \cdot n_1}{n_1 + n_2} = P_0 \cdot N$$

$P_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

$N$  – мольная доля растворенного вещества в растворе.

# ПРИМЕР:

Вычислить давление пара раствора содержащего 45г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  в 720 граммах воды при  $25^0$  С. Давление пара воды при  $25^0$  С составляет 3167 кПа.



## 2а. Повышение температуры кипения

Второй закон Рауля:

а) Повышение температуры кипения

$\Delta T_{\text{кип}}$  раствора пропорционально молярной концентрации раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = C_{\text{кип}} \cdot m$$

- $E_{\text{кип}}$  – это молярная константа повышения температуры кипения растворителя или его эбуллиоскопическая константа, которая зависит от природы растворителя.
- $E_{\text{кип}}$  приведена в справочниках.

# ПРИМЕР:

Вычислить температуру кипения 4,6% раствора глицерина в воде.

Молекулярная масса глицерина  $C_3H_8O_3$  равна 92,  $E_{\text{кип}}$  для воды равна 0,52.

## 26. Понижение температуры затвердевания растворов

Второй закон Рауля:

б) Понижение температуры затвердевания растворов пропорционально моляльной концентрации раствора

$$\Delta T_{\text{затв}} = C_{\text{затв}} \cdot m$$

**$K_{\text{затв}}$**  — это моляльная  
константа понижения  
температуры  
затвердевания или  
криоскопическая константа  
(для растворителя).

# ПРИМЕР

Вычислить температуру затвердевания раствора состоящего из 100 гр этиленгликоля  $C_2H_6O_2$  ( $M=62$ ) и 900 граммов воды,  $K_{\text{затв}}=1,86$ .

## 3. Осмотическое давление

- Раствор представляет собой однородную систему.
- Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

- Молекулы растворителя и растворенного вещества будут диффундировать преимущественно в том направлении, где их концентрация ниже.
- Такая двухсторонняя диффузия приведет к выравниванию концентраций и  $C_1 = C_2$ .



- Однако диффузия бывает односторонней, если растворы разделить полупроницаемой перегородкой, пропускающей только молекулы растворителя.
- При этом условии, что  $C_2 > C_1$  молекулы растворителя с большей скоростью будут диффундировать в направлении  $C_1 \Rightarrow C_2$  и объем раствора с концентрацией  $C_2$  несколько возрастет. Такая односторонняя диффузия называется **ОСМОСОМ**.

- Для количественной характеристики осмотических свойств вводится понятие осмотического давления.
- ***Осмотическое давление*** – это такое давление, которое нужно приложить, чтобы осмос прекратился. .

Вант –Гофф предложил, что для осмотического давления можно применять уравнение состояния идеального газа

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$C_M = \frac{p(\text{в . .})}{V}$$

$$P = C_M \cdot RT$$

$C_M$  – молярная концентрация раствора. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **ИЗОТОНИЧЕСКИМИ**.

# ПРИМЕР:

Вычислить осмотическое давление при  $27^{\circ}\text{C}$  раствора сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  ( $M=342$ ) 1 литр которого содержит 91г сахара.

# ***СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ***



- Процесс распада вещества на ионы при растворении называется **электролитической диссоциацией**.
- Количественной характеристикой этого процесса является **степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ )**

***Степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) - это количество распавшихся на ионы молекул к общему количеству растворенных молекул.***



По величине  $\alpha$  различают:

а) сильные электролиты  $\alpha > 0,3$

б) электролиты средней силы  
 $0,03 < \alpha < 0,3$

в) слабые электролиты  $\alpha < 0,03$

При диссоциации в растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ***ионами***.

# Пример: диссоциация уксусной кислоты



В водном растворе устанавливается равновесие которое количественно характеризуется константой равновесия, иначе *константой диссоциации*:

Обозначим концентрации каждого из ионов:

$$C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = C \cdot \alpha$$

а концентрацию  $CH_3COOH$ :

$$C_{CH_3COOH} = (1 - \alpha)C$$

Тогда константу диссоциации  
запишем:


$$K_{\text{Д}} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)}$$

$$K_{\text{Д}} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$\alpha \ll 1$$

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

- это закон разбавления Оствальда для слабых электролитов
- Степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.



---

Сильные электролиты в растворе диссоциируют на ионы.

Рассмотрим примеры диссоциации кислот, оснований, солей.

# Диссоциация $\text{H}_2\text{SO}_4$

Серная кислота диссоциирует по двум ступеням:





# Диссоциация NaOH

---



# Диссоциация солей



Экспериментально  
определяемые для сильных  
электролитов степени  
диссоциации называют  
***кажущимися*** ( $\alpha_{\text{каж}}$ )

- как правило  $\alpha_{\text{каж}}$  не равно 100%  
(или 1).

- Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества молекул и ионов в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же молярной концентрации, а коллигативные свойства зависят от концентрации растворенного вещества, то поэтому коллигативные свойства для растворов электролитов сильно отличаются в равных по концентрации растворах неэлектролитов.
- Это различие учитывается с помощью изотонического коэффициента ( $i$ )

# Изотонический коэффициент

- Это отношение общего числа частиц в растворе к числу растворенных молекул
- В растворах электролитов реально существующее число частиц  $>$  числа растворенных молекул
- Поэтому вводится поправочный коэффициент ( $i$ ), учитывающий изменение числа частиц:

$$i = \frac{n_{\text{реальное}}}{n_{\text{общее}}}$$

- *Изотонический коэффициент ( $i$ )* – показывает во сколько раз концентрация частиц в растворе больше числа растворенных молекул.
- Тогда коллигативные свойства для растворов электролитов, будут определяться по формулам с учетом изотонического коэффициента.

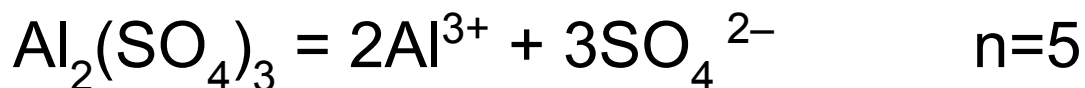
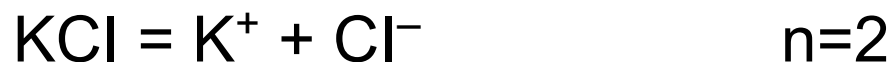
Изотонический коэффициент ( $i$ ) может быть вычислен как отношение  $\Delta P$ ,  $\Delta T_{\text{кип}}$ ,  $\Delta T_{\text{затв}}$ ,  $P_{\text{осм}}$ , найденных на опыте к тем же величинам, вычисленным без учета диссоциации электролита:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{опыт}}}{\Delta P_{\text{выч}}} = \frac{\Delta T_{\text{затв. (опыт)}}}{\Delta T_{\text{затв. (выч)}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. (опыт)}}}{\Delta T_{\text{кип. (выч)}}$$

Изотонический коэффициент ( $i$ ) и степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) связаны между собой соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$n$  – число ионов на которые распадается при диссоциации молекула электролита:





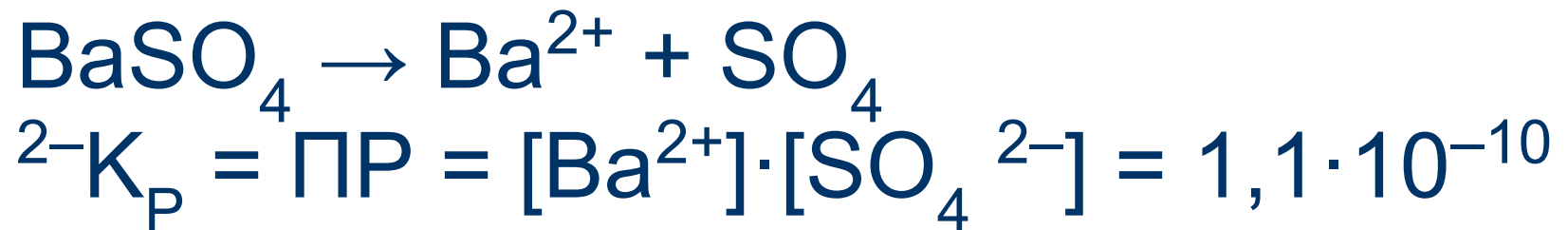
# Пример:

Вычислить осмотическое давление ( $17^{\circ}\text{C}$ ) раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 1 литре которого содержится 7,1 грамма растворенной соли. Кажущаяся степень электролитической диссоциации соли в растворе равна 0,69 или (69%)

# ***ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ***



В насыщенном растворе малорастворимых соединений устанавливается равновесие между осадком и ионами электролита в растворе



# Произведение растворимости

*Произведение растворимости* равно константе равновесия реакции, равно произведению молярных концентраций ионов участвующих в равновесии каждая из которых введена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

# Пример:



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = K_p$$

# ПРИМЕР 1.

Растворимость гидроксида магния при  $18^{\circ}\text{C}$  равна  $1,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Найти произведение растворимости.

# ПРИМЕР 2

Произведение растворимости  $\text{CaF}_2$   $= 3,9 \cdot 10^{-11}$ . Какова растворимость  $\text{CaF}_2$  в воде (в г/литр и молях/литр).

**Условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.**



Будет ли образовываться при смешении равных объемов нитрата свинца с концентрацией  $12 \cdot 10^{-4}$  моль/л и сульфата натрия с концентрацией  $8 \cdot 10^{-3}$ .

$$P.P. = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-8}.$$

# Константа диссоциации 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:

1 л.  $\text{H}_2\text{O}$  содержит 55,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$

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

$K_w$  не зависит от  
концентрации ионов

# Водородный показатель

- Кислотность или основность водных растворов характеризуется концентрацией  $[H^+]$  или  $[OH^-]$  ионов
- Удобнее использовать логарифмическое выражение:

$$pH = - \lg [H^+] \quad \text{и} \quad pOH = - \lg [OH^-]$$

- 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

$$pH + pOH = 14$$