

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:

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



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

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



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

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.

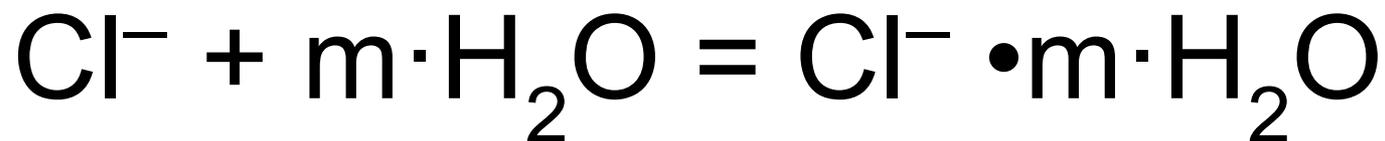
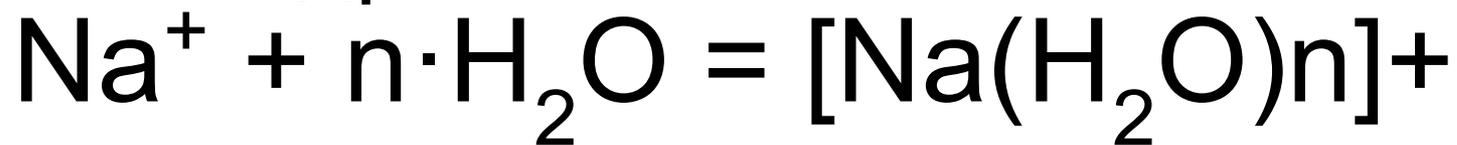
фазовый переход $\Delta H_{\text{фп}}$

$\Delta H_{\text{фп}} > 0$ 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.

ΔG 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

$$T = \frac{m(\text{г})}{V}$$

$$[T] = \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

***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 моляльной концентрации раствора

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

- $E_{\text{кип}}$ – 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°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 (α)**

Степень электролитической диссоциации (α) - это количество распавшихся на ионы молекул к общему количеству растворенных молекул.

По величине α 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:

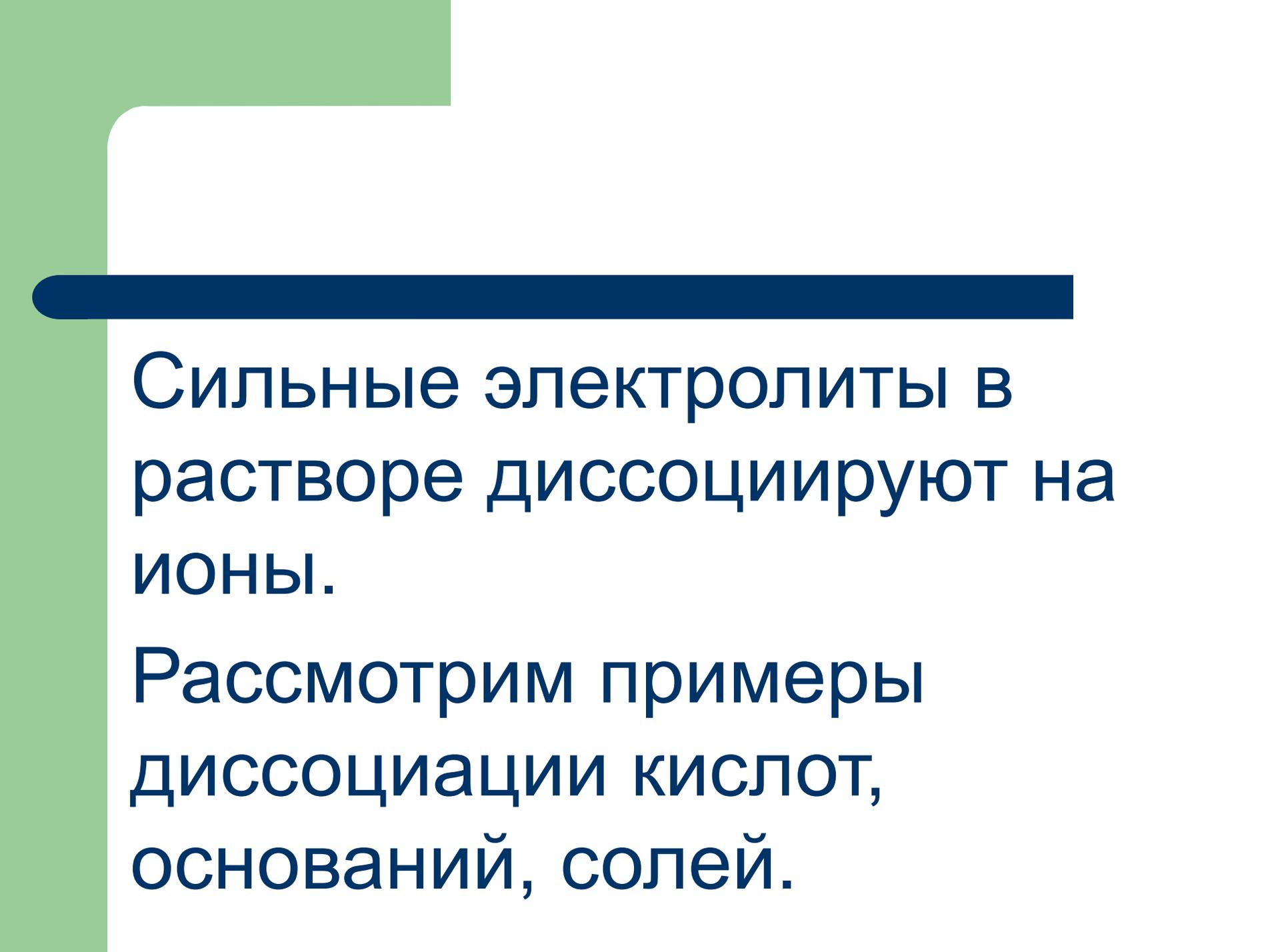
$$K_{\text{Д}} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)}$$

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

$$\alpha \ll 1$$

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

- 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 H_2SO_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.

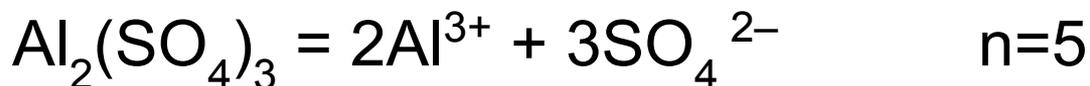
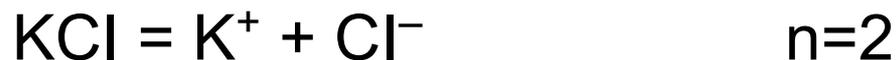
Изотонический коэффициент (i) может быть вычислен как отношение ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{затв}}$, $P_{\text{осм}}$, найденных на опыте к тем же величинам, вычисленным без учета диссоциации электролита:

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

Изотонический коэффициент (i) и степень электролитической диссоциации (α) 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°C) раствора Na_2SO_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°C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти произведение растворимости.

ПРИМЕР 2

Произведение растворимости CaF_2 $= 3,9 \cdot 10^{-11}$. Какова растворимость 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. H_2O содержит 55,5 моль H_2O

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

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

$$pH + pOH = 14$$