

Растворы

План лекции

- 1. Основные понятия и характеристики
- 2. Физико-химическая теория растворов
- 3. Влияние природы вещества на растворимость
- 4. Механизм и кинетика
- 5. Термодинамика растворения веществ
- 6. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов и их законы
- 7. Растворы электролитов
- 8. Гидролиз

Классификация растворов

- по агрегатному состоянию
- по электрической проводимости
- по типу растворителя
- по отношению к равновесию растворимое вещество- раствор
- по концентрации
- по дисперсности компонентов

- **Типы растворов по дисперсности**

- **Истинные растворы** - молекулярные размеры частиц (1нм), - это т/д устойчивые однофазные многокомпонентные системы
- **Коллоидные растворы** - размеры частиц 1 – 100 нм, существуют, если частицы обладают зарядом. Для них характерно рассеяние света (эффект Тиндаля).

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

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

- **Коэфф. растворимости** - масса раств-го компонента в 100 г. раств-ля
- **Ненасыщенные растворы хар-ют конц-ей** - содержание раств-го в-ва в единице массы или объема р-ра

Способы выражения концентрации растворов

Массовые концентрации

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 (C_M) - отношение числа моль растворенного вещества к объему раствора

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

2) Молярная концентрация эквивалентов в-ва ($C_{\text{э}}$) - количество (моль) экв-тов растворенного в-ва 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**

$$T = \frac{m_2}{V}; [\text{г/мл}]$$

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)

Сольваты(гидраты) часто являются комплексами, в которых существуют донорно-акцепторные связи

- Например, в водных р-рах образуются аквакомплексы
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Влияние природы вещества на растворимость

- Растворение - это физическое перемешивание и химическое взаимодействие, что 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)**

- Раств-сть полярных в-в опр-ся природой раств-ля. Большое значение имеет его диэл-кая проницаемость (ϵ) : чем она больше, тем легче диссоциация на ионы, т.к.

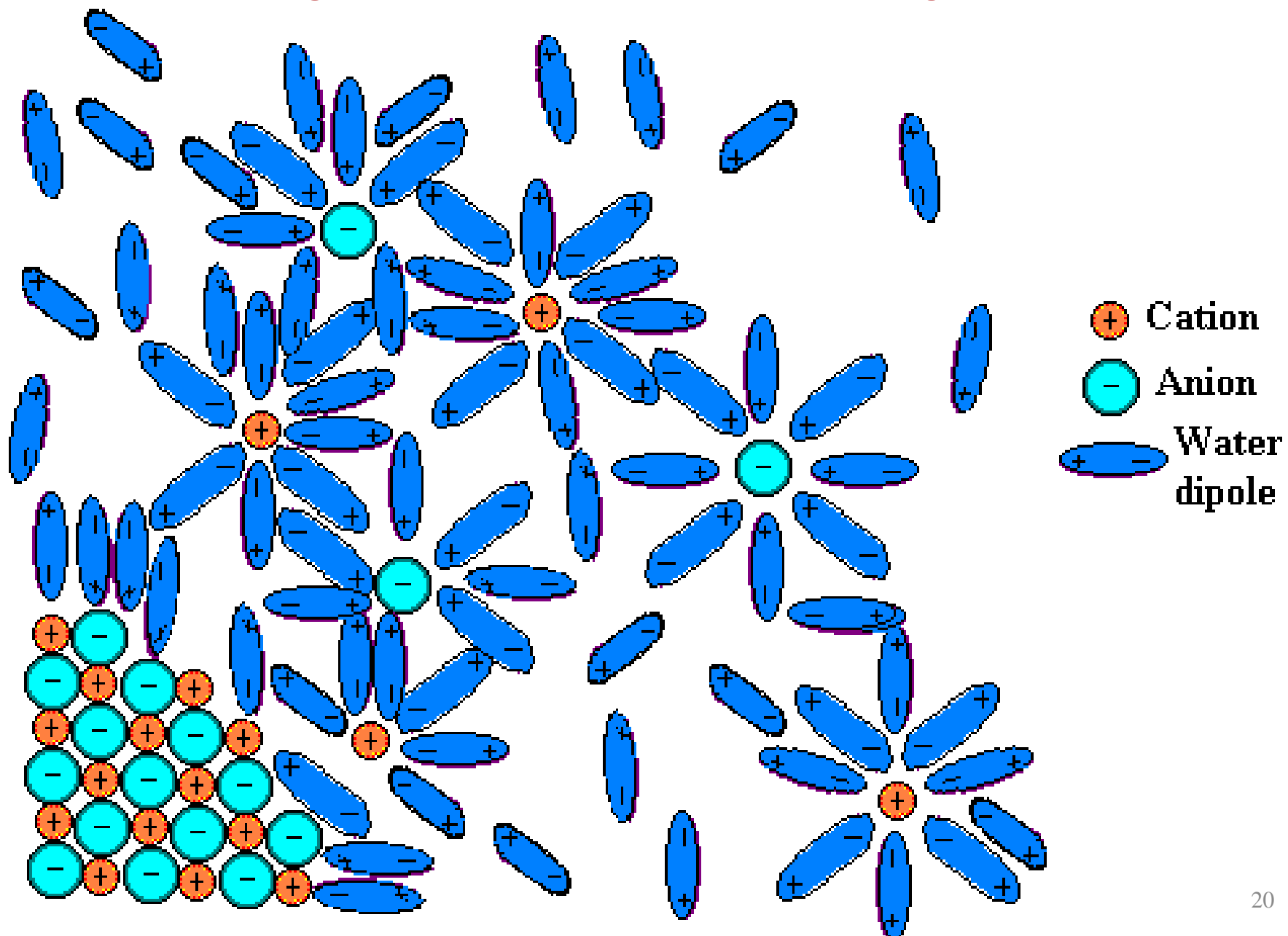
$$E_{св} \approx \frac{q_+ + q_-}{\epsilon \cdot d}$$

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

Механизм растворения

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

Растворение ионного кристалла



- 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

Кинетика растворения

- Диффузия раств-го в-ва в раств-ль является лимитирующей стадией процесса растворения

- $$\frac{dn}{dt} \cdot V = \frac{dc}{dt} = -K_D SC$$

- K_D - коэффициент диффузии частиц раств-го в-ва в жидкости,
- S - поверхность твердого в-ва
- n - число растворенных частиц

Термодинамика растворения

- Растворение – совокупность физич. и химических явлений:
 - разрушение хим. связей с увеличением энергии ($\Delta H_1 > 0$, $\Delta S > 0$)
 - хим. взаимодействие (образов-е новых связей): ($\Delta H_2 < 0$, $\Delta S < 0$)
 - самопроизвольное перемеш-ие, диффузия ($\Delta H_3 \sim 0$, $\Delta S > 0$)

Термодинамика растворения

- Растворение обратимый процесс:



- При равновесии между р-ром и твердым веществом

$$\Delta G_T = 0 \text{ и } \Delta G_T^0 = -RT \ln C_{\text{нас}}$$

- измеряя $C_{\text{нас}}$ при различных T , можно определить ΔG_T^0 , ΔH^0 и ΔS^0

- Для труднорастворимых веществ

$$C_{\text{нас}} \ll 1 \text{ и } \Delta G_T^0 > 0$$

- Для хорошо растворимых веществ

$$C_{\text{нас}} > 1 \text{ и } \Delta G_T^0 < 0$$

Суммарный **тепловой эффект** растворения (**Q**):

- $|Q| = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$
- $\Delta H < 0$ – **экзотермическое** –
растворение
- $\Delta H > 0$ – **эндотермическое**
растворение

ТМД-условие растворения

- $\Delta G < 0$ – **раств-е самопроизвольное**
- $\Delta G = 0$ – **истинное равновесие (насыщенный раствор)**
- $\Delta G > 0$ – **пересыщенный р-р**

Растворимость тв. в-ва ($\Delta G < 0$)

1. Фазовый переход:

$$KA_T = KA_{ж}; \quad H_f^0 > 0; \quad \Delta S_f^0 > 0$$

2. Сольватация (гидратация):

$$KA_{ж} + nL = KA \cdot nL; \quad \Delta H_s^0 < 0; \quad \Delta S_s^0 < 0$$

- В целом: Тв.+ Ж. = Р-р (C), K = C
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln C = 0$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln C; \quad C = \exp(-\Delta H^{\circ}/RT) \cdot \exp \Delta S/R$$

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 ум-ся)
- уменьшается объем газа при его поглощении ($\Delta V < 0$), что соответствует $\Delta S < 0$
- это приводит к уменьшению растворимости с ув-ем температуры

Для газа

- $\Gamma.(P) + \text{Ж.} = P\text{-p } (C), K = C/P$
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln C/P = 0$
 - $\Delta G^\circ = -RT \ln C/P;$
- $C/P = \exp(-\Delta H^\circ/RT) \cdot \exp \Delta S/R$

Законы Генри

1. Растворимость газа в жидкостях (и в твердых веществах) при постоянной температуре **пропорционально** его давлению:

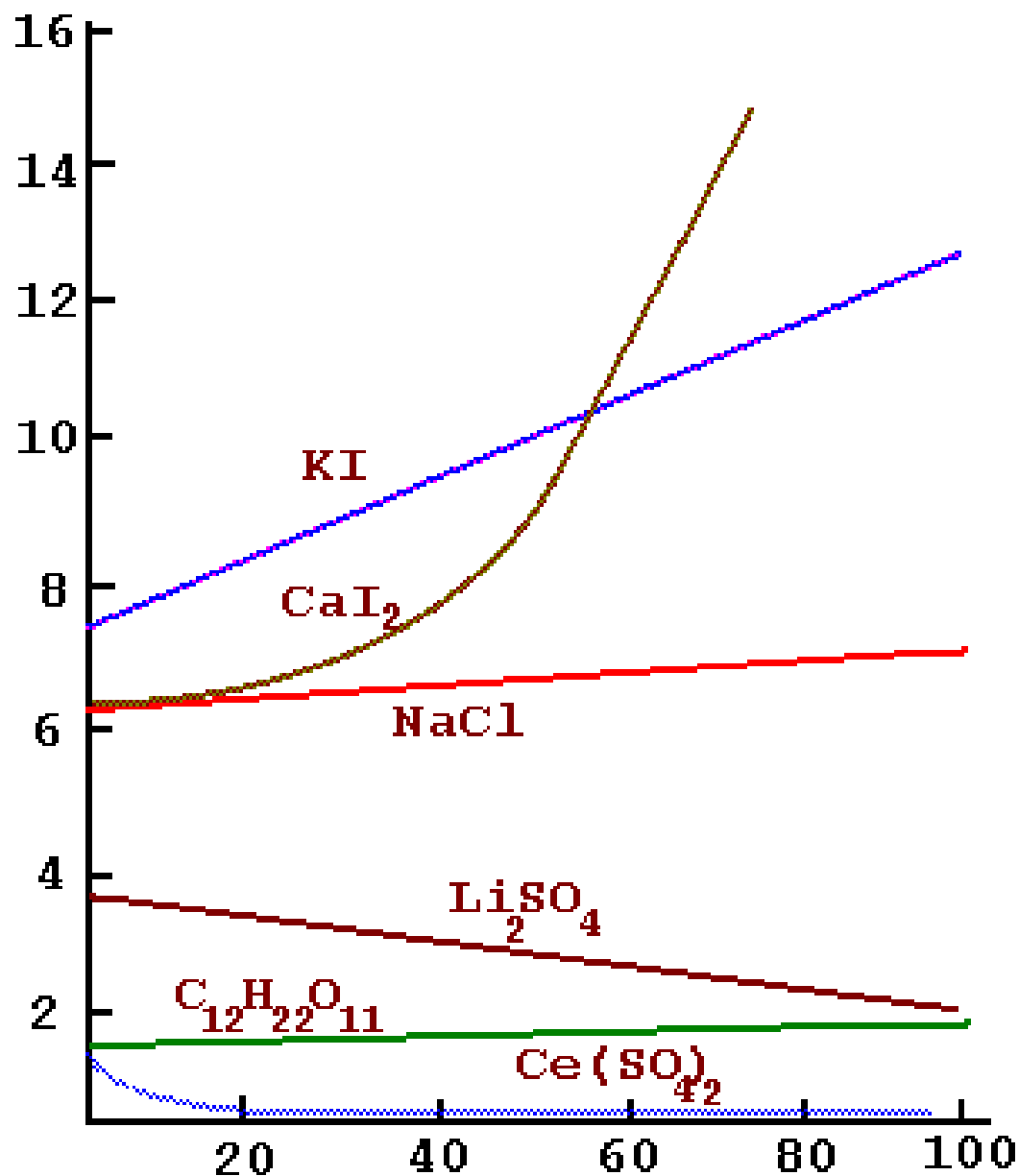
$$S = K \cdot P$$

2. Для смеси газов: их растворимости **пропорциональны** парциальным давлениям

$$S_i = K \cdot P_i$$

Растворимость некоторых веществ при различных температурах

S



Влияние различных факторов на растворимость

Растворитель	Растворенное 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
Неполярн. жидк.	Неполярная жидкость	≈ 0	≥ 0	Обычно растворимы
Полярн. Жидк.	Полярный газ	<0	<0	Растворимы при низких тем-рах
Неполярн. Жидк.	Неполярн. газ	≈ 0	<0	Мало-растворимы

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

- Р-ры неэлектролитов по свойствам приближаются к идеальным, поведение которых подобно поведению смеси газов
- Их свойства пропорциональны конц-циям компонентов, они аддитивны (обусловлены коллективом частиц), поэтому их называют **коллигативными св-вами**

- Между молекулами проявляются слабые межмолекулярные силы

$$(\Delta H \approx 0 \text{ и } \Delta V \approx 0)$$

- Процесс растворения идет за счет увеличения энтропии

$$(\Delta G = -T\Delta S < 0)$$

Коллигативные свойства

- **давление пара раств-ля над раствором**
- **температура кипения**
- **температура замерзания**
- **осмотическое давление**

I-й закон Рауля

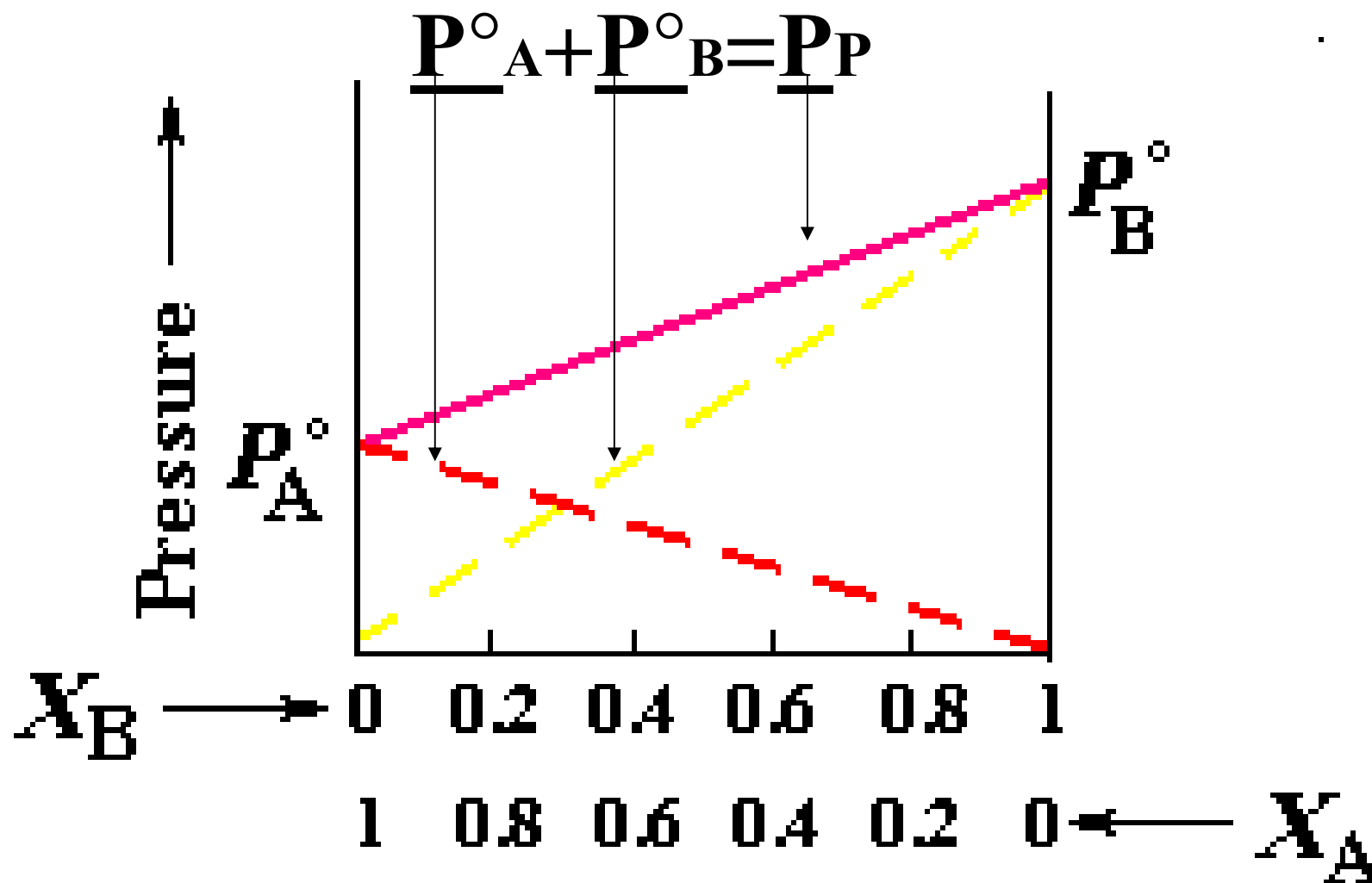
Условие:

- Растворенное вещество - нелетучее

Обозначения:

- 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, то

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-й 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

$$P_2 = \frac{m_2}{M_2 V_2} RT \quad \rightarrow \quad P_2 = CRT$$

Определение M_2 по свойствам p -ра

Т.к. коллигативные свойства растворов связаны с концентрациями, а концентрации – с M_2 , то, измеряя свойства, можно по ним определить M_2 :

- $M_2 = m_2 P_1 M_1 / m_1 \Delta P =$
- $= E m_2 1000 / m_1 \Delta T_k =$
- $= K m_2 1000 / m_1 \Delta T_z =$
- $= m_2 RT / V P_{осм}$

- При этом M_2 определяется неточно, т.к. растворы не полностью идеальны

Растворы электролитов

*Это растворы, обладающие
электропроводностью и
претерпевающие химические
превращения при пропускании тока*

Теория электролитической диссоциации (ТЭД)

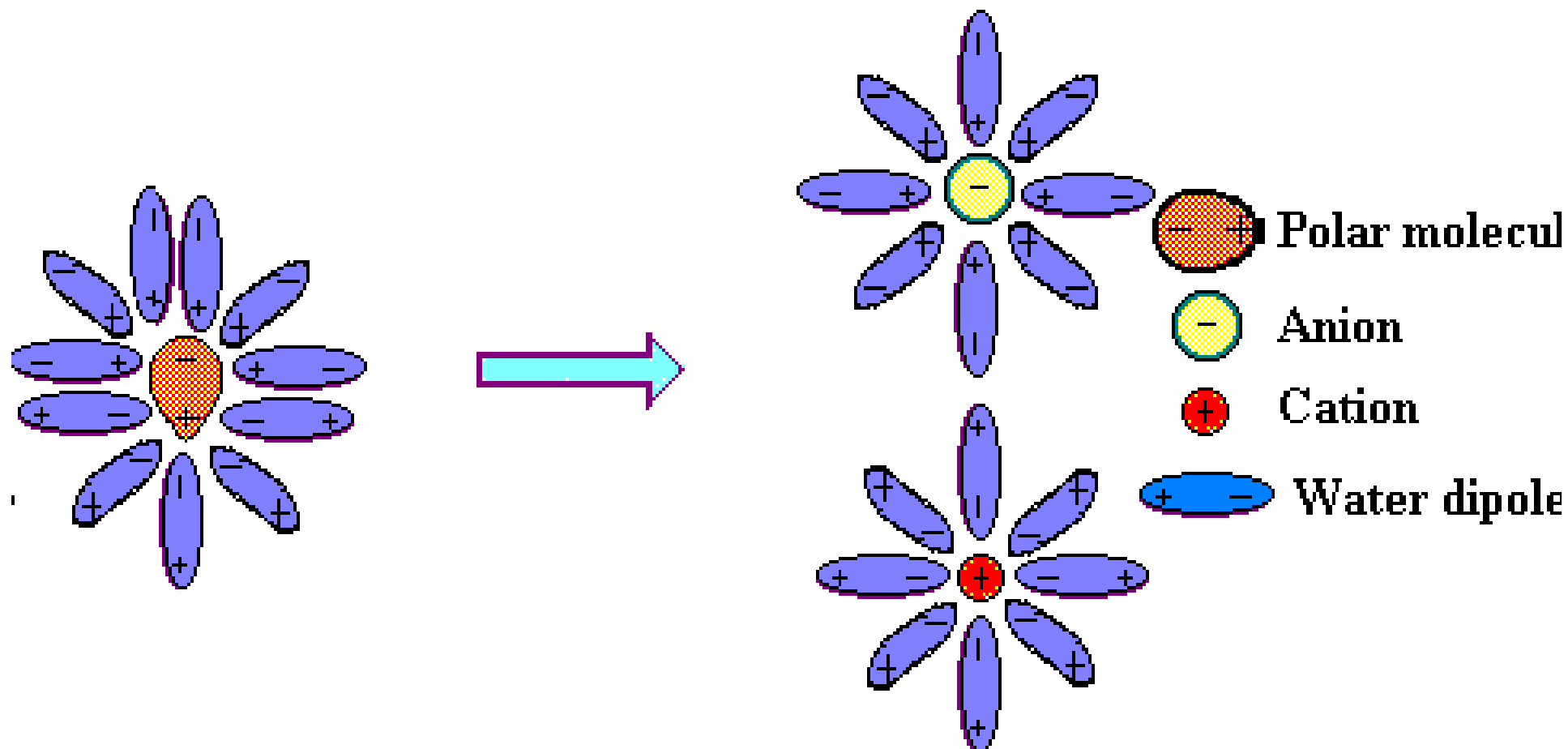
С. Аррениус 1887 г.

Основные положения ТЭД:

- Растворяясь, вещество **диссоциирует на ионы**
- Ионы в растворе **гидратируются (сольватируются)**
- Свойства сильно разбавленных растворов электролитов приближаются к **идеальным** – зависят от числа частиц, образующихся в растворе

- **Концентрированные р-ры** отклоняются от свойств **идеальных р-ров** из-за **сильного взаимодействия** **противоионов**, которые образуют **сложные частицы**, что уменьшает их количество

Диссоциация молекулы электролита на ионы



Характеристики растворов электролитов

- **Степень диссоциации** электролитов (α) - отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу растворенных; зависит от концентрации раствора

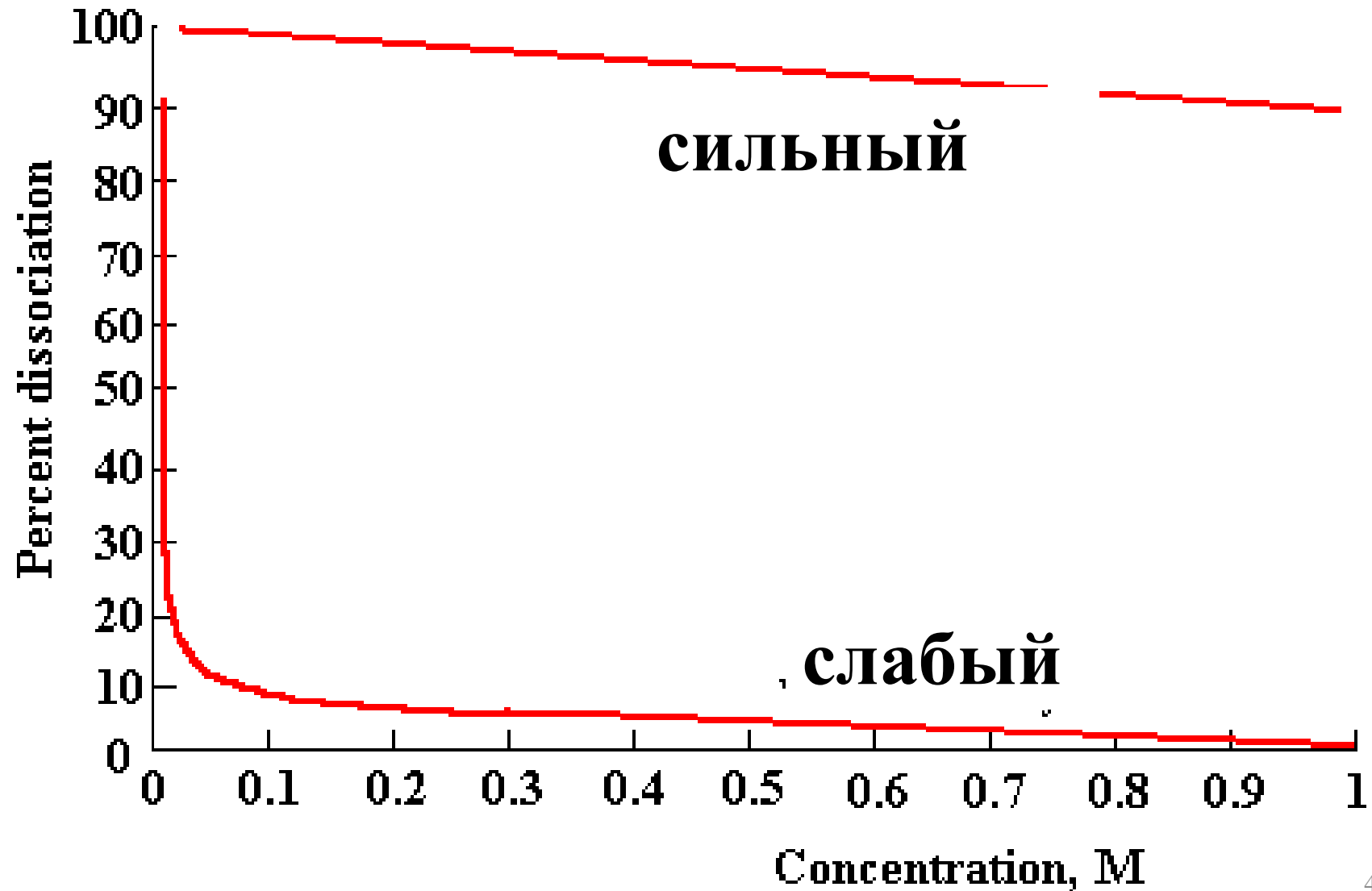
[ед. изм. – доля от 1 или %]

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

λ_{∞} - электропроводность при ∞ разбавлении

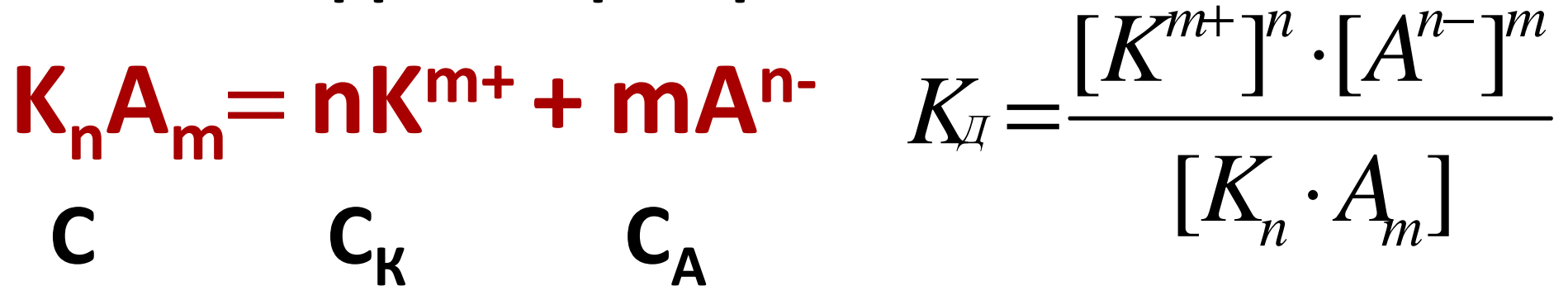
- Электролиты делят на слабые ($\alpha < 0,03$), средние ($0,03 < \alpha < 0,3$), сильные ($\alpha > 0,3$)

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



Константа диссоциации

Это константа **равновесия** электролитической диссоциации



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 ($n = m = 1$)

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

Закон разбавления **Оставльда** для слабых электролитов при **любой валентности ионов**



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

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_D}{n^n \cdot m^m \cdot C^{(m+n+1)}}}$$

Изотонический коэффициент (i)

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

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

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

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

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

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

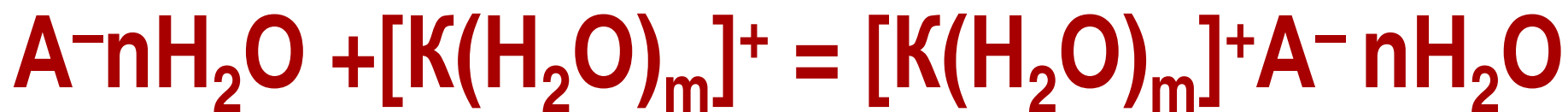
Связь кажущейся степени диссоциации и изотонического коэффициента

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-}$$

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

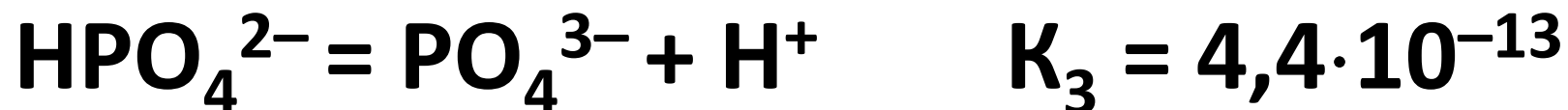
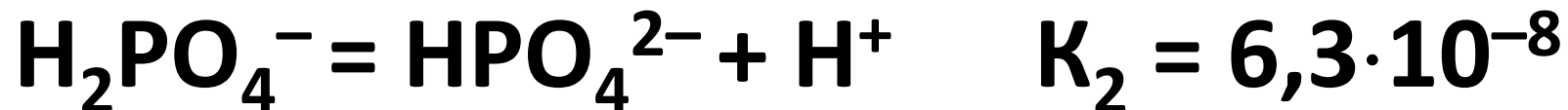
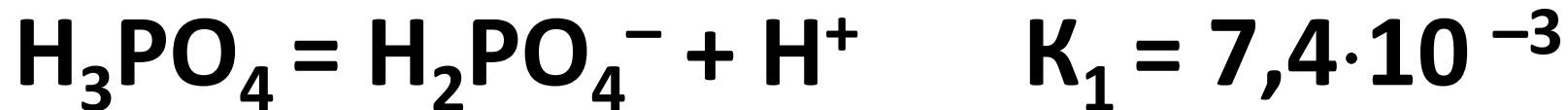
- $k = n + m$
- $\alpha < 1$, т.к. образуются ассоциаты, из гидратированных противоионов

- В разбавленных растворах сильных электролитов истинная степень диссоциации равна 100 %, так как слипание не приводит к образованию молекул - этому мешают гидратные (сольватные) оболочки:



Обменные реакции в растворах электролитов

Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований идет **ступенчато**:



$$K_1 : K_2 : K_3 \sim 10^5$$

$$\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$$

- Растворимые средние соли (Na_2CO_3 , NaCl , K_2SO_4 и др.) - обычно сильные электролиты и диссоциируют 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 неэлектролитов**




$$K_p = \frac{[K_1A_2] \cdot [K_2A_1]}{[K_1A_1][K_2A_2]}$$



$$K_{11} = \frac{[K_1^+] \cdot [A_1^-]}{[K_1A_1]} \rightarrow [K_1A_1] = \frac{[K_1^+] \cdot [A_1^-]}{K_{11}}$$

Правило Бертолле

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

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**

Ионное произведение воды

- Вода - слабый электролит



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

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

K_w не зависит от концентраций ионов

Водородный показатель

- Кислотность или основность водных растворов характеризуют концентрацией $[H^+]$ или $[OH^-]$ ионов

- Удобнее использовать логарифмическое выражение:

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

- Для воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$$pH = pOH = 7 - \text{нейтральная среда}$$

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 –
ЭТО **константа равновесия**

Увеличение или уменьшение одной из концентраций ионов приведет к изменению другой, так что **PR не изменится.**

PR связано с растворимостью :
для электролита, имеющего катион и анион с = зарядами :

$$PR = S^2 \text{ или } S = \sqrt{Pr}$$

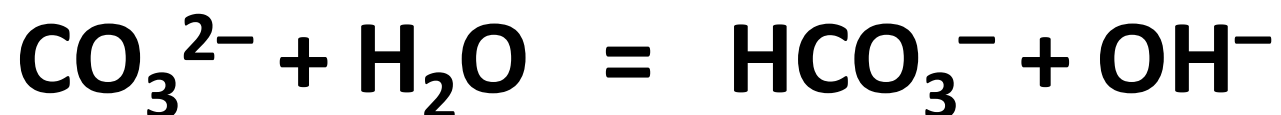
ПР для электролитов с любыми зарядами



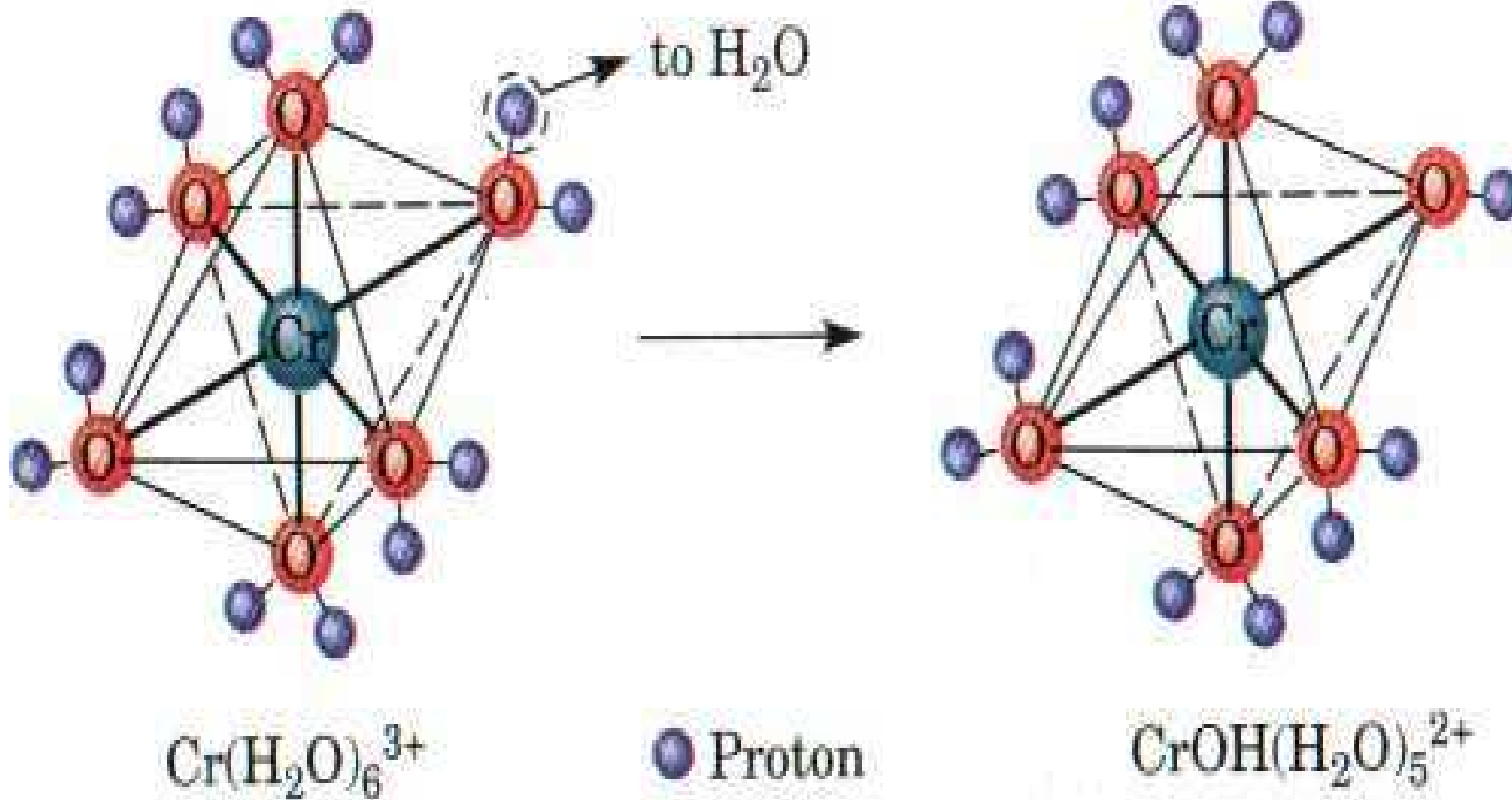
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}}$$

Гидролиз солей

- Гидролиз (сольволиз) - **разложение** воды ионами соли
- Гидролиз предворяется **диссоциацией** солей на ионы, с последующей **гидратацией** этих ионов (гидратацию обычно не указывают в уравнениях г - за)



Гидролиз солей



Закономерности гидролиза

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

Гидролиз тем легче, чем **>** степень ионности связи в растворителе и **<** между атомом растворителя (**Н** или **О**) и ионом соли

- **Сильному гидролизу подвергаются:**
 - катионы с **большой поляризующей** способностью (Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+})
 - анионы с **высокой поляризуемостью** (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.)
- **Не гидролизуются:**
 - **слабо** поляризующие катионы I и II группы ПС (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**;
$$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$$
$$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$$
 - 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
- **Пример:** $A^- + H_2O = HA + OH^-$

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

- **Гидролиз соли по катиону:**

$$K_h^{\text{кат}} = \frac{K_B}{K_{Д,О}}$$

- **Гидролиз соли по катиону и аниону:**

$$K_h = \frac{K_B}{K_{Д,К} \cdot K_{Д,О}}$$