

Растворы



ЛЕКЦИЯ № 7,8

УСТИНОВА ЭЛЬВИРА
МАРАТОВНА

План лекции:



1. Общие сведения о дисперсных системах.
2. Термодинамика растворения и растворимость
3. Способы выражения концентрации растворов.
4. Произведение растворимости.
5. Свойства растворов неэлектролитов.
6. Свойства растворов электролитов.
7. Ионное произведение воды.

Основные понятия



- **Дисперсная система** - это система, в которой одно вещество - **дисперсная фаза** равномерно распределено в другом - **дисперсионная среда**.

Основные понятия



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 (взвесь глины в воде)

Коллоидные системы - размеры частиц 1-500 нм ($10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-7}$ м) (клей, кровь)

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

Основные понятия



- **Раствор** - гомогенная система переменного состава, состоящая из одного или нескольких компонентов.

Растворитель - компонент, не изменяющий состав, взятый в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор.

Растворенное вещество - компонент, взятый в недостатке и равномерно распределенный в виде молекул, ионов в растворителе.

Основные понятия



- Растворы:

- Электролитов (являются проводниками тока)
- Неэлектролитов (не проводят электрический ток)

Термодинамика растворения



- Растворение является совокупностью трех процессов:
 - 1) перехода компонентов из индивидуального состояния в раствор (фазовый переход);
 - 2) химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем (сольватация);
 - 3) распределения гидратов по всему объему раствора (диффузия).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ



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

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

Процессы, происходящие при растворении

1) разрушение структуры
растворенного вещества, т.е.
фазовый переход $\Delta H_{\text{фп}}$

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

$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$

Процессы, происходящие при растворении

2) гидратация

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

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

Процессы, происходящие при растворении



$$3) \quad \Delta H_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

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



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

$\Delta G_{\text{раств}} < 0$ - ненасыщенный раствор.

$\Delta G = 0$ насыщенный раствор.

$\Delta G > 0$ пересыщенный раствор

Способы выражения концентрации растворов

Концентрация - это содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.

Массовая доля (ω), [%] показывает, сколько граммов растворенного вещества B содержится в 100 г раствора.

$$\omega = \frac{m(B)}{m_p} \cdot 100\%$$

$m(B)$ - масса растворенного вещества, г.

m_p - масса раствора, г.

Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация (C), [моль/л] показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 литре раствора.

$$C = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V_p}$$

$m(B)$ - масса растворенного вещества, г.;

$M(B)$ - молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V_p - объем раствора, л.

Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация эквивалентов вещества (нормальность) ($C_{\text{ЭК}}$), [моль/л] показывает, сколько моль эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 литре раствора.

$$C_{\text{ЭК}} = \frac{m(B)}{M_{\text{ЭК}}(B) \cdot V_p}$$

$m(B)$ - масса растворенного вещества, г.;

$M_{\text{ЭК}}(B)$ - молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль;

V_p - объем раствора, л.

Способы выражения концентрации растворов

Моляльность (C_m), [моль/кг] показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 кг раствора.

$$C_m = \frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot m_s}$$

$m(B)$ – масса растворенного вещества, г;

$M(B)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

m_s – масса растворителя, г.

Способы выражения концентрации растворов



Титр (Т), [г/мл] показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m(B)}{V_p}$$

$m(B)$ - масса растворенного вещества, г;

V_p - объем растворителя, мл.

Способы выражения концентрации растворов



Молярная доля (x) показывает, отношение моль одного из компонентов раствора к сумме моль всех компонентов раствора.

$$x = \frac{n(B)}{\sum n_i}$$

$$\sum n_i = n(B) + n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

Растворимость веществ

- **Растворимость** - это способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Коэффициент растворимости показывает меру растворимости веществ.

Коэффициент растворимости равен числу граммов растворенного вещества в 100 граммах воды

$$[K] = \frac{g}{100g(H_2O)}$$

Произведение растворимости

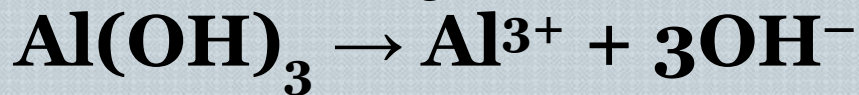


- *Для нерастворимых "н" веществ мерой растворимости служит величина произведения растворимости - ТР.*
- *Значения ТР приведены в справочниках.*
- **Произведение растворимости (ТР) -** количественная характеристика способности вещества растворяться в определенном объеме растворителя.

Пример:



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



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

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



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

Чем меньше эта величина, тем меньше растворимость.

Свойства растворов неэлектролитов



- **Идеальные** растворы, в которых все частицы имеют одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия. Их образование не сопровождается тепловым эффектом или изменением объема.
- **Коллигативные** - свойства растворов, которые зависят от концентрации частиц растворенного вещества и практически не зависят от природы растворенных веществ.

Свойства растворов неэлектролитов

Первый закон Рауля. Понижение давления пара растворителя над раствором.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = x(B)$$

$$\Delta P = P^0 \cdot x(B)$$

P - давление насыщенного пара растворителя над раствором;
 P^0 - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем.

Свойства растворов неэлектролитов



Второй закон Рауля. Повышение температура кипения и понижение температура замерзания.

«Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны моляльности растворов»

Свойства растворов неэлектролитов



$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_m$$

C_m - моляльность раствора;

$K_{\text{э}}$ - эбулиоскопическая постоянная растворителя;

$K_{\text{к}}$ - криоскопическая постоянная растворителя.

$$K_{\text{э}} (H_2O) = 0,52$$

$$K_{\text{к}} (H_2O) = 1,86$$

Свойства растворов неэлектролитов

Осмотическое давление.

Осмоз - самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества.

$$P_{осм} = C \cdot R \cdot T$$

C - молярная концентрация раствора, моль/л.;

R - универсальная газовая постоянная,
Дж/моль·К;

T - абсолютная температура, К.

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.

Степень диссоциации



$$\alpha = \frac{\text{кол} - \text{во молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее кол} - \text{во молекул}}$$

Степень диссоциации (α):

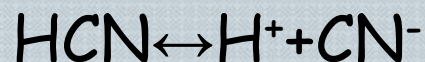
$\alpha < 0,03$ (менее 3%) - слабый электролит

$0,03 < \alpha < 0,3$ (3-30%) - электролиты средней силы

$\alpha > 0,3$ (более 30%) - сильный электролит

Свойства растворов электролитов

Электролитическая диссоциация



$$K_d(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

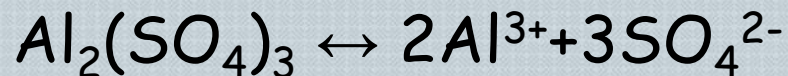
$K_d \geq 10^{-1}$ - сильные электролиты,

$K_d = 10^{-3}$ до 10^{-1} - электролиты средней силы,

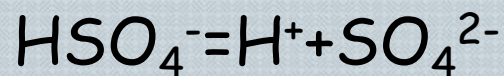
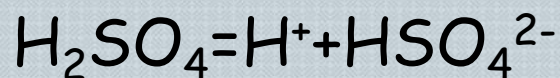
$K_d < 10^{-3}$ - слабые электролиты.

Свойства растворов электролитов

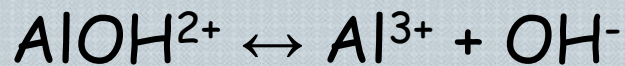
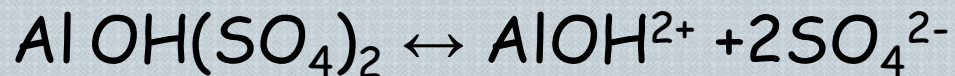
1. Растворимые средние соли диссоциируют нацело в 1 ступень.



2. Кислоты и основания диссоциируют ступенчато.



3. Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато.



Закон разбавления Оствальда



Между степенью диссоциации (α), константой диссоциации (K) и молярной концентрацией раствора (C) существует взаимосвязь, установленная В. Оствальдом (1888). Эта взаимосвязь, которая называется **законом разбавления Оствальда**, выражается уравнением:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Вывод закона разбавления Оствальда можно показать на примере циановодородной кислоты HCN, схема диссоциации и выражение константы диссоциации которой приведены выше.

Если молярная концентрация электролита равна C , а степень диссоциации α , то $[H^+] = [CN^-] = \alpha \cdot C$, а $[HCN] = (1 - \alpha) \cdot C$ и, следовательно,

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда:

$$K \approx \alpha^2 \cdot C \quad \text{и} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

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



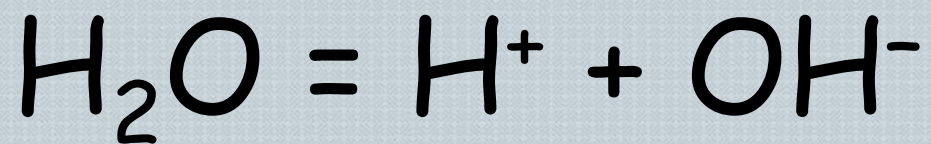
Изотонический коэффициент (i) и степень электролитической диссоциации (α) связаны между собой соотношением:

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

n - число ионов на которые распадается при диссоциации молекула электролита:



Константа диссоциации воды



$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16}$$

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:

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

- Для воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$pH = pOH = 7$ - нейтральная среда

$$pH + pOH = 14$$

