

# Растворы

# Основные понятия и определения

---

- **Грубодисперсные системы** ( $10^{-4}$  см) или механические смеси:
  - 1) **Суспензии** – взвесь твердого в-ва в жидкой среде (краска, паста)
  - 2) **Эмульсии** - взвесь капель жидкости в жидкой среде (молоко)
  - 3) **Аэрозоли** - взвесь жидких и твердых частиц в газе (туман, дым, пыль)

# Основные понятия и определения

---

## ■ Коллоидные растворы

( $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  см) – микрогетерогенные, метастабильные системы, содержащие мелкие частицы в жидкой среде.

Характерно рассеяние света (эффект Тиндаля).

■ **Растворы** ( $<10^{-7}$  см) – однофазные системы переменного состава, состоящие из двух или более КОМПОНЕНТОВ.

# Теория растворов

---

## **Химическая теория**

(Менделеев, Каблуков) рассматривает образование между компонентами р-ра химических соединений.

# Современная теория

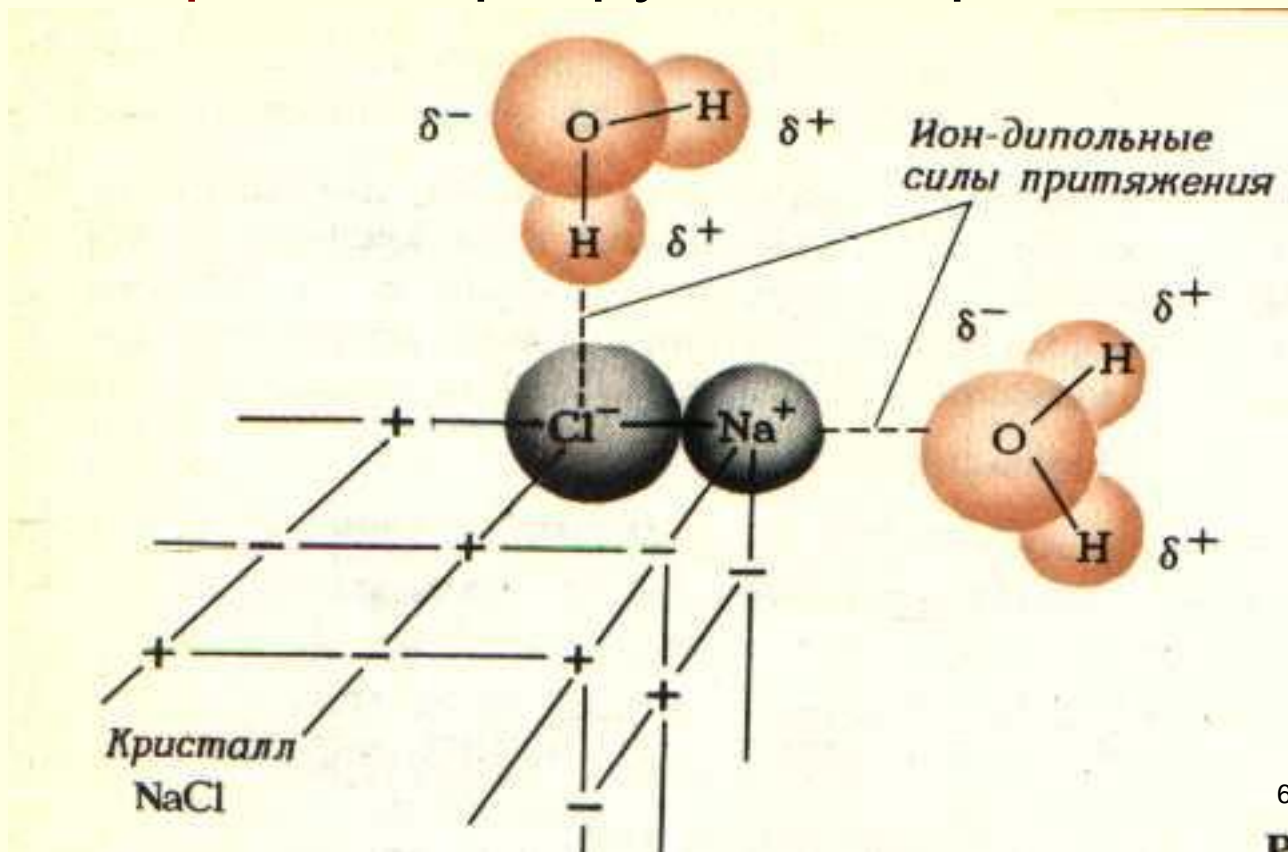
---

1. Растворы обладают **переменностью** состава
2. К растворам **не применимы** стехиометрические законы
3. Растворы обладают **однородностью** состава по всей фазе
4. Процесс растворения сопровождается **объемными и тепловыми эффектами**

# Сольватная теория

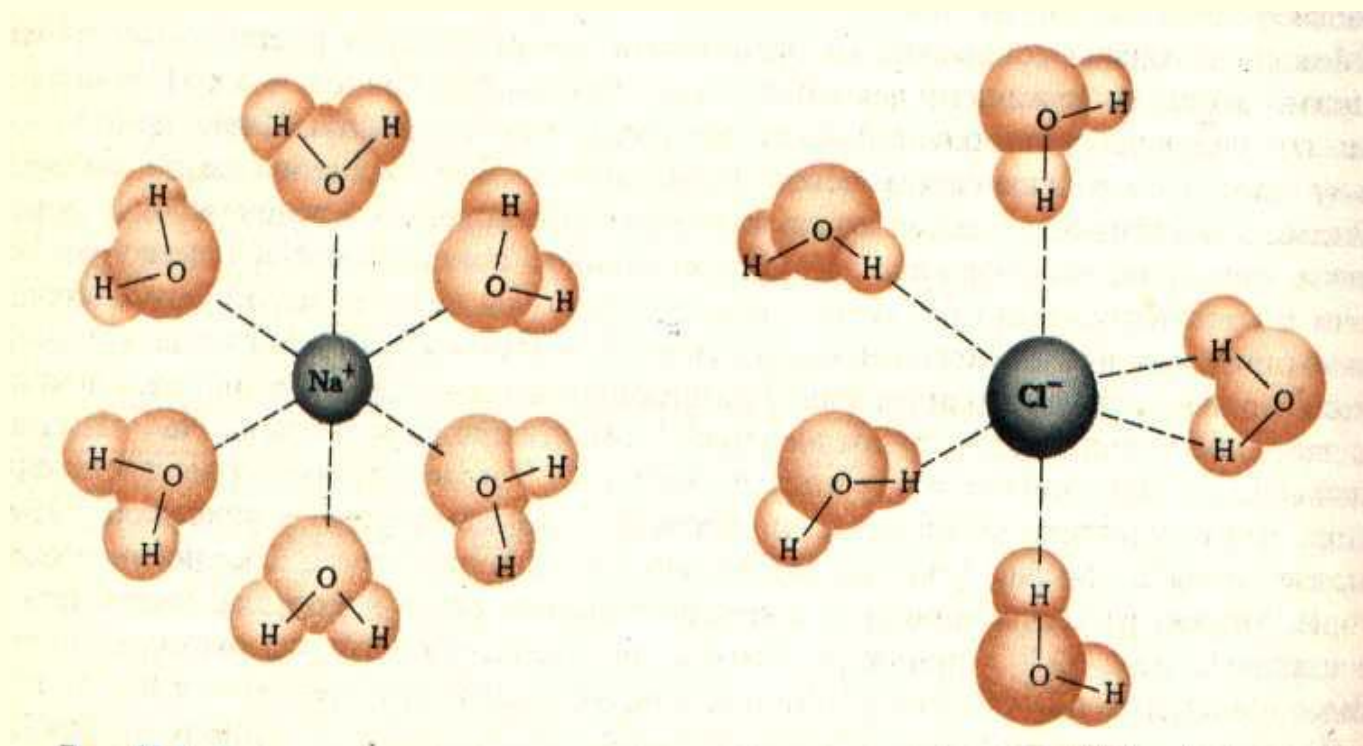
Процесс растворения состоит из 3 стадий

**1- фазовый переход** – разрушение кристаллич. решетки



# Сольватная теория

## 2 - сольватация ионов



## 3 - диффузия сольватов

# Термодинамика растворения

---

Растворение – процесс самопроизвольный ( $\Delta G < 0$ ).

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



# Растворение твердого вещества в жидкости

Процесс растворения тв. в-в может быть экзо- и эндотермич-м.

1. KI и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – эндо ( $\Delta H_{\text{раст.}} > 0$ )

$$\Delta H_{\text{гидр.}} < \Delta H_{\text{фп}}$$

2.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{RbNO}_3$  - экзо ( $\Delta H_{\text{раст.}} < 0$ )

$$\Delta H_{\text{гидр.}} > \Delta H_{\text{фп}}$$

# Растворимость

На растворимость влияют факторы:

## 1. Природа компонентов

«Подобное растворяется в подобном»

Коэффициент растворимости **S** [г/100 г р-ля]

**Экстракция** – это процесс извлечения растворенного вещества из раствора жидкостью, не смешивающейся с раствором.



Экстракция йода циклогексаном  
И четыреххлористым углеродом



# Растворимость

---

## 2. Влияние температуры

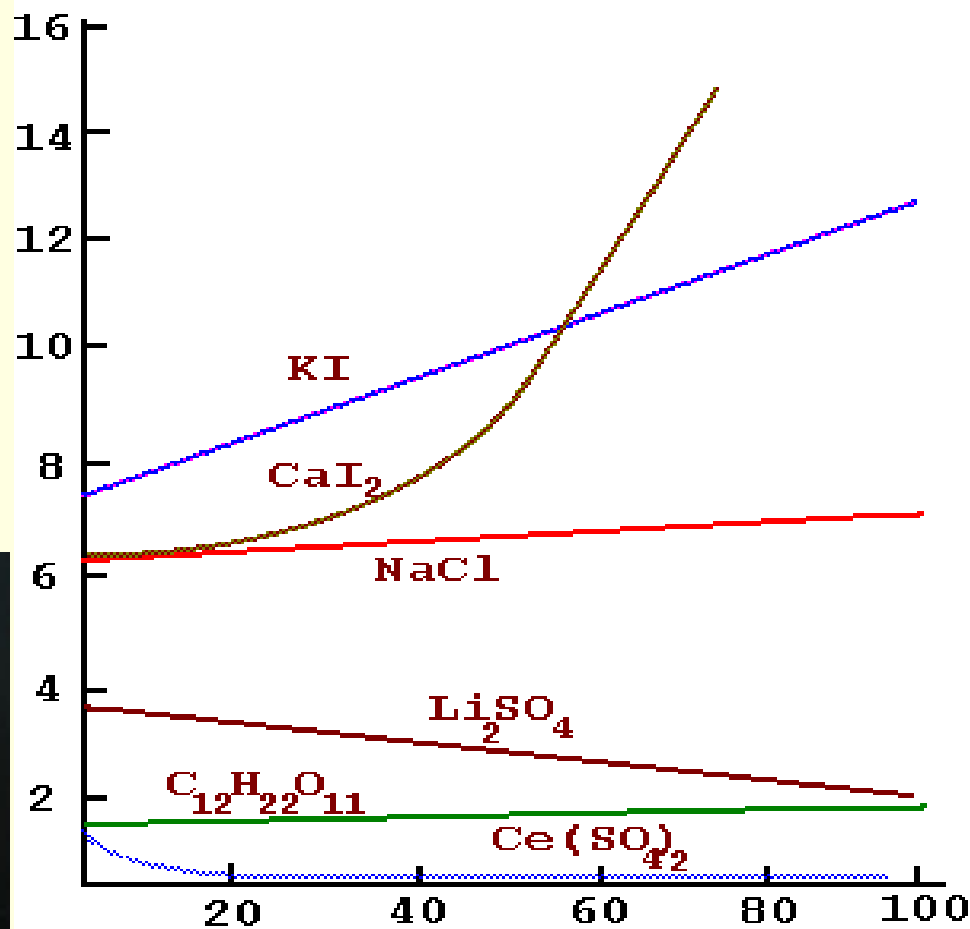
Растворимость газов – экзотермический процесс, поэтому при повышении  $t$  их растворимость уменьшается.

Растворимость твёрдых веществ определяется знаком и величиной  $\Delta H_{\text{раст.}}$

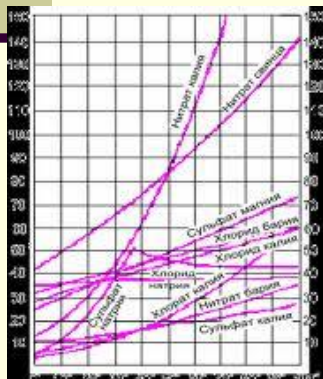
# Растворимость твердых веществ в воде



S



T



# Свойства растворов неэлектролитов

Идеальный раствор – это р-р, в котором взаимодействие между всеми его компонентами одинаково.

Образование идеального раствора не сопровождается объемными и тепловыми эффектами!!!



# Коллигативные свойства растворов

---

Коллигативные св-ва – это св-ва р-ра, зависящие только от **концентрации р-ра**.

1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

2. Температура кипения и замерзания раствора

3. Осмотическое давление

# Давление насыщенного пара растворителя над раствором (Первый закон Рауля)



Нелетуч. раст.в-во.:  $t_{\text{кип}}(\text{р.в}) \sim$   
на  $> 150^\circ$   $t_{\text{кип}}(\text{р-ля})$

**жидкость  $\leftrightarrow$  пар**

Растворение в-ва в  
жидкости вызовет  
понижение давления  
насыщенного пара р-  
ля.

# Первый закон Рауля

## Обозначим:

- $P^{\circ}$  – давление насыщенного пара р-ля над чистым р-лем;
- $P_1^{\circ}$  - давление насыщенного пара р-ля над р-ром;
- $X_1$  – мольная доля р-ля;
- $X_2$  – мольная доля рас-ного вещества.



# Первый закон Рауля

---

$$X_1 = \frac{n_{p-ля}}{n_{pв} + n_{p-ля}} \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{n_{pв}}{n_{pв} + n_{p-ля}} \quad (2)$$

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (3)$$

# Первый закон Рауля

$$P_1^o = K \cdot X_1 \quad (4)$$

Физический смысл  $K$ :

Пусть  $X_1 = 1$ .

Это означает, что растворенное в-во отсутствует.

Тогда:

$$P_1^o = P^o, \text{ т.е. } K = P^o \quad (5)$$

(5)  $\rightarrow$  (4)

$$P_1^o = P^o \cdot X_1 \quad (6)$$

# Первый закон Рауля

---

Давление насыщенного пара  $p$ -ля над  $p$ -ром равно его давлению над чистым  $p$ -лем, умноженному на мольную долю  $p$ -ля.

# Первый закон Рауля

- $X_1 = 1 - X_2$
- $P_1^0 = P^0 \cdot (1 - X_2) = P^0 - P^0 \cdot X_2$
- $P^0 - P_1^0 = P^0 \cdot X_2$

$$\frac{P^0 - P_1^0}{P^0} = X_2$$

- относительное понижение давления насыщенного пара р-ля над р-ром равно мольной доле растворенного в-ва.

# Температура кипения и замерзания раствора.

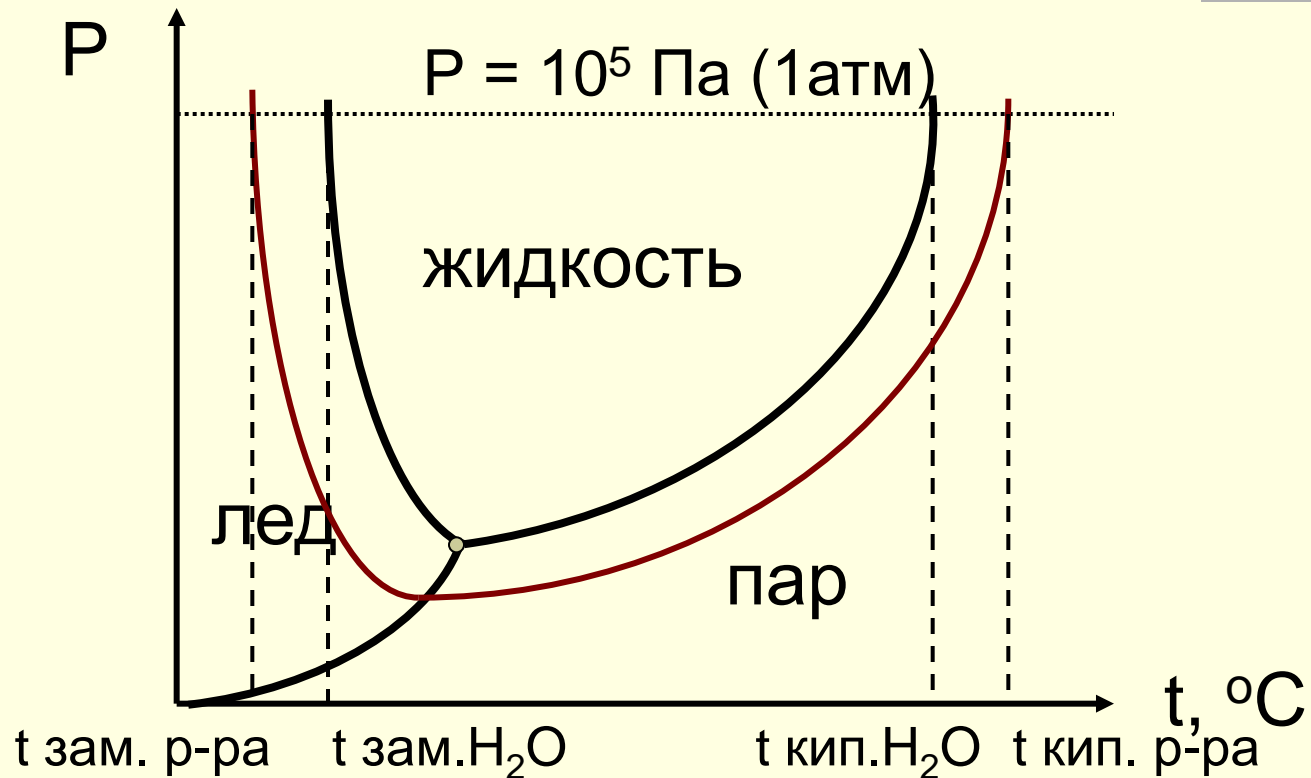
## Второй закон Рауля

---

$T_{\text{кип.}}$  – температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным 1 атм ( $10^5$  Па), называется температурой кипения.

$T_{\text{зам.}}$  — это  $t$ , при которой  $p$  пара над жидкостью становится =  $p$  пара над соответствующей твёрдой фазой.

# Фазовая диаграмма воды



Тройная точка:  $t = 0,0098^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,006 \text{ атм}$

# Температура кипения и замерзания раствора.

## Второй закон Рауля

---

Повышение  $t_{\text{кип}}$  р-ра и понижение его  $t_{\text{зам}}$  прямо пропорционально молярной концентрации р-ра.

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

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

$K_{\text{э}}$  – эбулиоскопическая постоянная  
(для воды = 0,516; ацетон = 3,22; бензол = 2,57);

$K_{\text{к}}$  – криоскопическая постоянная  
(для воды = 1,853; ацетон = 2,4; бензол = 5,7)

# Физический смысл $K_E$ и $K_K$

Если  $C_m = 1$  моль/кг р-ля

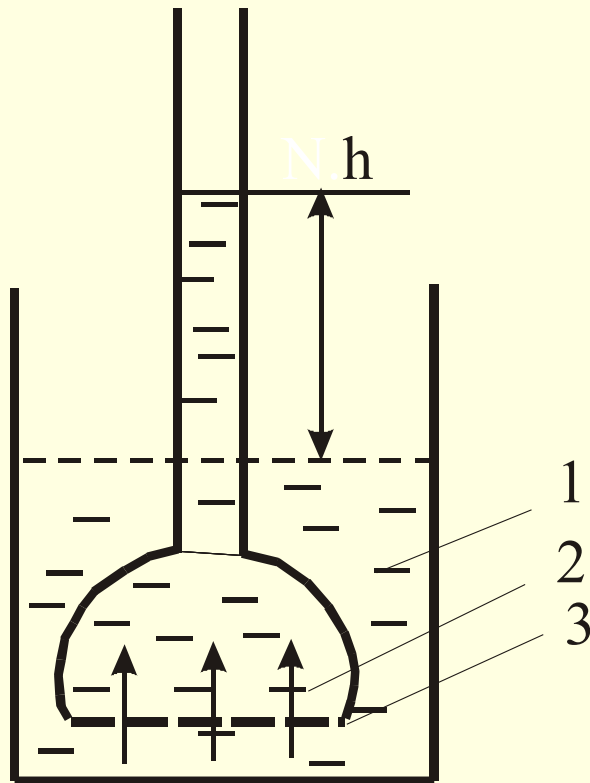
$$\Delta t_{\text{кип}} = K_E$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_K$$

$K_E$  и  $K_K$  показывают, на сколько градусов **выше** будет кипеть и на сколько градусов **ниже** будет замерзать р-р по сравнению с чистым р-лем, приготовленным раст-нием 1 моль в-ва в 1 кг р-ля.



# Осмоз



1 – растворитель

2 – раствор

3 – полупроницаемая  
мембрана

**Осмоз** – это

самопроизвольная

диффузия молекул р-ля

через полупр-ую

мембрану в р-р.

# Осмос

---

**Осмотическое давление** – это такое давление, которое нужно приложить, чтобы подавить осмос.

# Осмос

Вант-Гофф показал, что осмотическое давление можно рассчитать по уравнению, аналогичному уравнению состояния идеального газа:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{осм.}} = C_{\text{м}} \cdot R \cdot T$$

Р-ры, имеющие одинаковое  $P_{\text{осм}}$ , называются **ИЗОТОНИЧЕСКИМИ**



Физиологический раствор, *физраствор* — раствор, осмотическое давление которого равно осмотическому давлению крови (0,9 % водный раствор хлорида натрия)



# Применение коллигативных свойств растворов

1. Криво- и эбулиоскопические методы вычисления молярных масс веществ.
2. Антифризы – охлаждающие жидкости-водные р-ры гликолей.  
Антиобледенительные жидкости – водные р-ры спирта.

25% р-р этиленгликоль –  $t_{\text{зам.}} = -12,5^{\circ}\text{C}$

52,5% р-р –  $t_{\text{зам.}} = -40^{\circ}\text{C}$

# Растворы электролитов

---

**Электролиты** – это вещества, способные диссоциировать в растворах или расплавах на ионы.

Доказательства:

1. **Электропроводность** р-ров электролитов.
2. **Отклонение** от законов Рауля и Вант-Гоффа.

# Растворы электролитов

Вычисленные  $P_1^0$ ,  $\Delta t_{\text{кип.}}$ ,  $\Delta t_{\text{зам.}}$ ,  $P_{\text{осм.}}$  для р-ров электролитов всегда < теорет-ки рассчитанных.

Вант-Гофф ввёл поправочный коэф-нт –  $i$ .

$i$  – изотонический коэф-нт.

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{реальное}}}{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{теорет}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}^{\text{реальное}}}{\Delta T_{\text{зам}}^{\text{теорет}}} = \frac{\pi^{\text{реальное}}}{\pi^{\text{теорет}}}$$

# Растворы электролитов

Для  $\text{NaCl}$   $i \approx 2$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$   $i \approx 3$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $i \approx 5$

Отсюда: т.к. все коллигативные св-ва зависят от конц. р-ра, то можно предпол-ть: в-ва способны распадаться на ионы, что является причиной отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа.

# Теория электролитической диссоциации Аррениуса (ТЭД)

---

## Основные положения ТЭД

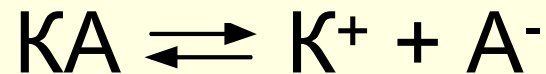
1. Электролиты в растворах диссоциируют на ионы.
2. Диссоциация является неполной и к процессу диссоциации применим ЗДМ.
3. Растворы электролитов электропроводны.



# Количественные характеристики процесса диссоциации

---

Константа диссоциации.



$$K_d = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

$K_d$  зависит от природы в-ва и  $t$ .

$K_d$  не зависит от  $C$  реаг. в-в.

# Количественные характеристики процесса диссоциации

---

**Степень диссоциации** – это отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул:

$$\alpha = \frac{N_{дис}}{N_{общее}}$$

# Количественные характеристики процесса диссоциации

- $\alpha < 3\%$  - **слабый** электролит
- $\alpha > 30\%$  - **сильный**
- $3\% \leq \alpha \leq 30\%$  - **средней** силы

С этой точки зрения к сильным электролитам относятся:

- все щелочи: гидроксиды s-металлов I и II групп, кроме  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , гидроксиды лантаноидов ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ).

# Количественные характеристики процесса диссоциации

---

- некоторые кислоты –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  (к-ты  $\text{HЭO}_3$  и  $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ ),  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HCNS}$ .
- почти все соли, кроме  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

# Связь степени диссоциации с изотоническим коэф-том

$$i = \frac{P_{осм}^{эксп.}}{P_{осм}^{теор.}}$$

$P_{осм.}$  (эксп.) ~ общему числу частиц в растворе (сумме числа молекул и ионов).

$P_{осм.}$  (теор.) ~ числу молекул до диссоциации.

# Связь степени дис-ции с изотоническим коэф-том

- $N$  - число молекул до диссоциации
- $\alpha$  - степень диссоциации
- $N \cdot \alpha$  - число диссоциированных молекул
- $N - N \cdot \alpha = N(1 - \alpha)$  - число молекул, оставшихся после дис-ции
- $n$  – число ионов, на которые распадается молекула электролита
- $n \cdot N \cdot \alpha$  - число ионов
- сумма молекул и ионов в растворе

$$N(1 - \alpha) + n \cdot N \cdot \alpha = N(1 - \alpha + n \alpha)$$

# Связь степени дис-ции с изотоническим коэф-том

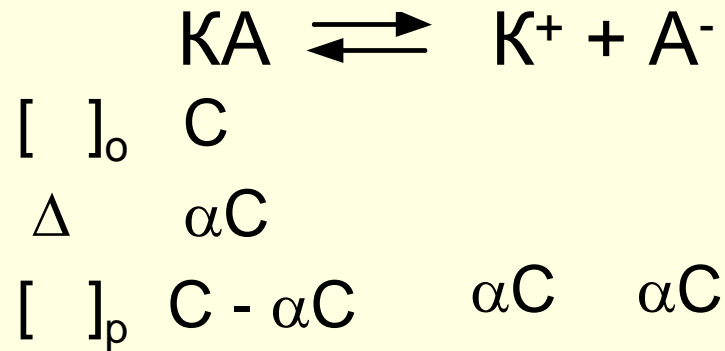
---

$$i = \frac{P^{\text{реальное}}}{P^{\text{теорет}}} = \frac{N(1 - \alpha + n\alpha)}{N} = 1 + \alpha(n - 1)$$

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

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

# Закон разбавления Оствальда



$$K_D = \frac{[\text{K}^+]_p \cdot [\text{A}^-]_p}{[\text{KA}]_p}$$

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



# Закон разбавления Оствальда

---

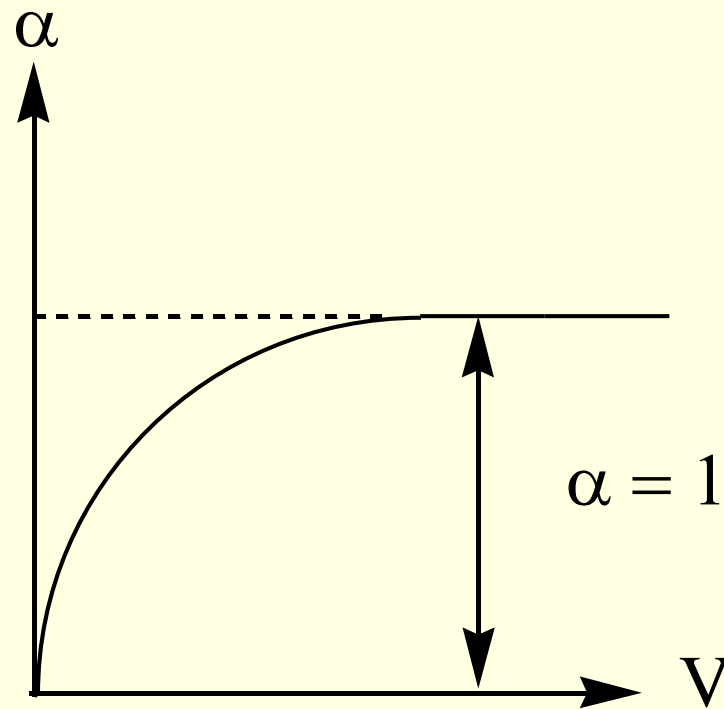
Для слабых электролитов  $\alpha \rightarrow 0$ , а  $(1 - \alpha) \rightarrow 1$   
Отсюда:

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

Закон разбавления Оствальда:

*степень диссоциации слабого электролита  
увеличивается при разбавлении раствора*

# Закон разбавления Оствальда



# Факторы, влияющие на степень диссоциации

1.  $\alpha$  зависит от концентрации раствора.

$C_M$ (CH <sub>3</sub> COOH)	1	0,1	0,01
$\alpha$ , %	0,38	4	30

2.  $\alpha$  зависит от температуры.

Диссоциация – эндотерм. процесс.

3.  $\alpha$  зависит от наличия в растворе одноименных ионов.

# Сильные электролиты

---

Спектральные методы показали, что в растворах сильных электролитов недиссоциированные молекулы отсутствуют.

1923 г .- Теория сильных электролитов, Дебай и Хюккель

- 1) В р-рах сильных эл-тов суц-ют межиионные взаимодействия
- 2) Каждый ион окружен «ионной атмосферой», которая ограничивает свободу движения ионов.

# Сильные электролиты

3) Частичная связанность как бы снижает концен-  
цию. р-ра.

Вводятся понятия:

**Активность** (активная концен-ция) – эффективная  
концен-ция с учетом межмолекулярных взаимодействий.

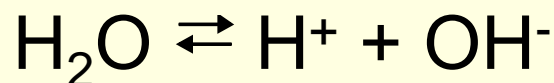
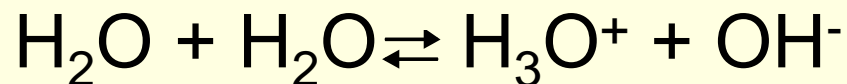
$$a = f \cdot c$$

$f$  – коэф. активности

**Кажущаяся степень диссоциации** ( $\alpha_{\text{каж.}}$ ) – степень  
диссоциации с поправками на силы межмолекулярных взаимодействий.

$\alpha_{\text{каж.}} < \text{истинной (100\%)}$

# Ионное произведение воды



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При 25°C  $K_{\text{д}}$  воды равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{г}}{18\text{г} / \text{моль}} = 55,56 \text{ моль} / \text{л}$$

# Ионное произведение воды

---

$$K_{H_2O} = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

В чистой воде:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$$pH = - \lg[H^+]$$

pH - водородный показатель

$$pOH = - \lg[OH^-]$$

# Ионное произведение воды

---

$\text{pH} = 7$  среда нейтральная

$\text{pH} < 7$  - кислая

$\text{pH} > 7$  - щелочная



# Произведение растворимости

---