



Кафедра общей и медицинской химии

**Растворы.
«Способы выражения концентраций.
Сильные и слабые электролиты.
Закон разведения Оствальда»**

Граф структуры

Химическая связь

Скорость химических реакций

Процессы сольватации (гидратации)

Химическое равновесие

Теория электролитической диссоциации

электролиты

Слабые электролиты

Сильные электролиты

Степень диссоциации

Константа диссоциации

Диссоциация воды

Ионная атмосфера

Ионная сила раствора

Активность ионов в растворах

Коэффициент активности

Закон разведения Оствальда

Константа диссоциации и ионное произведение воды

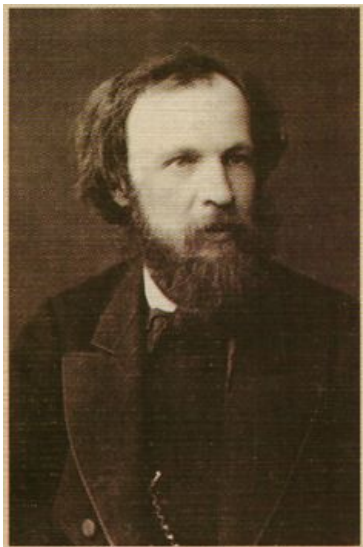
Условия кислотности, нейтральности щелочности растворов.

Расчет концентраций ионов водорода и гидроксила

Водородный и гидроксильный показатели, их расчет

Растворы

- гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух и большего числа компонентов, состав которых изменяться в пределах, допустимых растворимостью.



Д. И. Менделеев
(8.02.1834 – 02.02.1907)

Точка зрения Менделеева:

Раствор - это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия.



NB! Гидратная теория Менделеева стала одной из основ современной теории растворов.

«В растворе при обычной температуре происходит образование и разрушение ассоциатов (соединений) – частиц растворителя – гидратов - с частицами растворенного вещества»

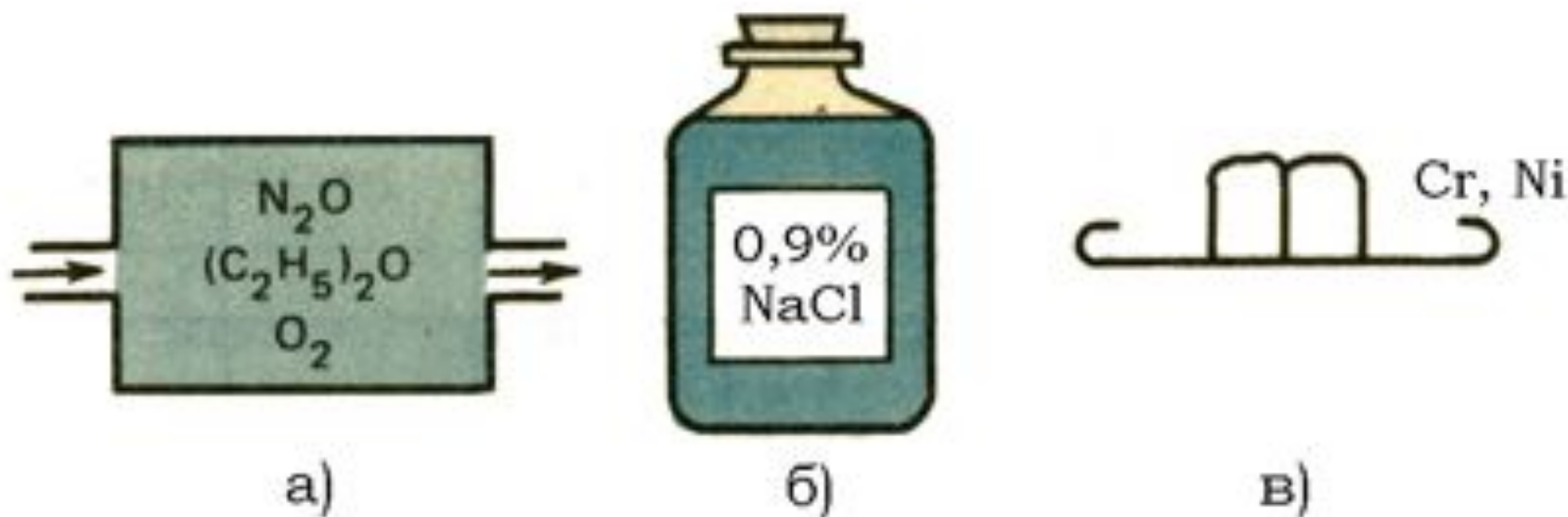
Раствор может иметь любое агрегатное состояние:

жидкое

твердое

**газообразное
(газовая смесь).**

Агрегатные состояния растворов, применяемых в медицине:



- а) закись азота и эфир в кислороде (газовый наркоз);
б) натрий хлорид в воде (физиологический раствор);
в) хром, в никеле (зубной протез)

Классификация

1. По молярной массе растворенного вещества

а) $M < 5000$ г/моль -

истинные растворы – растворы низкомолекулярных соединений.

Характеризуются гомогенностью состава и отсутствием поверхности раздела между растворенным веществом и растворителем. Размер растворенных частиц (ионов и молекул) меньше 10^{-9} м.

б) $M > 5000$ г/моль -

растворы высокомолекулярных соединений (ВМС).

ВМС - полимеры, макромолекулы которых состоят мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями.

Растворы полиэлектролитов - растворы ВМС, в состав которых входят функциональные группы, способные к ионизации.

2. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации

Растворы электролитов — в которых вещества диссоциируют на ионы (соли, кислоты и гидроксиды - KNO_3 , HCl , KOH).

Растворы неэлектролитов – в которых вещества практически не диссоциируют в воде (растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.)

Растворы амфолитов - веществ, которые могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типу: Al(OH)_3 , глицин.

3. По концентрации

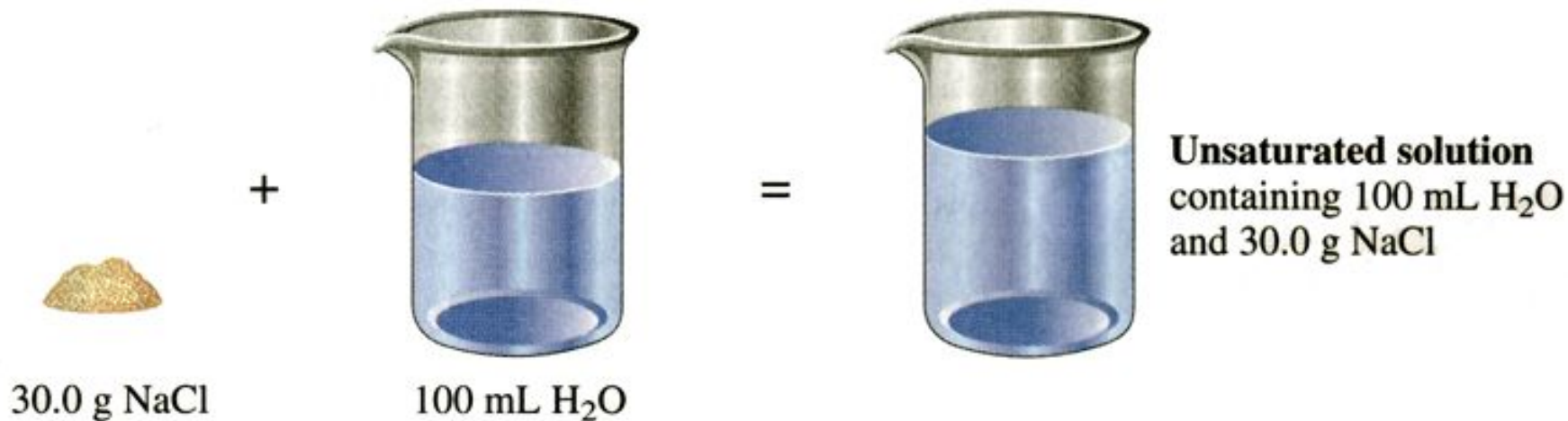
- а) разбавленные растворы ~ до 10 %;
- в) средней концентрации ~ 10 - 30%
- б) концентрированные ~ 30 % и выше;

4. По равновесному состоянию

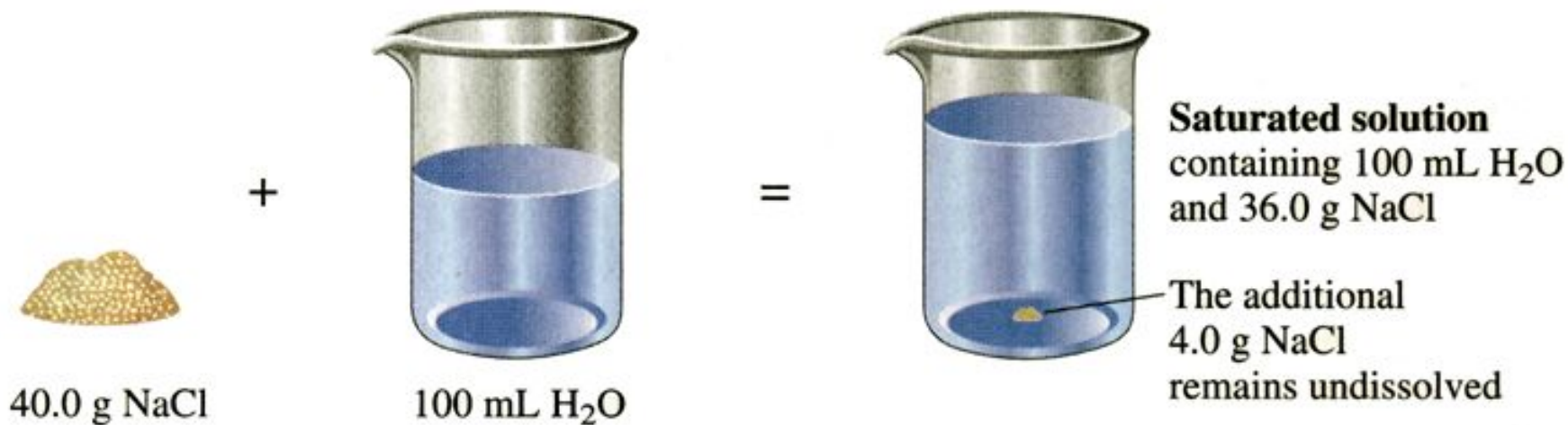
а) Ненасыщенный - раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества.

б) Насыщенный - раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворимым веществом.

а) ненасыщенные



б) насыщенные



в) пересыщенные –

содержащие значительно больше растворенного вещества чем его требуется для насыщения при данной температуре

Пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами, способными к существованию только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества.

Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов-центров кристаллизации.

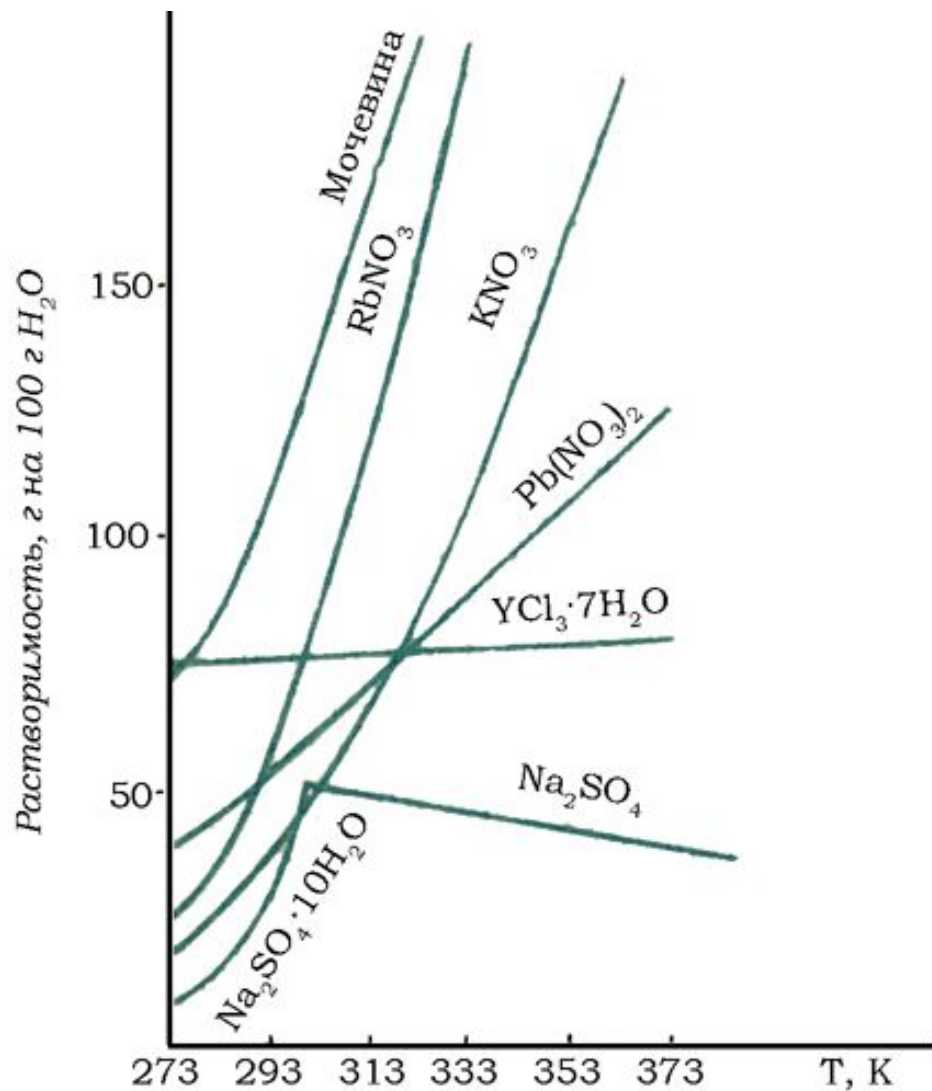
Растворимость

Растворимость – способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

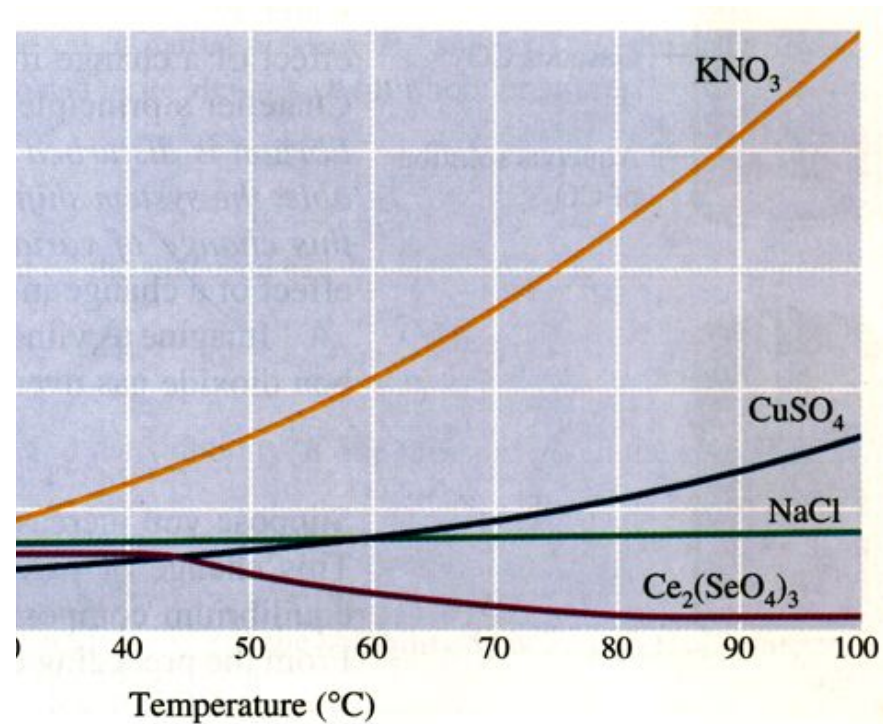
Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

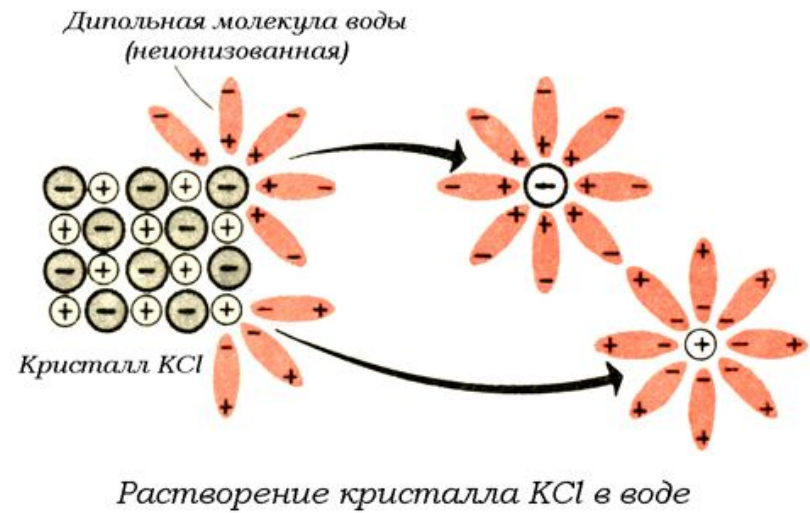
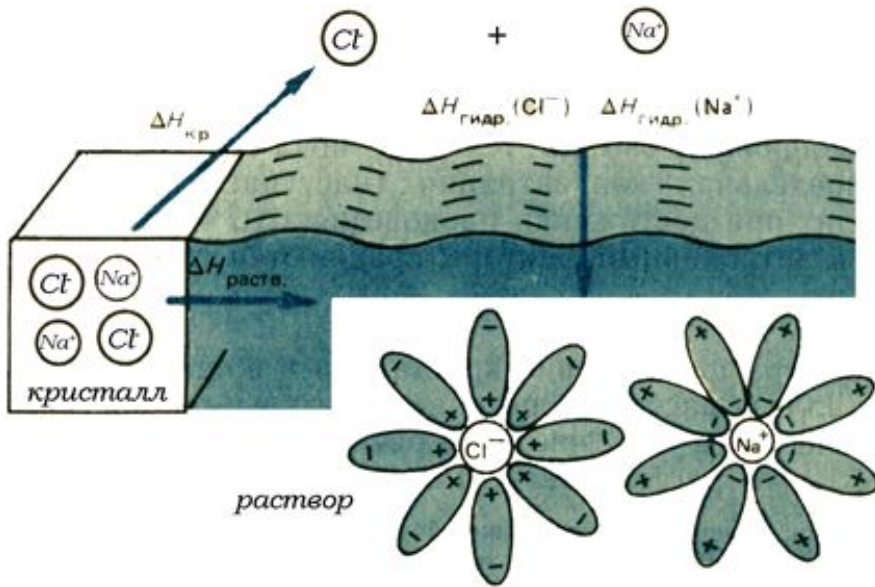
S – растворимость - масса вещества, способная раствориться в 100 г растворителя (воды).

Зависимость растворимости от температуры



Кривые растворимости



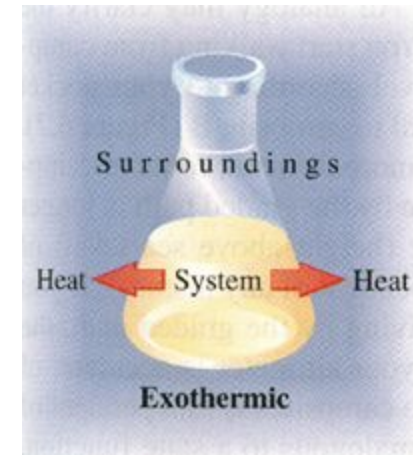
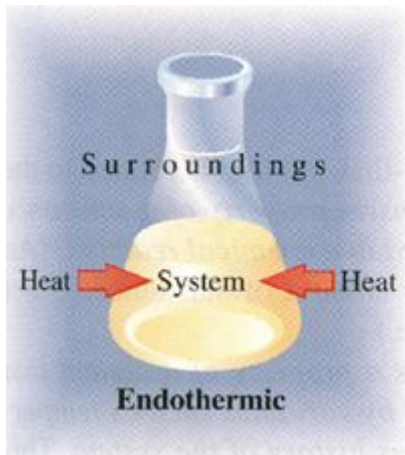


$$\Delta H_{раств.} = \Delta H_{крист.} + \Delta H_{сольв.}$$

Растворение кристалла NaCl в воде:

$\Delta H_{крист.}$ - изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки;

$\Delta H_{сольв.}$ - изменение энтальпии за счет гидратации ионов Cl^- и Na^+ ;



Способы выражения концентраций растворов

1. Процентная – масса вещества в 100 г раствора

$$\omega\% = \frac{m_{(\text{в-ва})}}{m_{(\text{р-ра})}} \cdot 100\%$$

Процентная концентрация
выражается числом, граммов
растворенного вещества,
содержащимся в 100 граммах
раствора 95 г H₂O + 5 г NaCl = 100 г
5 %-ного раствора NaCl

«% - сотая часть »

$$m_{\text{мг}} = V_{\text{мл}} \cdot \omega\% \cdot 10$$

2 мл 3% раствора – 60 мг
7 мл 4% раствора – 280 мг
25 мл 25% раствора - ? мг

**2. Молярная концентрация –
число моль вещества в 1 л раствора**

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega\% \cdot \rho}{M}$$

Задача:

**Рассчитать молярность
0.9% раствора NaCl.**

3. Нормальная концентрация – число моль-экв вещества в 1 л раствора

$$C_{\text{н}} = \frac{10 \cdot \omega\% \cdot \rho}{f \cdot M}$$

Фактор эквивалентности – $f_{\text{ЭКВ}}(X)$ – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

$$f_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{1}{Z}$$

Z – основность кислоты или кислотность основания данной кислотно-основной реакции, или число электронов, присоединяемых или теряемых частицей в данной окислительно-восстановительной реакции.

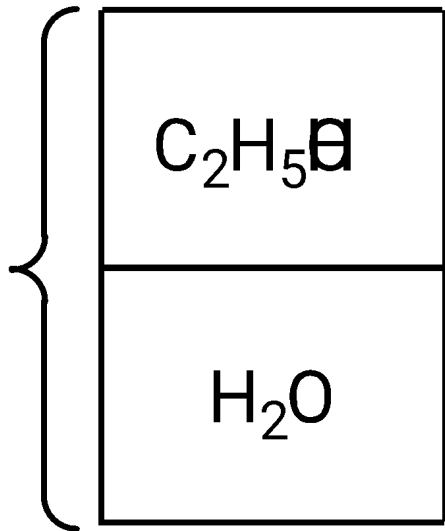
Эквивалент - реальная или условная частица вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

4. Мольная доля

N_A – отношение числа молей вещества к общему числу молей в растворе.

$$N_A = \frac{n_a}{n_a + n_b}, \quad N_A + N_B = 1$$

4 °



$$\left. \begin{aligned} n(C_2H_5OH) &= \frac{400}{46} = 8.696 \text{ моль} \\ n(H_2O) &= \frac{600}{18} = 33.333 \text{ моль} \end{aligned} \right\} 42.029 \text{ моль}$$

$$N_{\text{спирта}} = \frac{8.696}{42.029} = 0.207$$

$$N_{(H_2O)} = 0.793$$

5. Моляльность m - число моль вещества в 1000 г растворителя

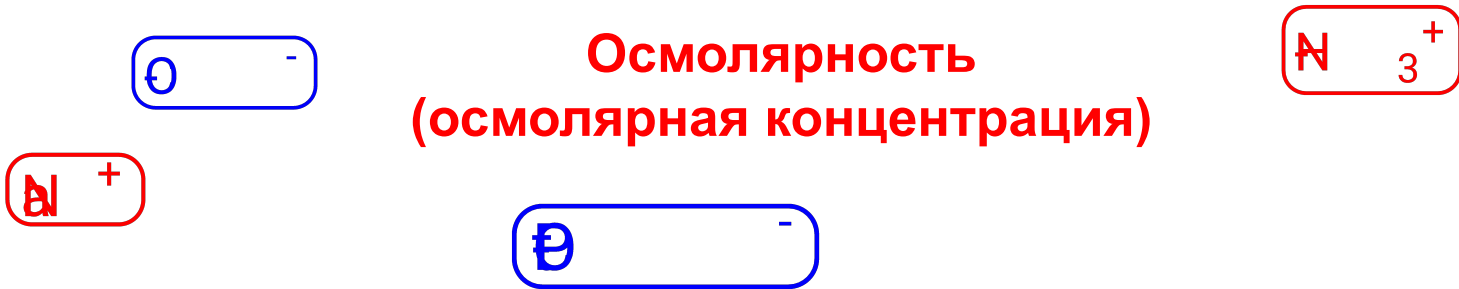
(не зависит от температуры, поэтому применяется в клинической практике!)

$$m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

6. Титр раствора **T** – число грамм вещества в 1 мл раствора (г/мл).

$$C_M = 1000 T / M$$
$$\omega\% = 100 T$$

7. Миллиграмм процент **мг %** - масса вещества в миллиграммах на 100 мл раствора (мг/ 100 мл – при пл.=1)



Осмолярная концентрация - суммарное молярное количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы.

В организме человека осмолярность составляет примерно 290-300 мОсм/л (~0.29-0.30 Осм/л)

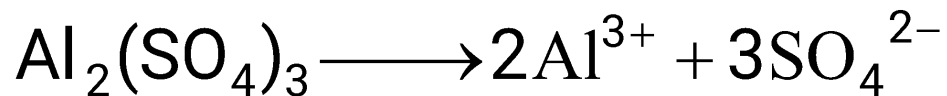
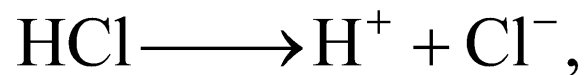


Концентрационный гомеостаз – постоянство кислотности, концентраций солей и органических веществ в жидких средах организма

Растворы электролитов

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток вследствие диссоциации на ионы.

1. Сильные электролиты диссоциируют полностью, необратимо, в одну ступень.



$$a = f \cdot c, 0 < f \leq 1$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} f = 1$$

$$(c \rightarrow 0)$$

$$a = c$$

a – активность
иона

f – коэффициент активности,
учитывающий межионное
взаимодействие

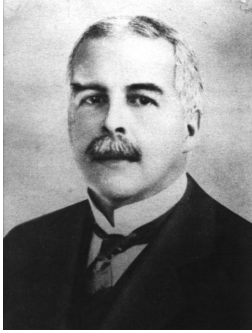
При очень больших концентрациях некоторых электролитов f вновь начинает расти, что объясняется недостатком молекул воды для гидратации всех ионов. Ионы, частично или полностью лишенные гидратной оболочки, особенно легко подвижны

Изменение коэффициентов активности (f) KCl, NaCl и LiCl в зависимости от молярного содержания раствора при 25 °C

Концентрация, моль/кг	Изменение f для		
	KCl	NaCl	LiCl
0,001	0,965	0,966	0,965
0,01	0,899	0,903	0,901
0,1	0,754	0,778	0,779
0,2	0,712	0,732	0,756
0,5	0,597	0,656	0,757
1,0	0,569	0,670	0,919
2,0	0,571	0,714	1,174
4,0	0,581	0,779	1,554
5,0	0,599	1,019	

Ионная сила растворов

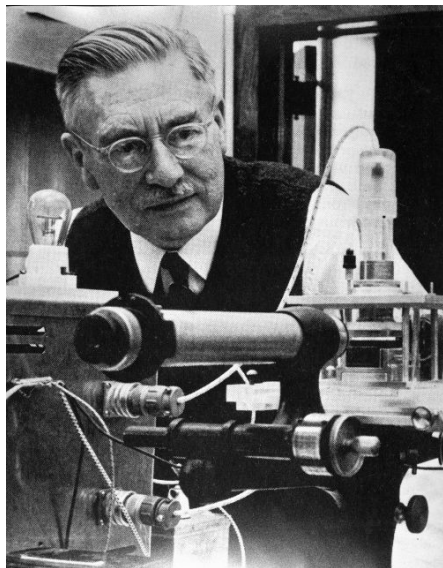
Ионная сила растворов - величина, измеряемая полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда (понятие введено Г. Льюисом)



$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

Ионная сила характеризует общее число ионных зарядов в единице объема, независимо от их знаков.
Размерность - обратна размерности объема.

Ионная сила – удобная характеристика раствора, учитывающая взаимодействие ионов, что важно для изучения биологических систем и физиологических растворов, ионная сила которых, в том числе и 0.9% (0.15м) NaCl равна, как правило, 0.15 .



Уравнение Дебая-Хюккеля

$$\lg f = -0.5Z_i^2 \sqrt{I}$$

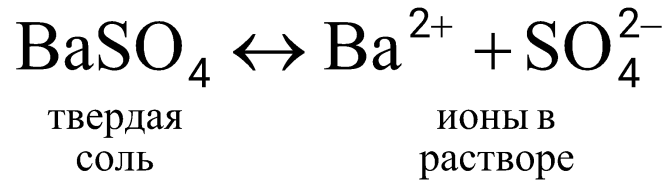


Дебай Петер
(24.III.1884—2.XI.1966)

Йозеф Хюккель
(9.09.1896— 16.02.1980)

Коэффициенты активности ионов f при различных ионных силах раствора

Ионная сила створа	Заряд иона z			Ионная сила раствора f	Заряд иона z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21



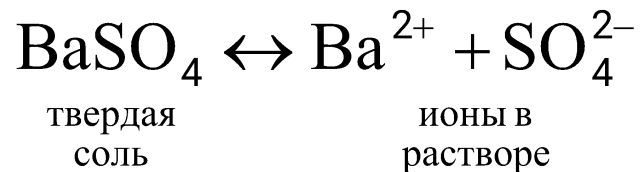
$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

NB! При добавлении к насыщенному раствору малорастворимого электролита раствора сильного электролита, не имеющего с ним общих ионов, повышается ионная сила раствора, понижается коэффициент активности f , следовательно, произведение активностей ионов становится меньше $ПР$, т.е. раствор становится ненасыщенным, происходит растворение осадка. Это явление называется **солевым эффектом**.

$$\lg f = -0.5 Z_i^2 \sqrt{I}$$

Добавление $NaNO_3$ в насыщенный раствор $AgCl$:

- 1) способствует образованию осадка
- 2) препятствует образованию осадка
- 3) на образование осадка не влияет
- 4) зависит от формы сосуда
- 5) зависит от объема сосуда



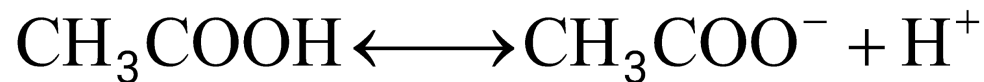
$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

NB! При добавлении к насыщенному раствору малорастворимого электролита (BaSO₄) раствора сильного электролита (Na₂SO₄), содержащего одноименный ион (SO₄²⁻), концентрация второго иона (Ba²⁺) в растворе уменьшается!!!

Для полноты осаждения ионов Ca²⁺ из насыщенного раствора CaCO₃ необходимо добавить:

- 1) Ca(NO₃)₂
- 2) NaCl
- 3) Na₂CO₃
- 4) NaHCO₃
- 5) зависит от объема раствора

2. Слабые электролиты диссоциируют обратимо, ступенчато.



α – степень диссоциации

K_d – константа диссоциации

Степень диссоциации (ионизации) - отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул в растворе.

$$\alpha = \frac{C_{\text{диссоц.}}}{C_{\text{общ.}}}, \quad 0 < \alpha \leq 1$$

α зависит от:

- ✓ Природы вещества и растворителя;
- ✓ Концентрации;
- ✓ Температуры;
- ✓ Присутствия одноименного иона.

Закон разбавления Оствальда



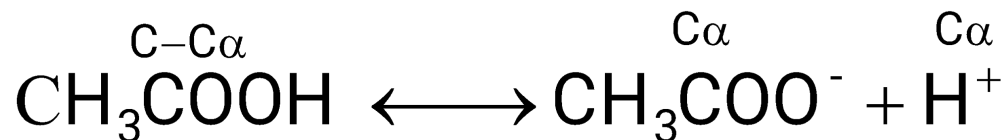
(02.09.1853 – 4.06.1932)

О нем говорили:
«Потолкуй с Оствальдом
полчаса, и ты будешь
иметь работу на полгода»

$$K_d = \frac{Ca^2}{1-a}$$

- ✓ Нобелевская премия (1909г)
« в знак признания работ по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций»
- ✓ С 1887 года работал в одной лаборатории с Вант-Гоффом, Аррениусом и Нернстом.

Вывод закона разведения Оствальда



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad \alpha \ll 1$$

При $\alpha \ll 1$ $K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2$

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{д}}/C}$$

$$[\text{H}^+] = C \cdot \alpha = C \sqrt{K_{\text{д}}/C} = \sqrt{C^2 K_{\text{д}}/C} = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C}$$



$$\alpha = \frac{C_{\text{диссоц.}}}{C_{\text{общ.}}}, \quad 0 < \alpha \leq 1$$

1. На каждые 20 нераспавшихся молекул кислоты НХ приходится 5 ионов Н⁺ и 5 ионов Х⁻. Укажите степень диссоциации кислоты:

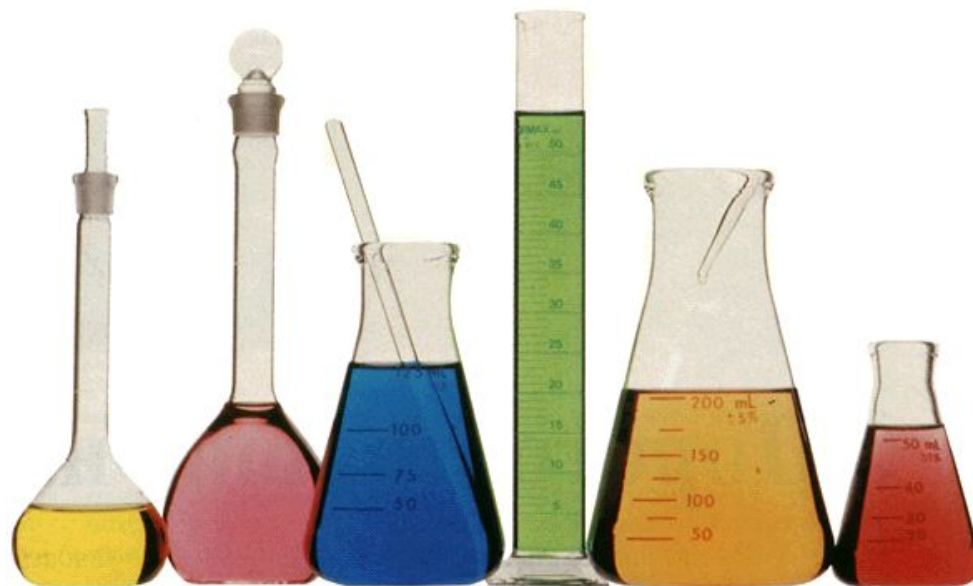
- 1) 0,05**
- 2) 0,10**
- 3) 0,15**
- 4) 0,20**

2. Степень диссоциации кислоты НХ равна 0,25. Какое суммарное число ионов Н⁺ и Х⁻ приходится в ее растворе на каждые 100 нераспавшихся молекул (ответ округлите до целого числа)?

- 1) 16**
- 2) 33**
- 3) 67**
- 4) 85**

Задача:

Рассчитать концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в 9% растворе уксуса (пл.=1), $K_d=1.75 \cdot 10^{-5}$.



Задача:

Рассчитать концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в 9% растворе уксуса (пл.=1)

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega\% \cdot \rho}{M}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C}$$

Ответ: $[H^+] = 5.12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/л



Спасибо за внимание!