

**Уральский государственный
аграрный университет**

Л-6

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

РАСТВОРЫ (часть 1)

Екатеринбург, 2019

План лекции

- 1. Понятие раствор. Типы растворов. Способы выражения состава (концентрации) растворов.**
- 2. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.**

Вещество А + вещество В



Неоднородная смесь – гетерогенная система

**Раствор – гомогенная система,
состоящая из двух или более компонентов,
имеющая переменный состав**

Смеси веществ

(гетерогенные и гомогенные системы)

Смеси

- Грубодисперсные системы (взвеси)
- Тонкодисперсные системы (коллоидные системы)
- Истинные растворы

Размеры частиц

- более 100 нм
- 1 – 100 нм
- менее 1 нм

Грубодисперсные системы

- Дисперсионная среда – газообразная
Дисперсная фаза:
 - твердая – пыль, дым
 - жидкая – облако, туман
- Дисперсионная среда – жидкая
Дисперсная фаза:
 - твердая – суспензия, паста
 - жидкая – эмульсия
 - газообразная – пена, газированная вода
- Дисперсионная среда – твердая
Дисперсная фаза:
 - твердая – горные породы, цветные стекла, композиты
 - жидкая – твердые эмульсии
 - газообразная – твердые пены

Истинные растворы (в отличие от коллоидных) — однофазные системы переменного состава, содержащие атомы, ионы или молекулы и различные ассоциаты последних

Состав раствора: растворитель + растворенное вещество.

Параметры раствора: температура, давление, содержание растворенного вещества.

• Агрегатное состояние :

Газообразные (воздух),

Твердые (сплавы)

Жидкие растворы (водные и неводные):

ж.-тв. ($\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, $\text{CCl}_4 - \text{I}_2$)

ж.- ж. ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$)

ж.- г. ($\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$)

Качественный состав растворов

- **Растворителем** считают то вещество, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора
- Растворенное вещество
- Если массы растворенного вещества m_B и растворителя m_S сопоставимы ($m_B \approx m_S$), то раствор считают **концентрированным**, если масса растворенного вещества m_B много меньше массы растворителя m_S ($m_B \ll m_S$), то раствор считают **разбавленным**.

Количественный состав растворов

- Соотношение количества растворенного вещества и растворителя количественно определяет **концентрация** раствора. В неорганической химии для количественного выражения **состава растворов** используют *массовую долю, мольную долю, молярную, моляльную и эквивалентную концентрации (а также титр в аналитической химии)*.

Концентрация раствора

- **Молярная концентрация раствора**

$$c_M(B) = n_B / V_p ; \quad (\text{моль/л}).$$

Если в растворе серной кислоты H_2SO_4 молярная концентрация равна 1 моль/л, то это обозначается как **1М** раствор H_2SO_4 (одномолярный раствор серной кислоты).

- **Массовая доля** w_B растворенного вещества В

$$w_B = m_B / m_p = m_B / (m_B + m_{\text{воды}}).$$

Безразмерная величина

- **Эквивалентная концентрация** (нормальность):

$$c_N(B) = n_{\text{моль(экв)}}(B) / V_p ; \quad [\text{моль(экв.)/л}].$$

Концентрация раствора

- **Моляльная концентрация** растворенного вещества В (обозначение c_m) определяется как отношение количества вещества В (n_B , моль) к массе растворителя (m_s , кг):

$$c_m(B) = n_B / m_s.$$

Единица измерения - моль/кг

- **Мольная (молярная) доля** вещества в смеси (в том числе, в растворе) обозначается как x_B и равна отношению количества вещества В (n_B , моль) к суммарному количеству всех веществ в смеси (растворе) $\sum n_i = n_B + n_1 + n_2 + \dots + n_i$, а именно:

$$x_B = n_B / \sum n_i.$$

Мольная доля – безразмерная величина.

Растворимость

- Растворимость – это способность вещества растворяться в данном растворителе при заданной температуре.
- Количественно растворимость измеряется как концентрация насыщенного раствора.

(коэфф. растворимости – масса вещества, растворяющегося при данных усл. в 100 г растворителя; табл. растворимости)

Растворимость:

более 10 г/ 100 мл H_2O – вещество хорошо растворимо;

менее 1г/ 100мл – малорастворимо;

менее 0,01г/ 100мл практически нерастворимо

Растворимость твердых веществ в жидкостях ($J_1 + T_2$)

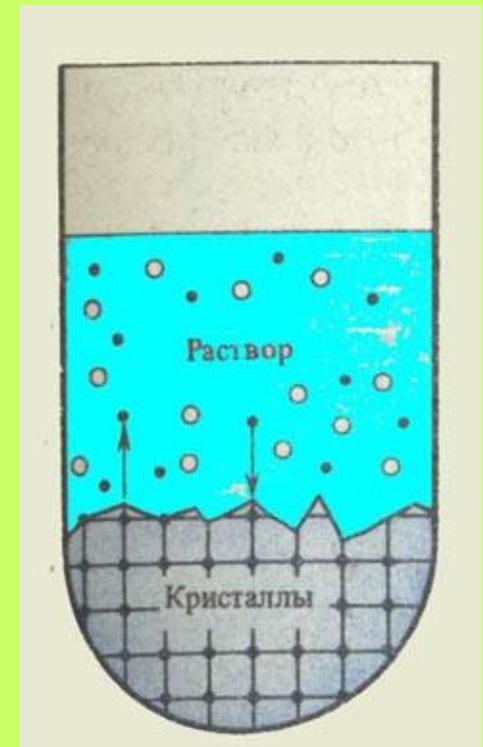
- Для смешения: $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$
- Энтропийный фактор:
 $\Delta S_M > 0$; если $T \uparrow$, $(T\Delta S_M) \downarrow$
- Энтальпийный фактор:

$$\Delta H_M = \Delta H_{кр} + \Delta H_c + \Delta H_p$$

$\Delta H_{кр}$ – разрушение кристаллической решетки (эндотермич.)

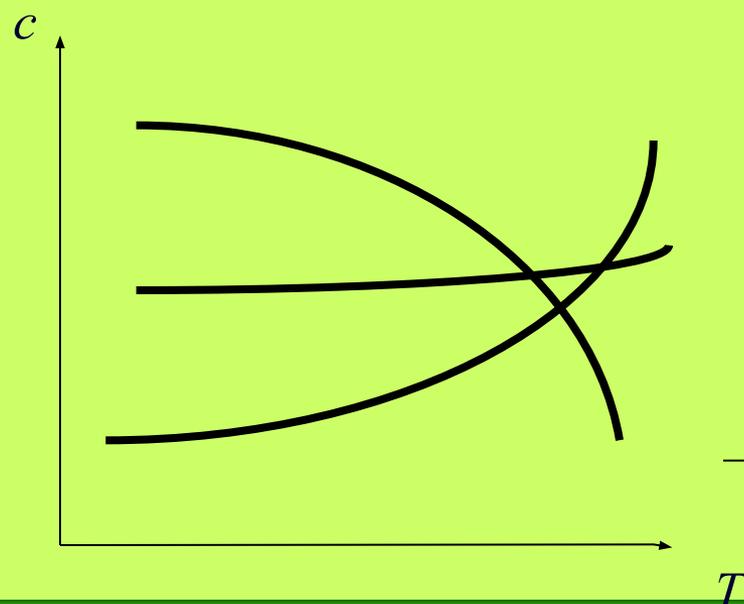
ΔH_c – сольватация (экзотермич.)

ΔH_p – разрушение структуры растворителя (эндотермич.), ≈ 0



Растворимость твердых веществ в жидкостях

- **Влияние давления**
 - $\Delta V \approx 0$; давление не влияет
- **Влияние температуры**



$Q < 0$; $\Delta H > 0$.

Большинство веществ

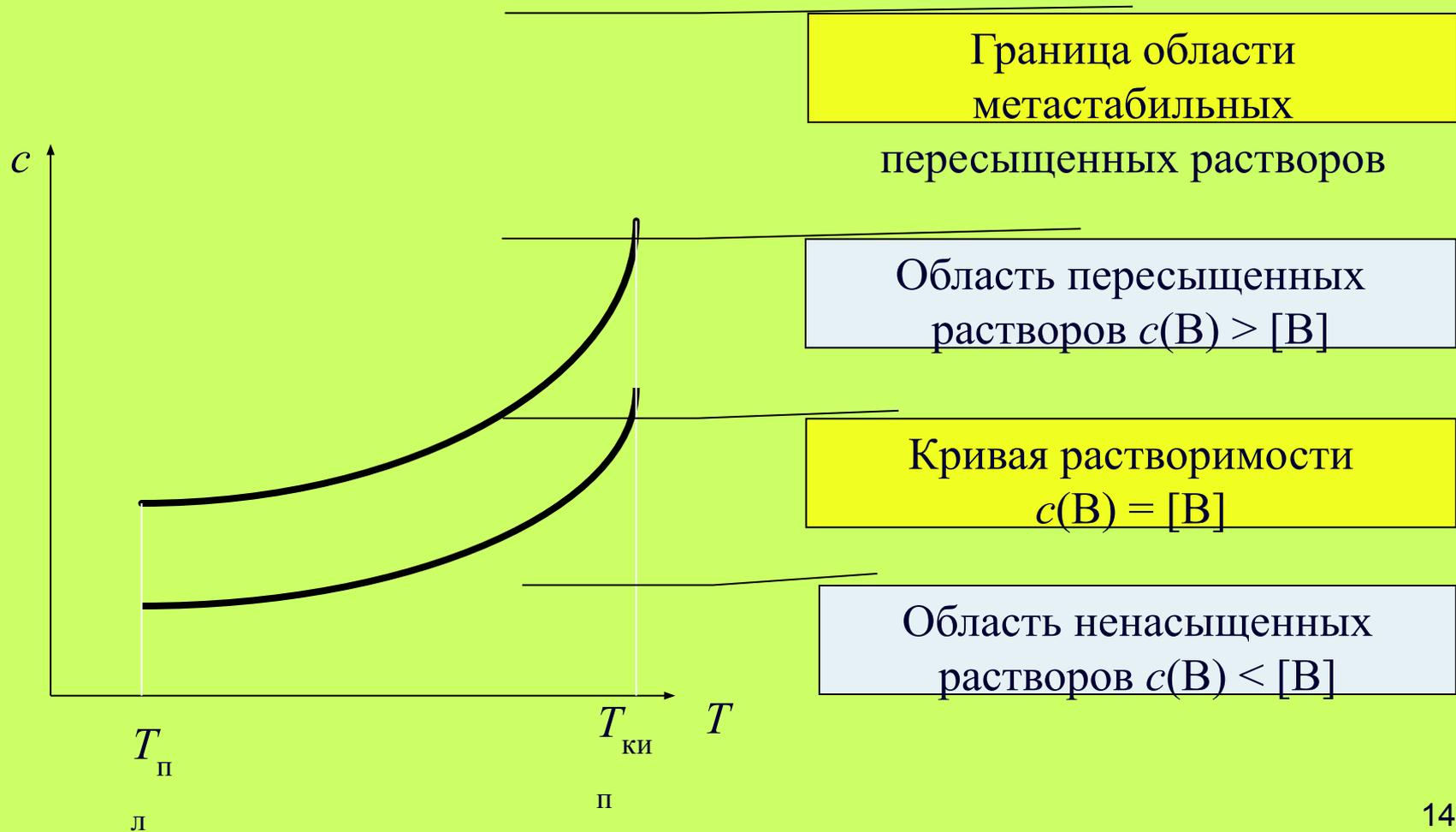
$Q \approx 0$; $\Delta H = 0$.

NaCl, LiOH, K_2SO_3

$Q > 0$; $\Delta H < 0$.

$MnSO_4$, Li_2CO_3 , $CaCrO_4$

Диаграмма растворимости

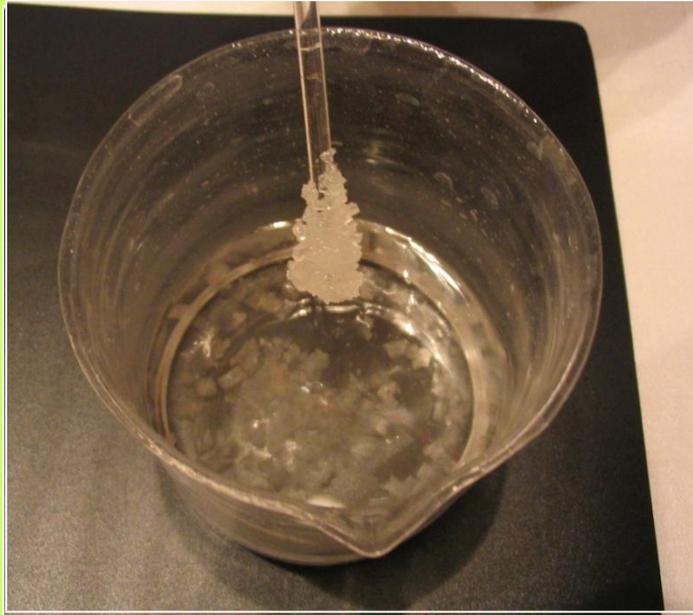


Ненасыщенный раствор

- Ненасыщенным называют раствор, концентрация которого меньше, чем у насыщенного (при данной температуре) раствора.



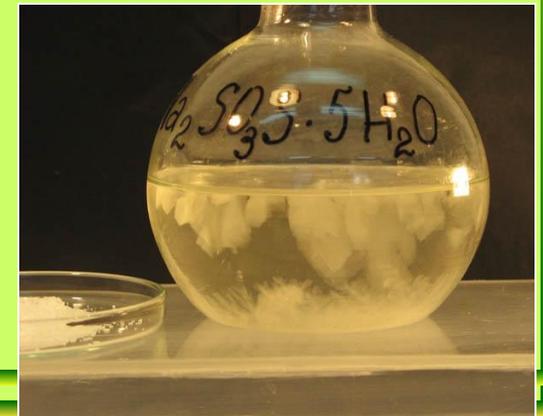
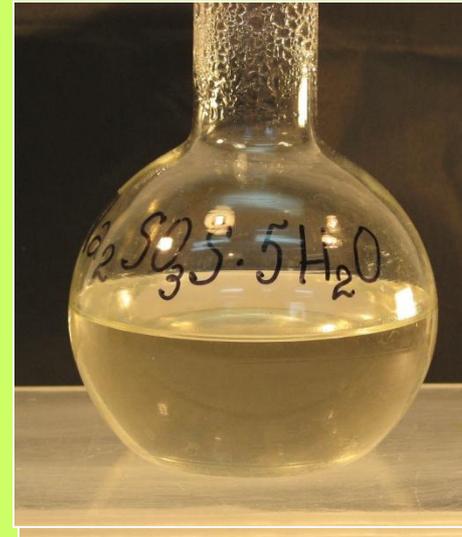
Пересыщенные растворы



- Пересыщенный раствор содержит растворенного вещества больше, чем требуется для насыщения при данной температуре.

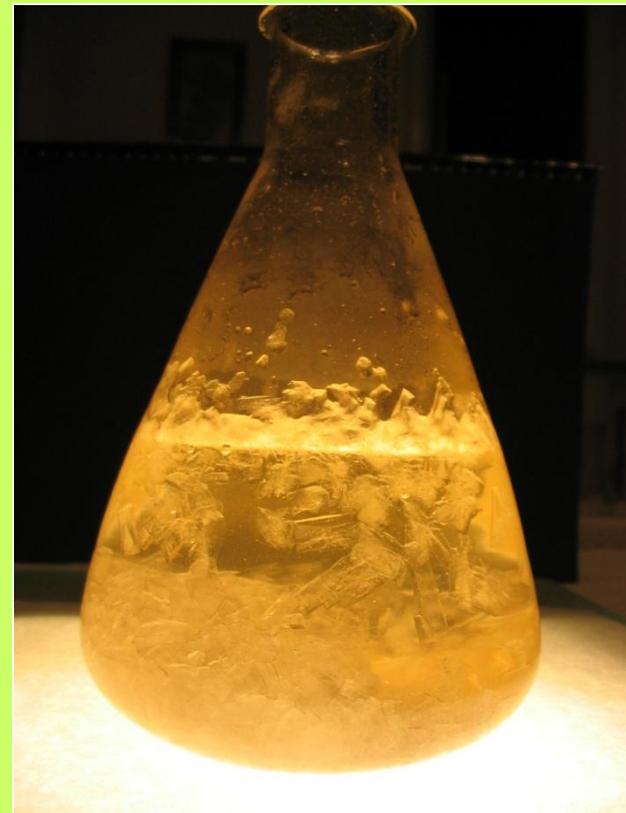
Насыщенный

- Насыщенным (при данной температуре) называют раствор, который находится в равновесии с растворимым веществом.
- Устанавливается фазовое равновесие:
растворяемое вещество
 раствор



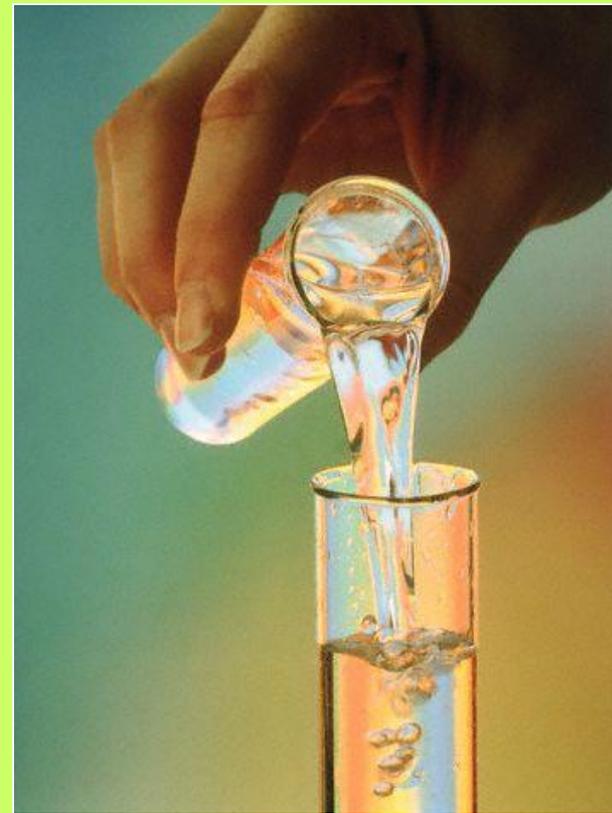
Применение диаграммы растворимости

- **Эксперимент:**
 1. Получение насыщенного раствора из ненасыщенного.
 2. Охлаждение насыщенного раствора
- Диаграмма растворимости



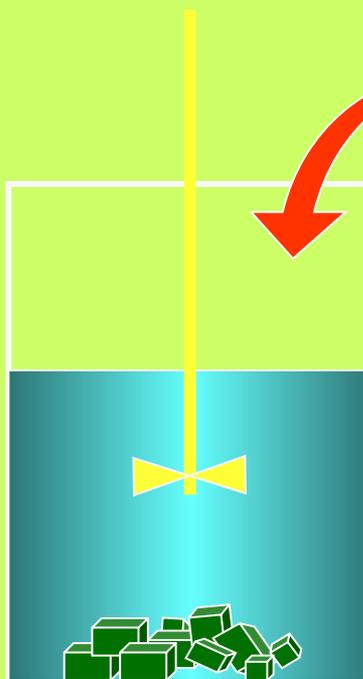
Исследование растворимости веществ

- Эксперимент:
растворение
кристаллического
вещества (хлорид
натрия) в жидком
растворителе (вода)



Исследование растворимости веществ

$T = \text{const}$

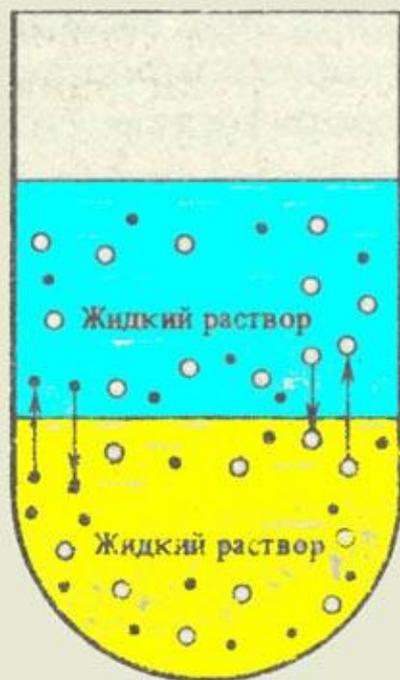


Взаимная растворимость жидкостей

- Неограниченная взаимная растворимость (вода и этанол, вода и серная кислота, вода и ацетон и др.)
- Практически полная нерастворимость (вода и бензол, вода и CCl_4 и др.)
- Ограниченная взаимная растворимость (вода и бутанол и др.)

Ограниченная взаимная растворимость в системе вода – диэтиловый эфир

А



Б

- При 10 °С
А: 99,0% эфира + 1,0% воды
Б: 88,0% воды + 12,0% эфира
- При 50 °С
А: 98,3% эфира + 1,7% воды
Б: 95,9% воды + 4,1% эфира

Растворимость газов

- Взаимная растворимость газов неограниченна.
- Растворимость газа в жидкости зависит от природы газа, растворителя, температуры и прямо пропорциональна парциальному давлению p_B газа В над поверхностью его раствора: \square

$$w_B = K_T P_B \text{ (закон Генри), где } w_B \text{ - мольная доля}$$

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа

Растворимость газов в воде

- Кислород O_2 :

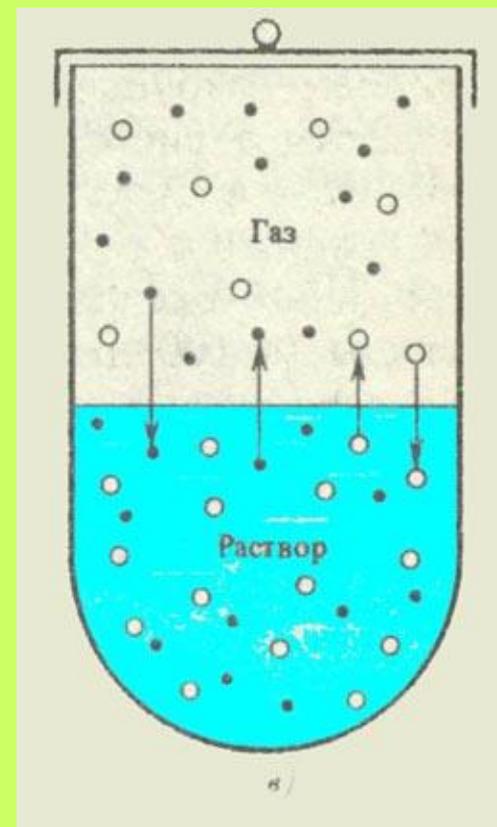
4,89_C ^{0°C} 3,10 ^{20°C} 1,72 ^{100°}

- Азот N_2 :

2,35_C ^{0°C} 1,54 ^{20°C} 0,95 ^{100°}

- Радон Rn:

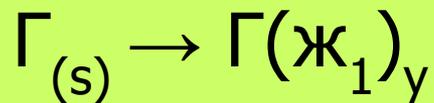
51,0_C ^{0°C} 22,4 ^{25°C} 13,0 ^{50°}



(в мл газа/100 г H_2O)

Растворимость газов

- $\text{Ж}_1 + \Gamma_2$: сольватация
 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \square (\text{H}_2\text{O})_x$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ $x \approx 4$
- Энтальпия сольватации $\Delta H_c < 0$
(экзотермич.)



Идеальные растворы

- При образовании идеальных растворов не меняются агрегатные состояния веществ, входящих в его состав, а объемный и энтальпийный эффект растворения равны нулю:

$$\Delta H_M = 0, \quad \Delta V_M = 0$$

Реальные растворы

- При смешивании 1 л воды и 1 л этанола объем раствора при 25 °С равен не 2 л, а 1,93 л.
- Объемный эффект растворения



Идеальные и реальные растворы

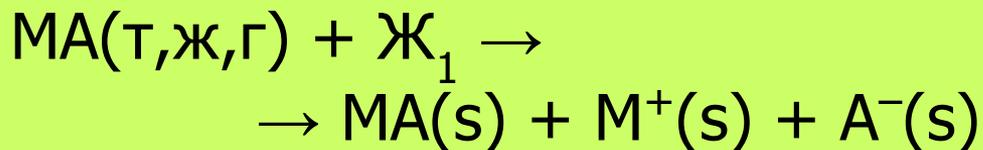
- Свойства идеальных растворов представляют собой функции только количественного состава растворов, а не природы растворяемого вещества и растворителя.
- Близки по свойствам к идеальным бесконечно разбавленные растворы (для концентрации растворенного вещества меньшей чем 0,1 моль/л).

П.2 Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.

Теория электролитической диссоциации

(1887 г.)

- В водном растворе (или расплаве) происходит распад растворенных веществ – **электролитов** – на ионы:



$\text{MA}(s)$ – сольватированная молекула растворенного вещества; $\text{M}^+(s)$ и $\text{A}^-(s)$ – сольватированные катион и анион.



Сванте-Август
АРРЕНИУС
(19.11 1859 - 2.X 1927),
шведский физикохимик

Теория электролитической диссоциации

- Процесс распада молекул электролитов на ионы в растворе или расплаве называется электролитической диссоциацией или ионизацией.
- В растворе или расплаве электролитов ионы движутся хаотически. При пропускании электрического тока – положительно заряженные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы) – к аноду.
- Диссоциация – процесс обратимый: одновременно идут два противоположных процесса диссоциация и ассоциация)

Электролиты и неэлектролиты

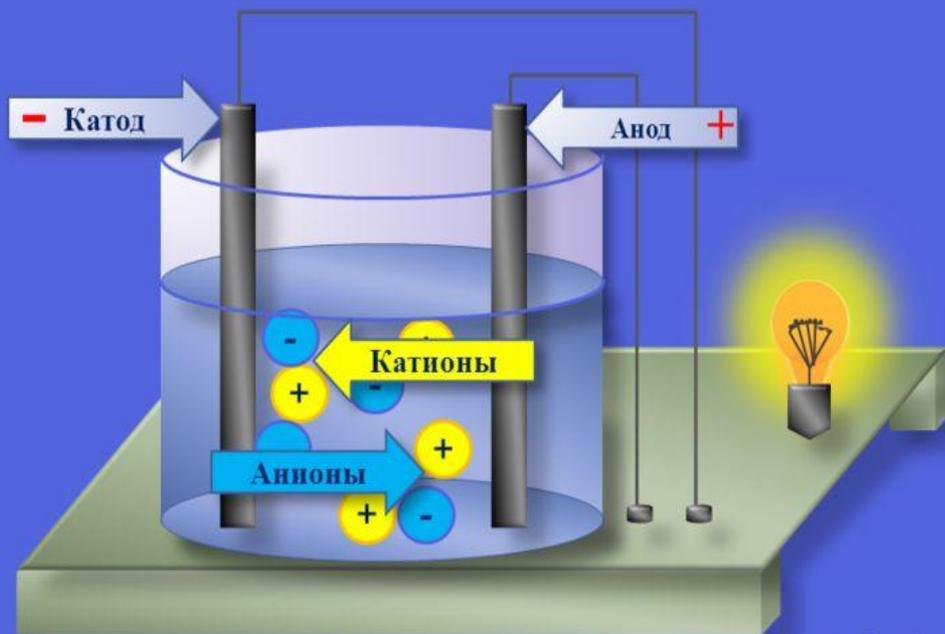
- **Электролиты** – вещества, которые дают заметные изменения числа формульных единиц при переходе в раствор, а при появлении разности потенциалов проводят электрический ток.
- **Неэлектролиты** – вещества, для которых не происходит изменения числа формульных единиц в растворе, при растворении меняются только силы межмолекулярного взаимодействия.

Электролиты

при растворении в воде или расплавлении **распадаются** (диссоциируют) **на ионы** – положительно (**катионы**) и отрицательно (**анионы**) заряженные частицы.

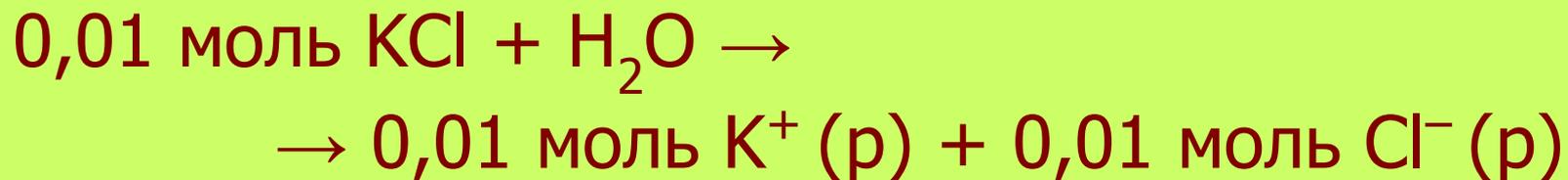
В растворах и расплавах **электролиты** **проводят электрический ток.**

Электролиты

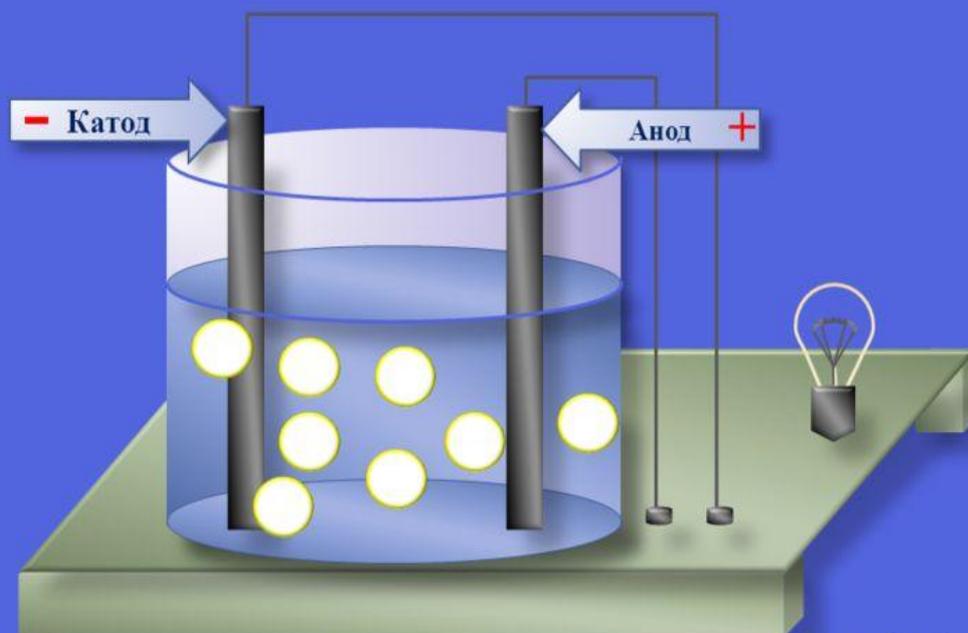


Раствор электролита

- Число формульных единиц введенного в раствор вещества увеличивается
- В 1 л 0,01М раствора KCl содержится 0,01 моль катионов K^+ и анионов Cl^- :



Неэлектролиты



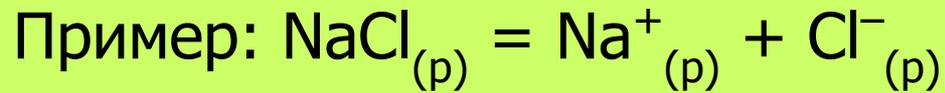
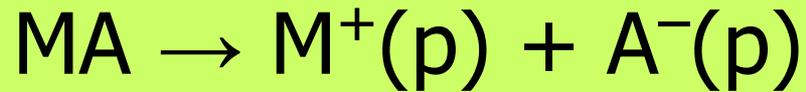
Неэлектролиты – это вещества, растворы или расплавы которых **не проводят** электрический ток

Раствор неэлектролита

- Число формульных единиц введенного в раствор вещества сохраняется
- В 1 л раствора 0,01М сахарозы содержится 0,01 моль гидратированных молекул $C_{12}H_{22}O_{11}$ (В) :



Сильные электролиты



$$[MA] = 0, [M^+] = [A^-] = c_0$$

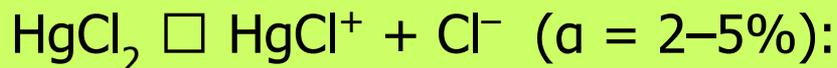
Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(M^+)}{n_0(MA)} = \frac{[M^+]}{c_0} = 1$$

Слабые электролиты



Пример:



Это соединение имеет молекулярную структуру, является бинарным соединением

Константа диссоциации K_D (K_C):

$$K_D = \frac{[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y}{[M_x A_y]}$$

Константа, степень диссоциации и концентрация слабого электролита

	MA	M ⁺	A ⁻
В начальный момент времени (τ_0)	c_0	0	0
К моменту достижения равновесия ($\tau_{\text{равн.}}$)	$(1-\alpha)c_0$	αc_0	αc_0

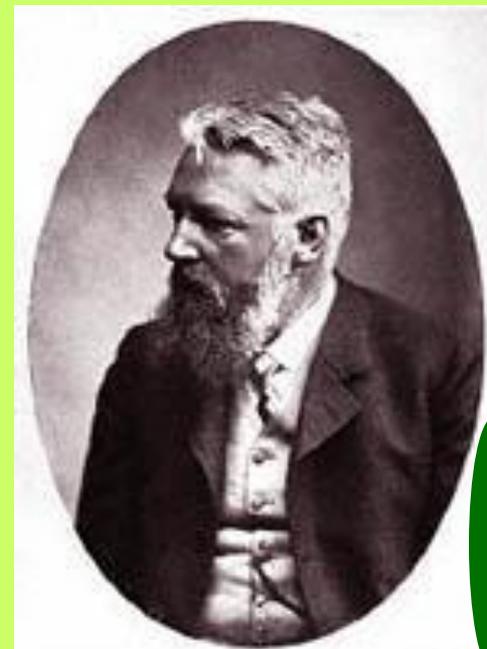
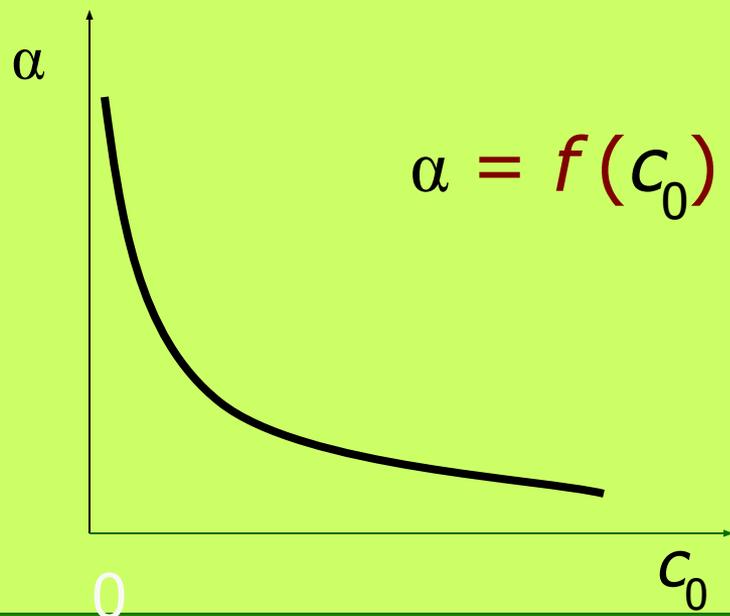
$$K_C = [M^+] [A^-] / [MA] = (\alpha c_0 \cdot \alpha c_0) / (1-\alpha)c_0$$

$$K_C = \alpha^2 c_0 / (1-\alpha)$$

Закон разбавления Оствальда

$$K_C = \alpha^2 c_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_0}}$$

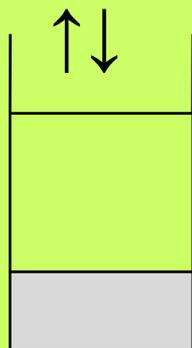


Вильгельм-Фридрих
ОСТВАЛЬД
(2.IX.1853 - 4.IV.1932),
немецкий физикохимик

Факторы, от которых зависит сила электролита

- Прочность связи ($M^{+\delta}-A^{-\delta}$) или (M^+) (A^-)
- Прочность образующихся сольватов
- Концентрация раствора
- Температура
- Природа растворителя (его диэлектрическая проницаемость)

Гетерогенные ионные равновесия



Для малорастворимых
сильных электролитов:

$$K_c = [M^+][A^-] = \text{ПР}(MA)$$

(произведение
растворимости)

В общем виде:



$$\text{Тогда ПР} = [M^{a+}]^x [A^{b-}]^y$$

$$\text{ПР} = \text{const при } T = \text{const}$$

$$\text{ПР} = f(T)$$

Растворимость (L), моль/л



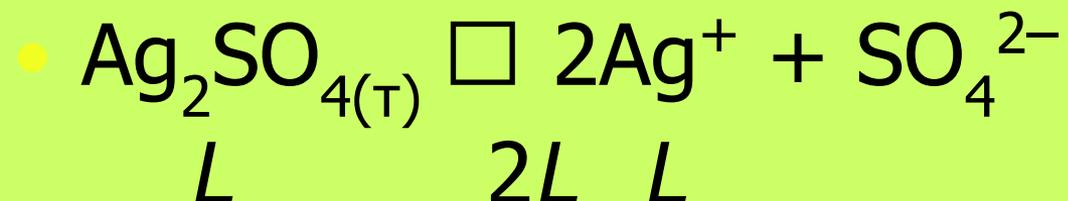
$$[M^{a+}] = x L; [A^{b-}] = y L$$

$$ПР(M_x A_y) = (x L)^x (y L)^y = x^x y^y L^{x+y}$$

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{ПР(M_x A_y)}{x^x y^y}}$$

Задача

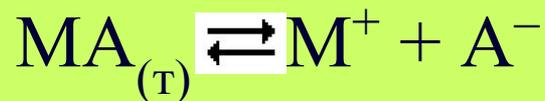
Рассчитать растворимость сульфата серебра, если $ПР(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-5}$



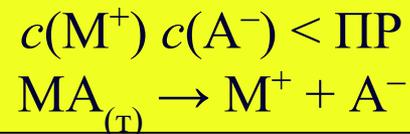
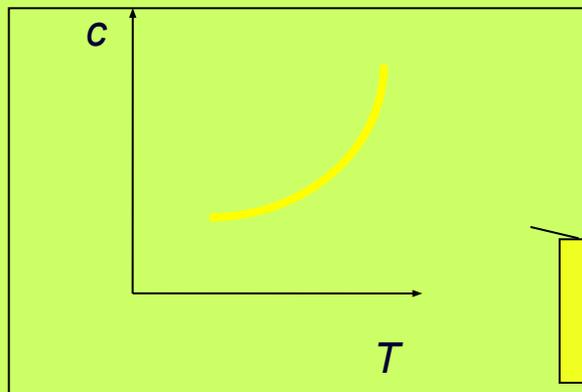
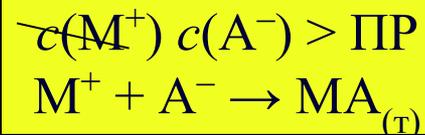
$$\bullet \text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2L)^2 L = 4L^3$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

Условия осаждения и растворения осадков



$$c(M^+) c(A^-) = [M^+] [A^-] = \text{ПР}$$



Для малорастворимого сильного электролита $M_x A_y$:

условие растворения осадка: $[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y < \text{ПР}$

условие выпадения осадка: $[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y > \text{ПР}$

Разбавленные растворы слабых электролитов

1.Понижение давления пара растворителя над раствором (закон Рауля):

$$p_i = N_i p_o ; N_i - \text{мольная доля растворителя.}$$

2.Понижение температуры кристаллизации раствора:

$$\Delta t_{\text{крист.}} = K m; m - \text{моляльная концентрация растворенного вещества; } K - \text{криоскопическая постоянная р-ля.}$$

3.Повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E m; E - \text{эбулиоскопическая постоянная р-ля.}$$

4.Осмотическое давление (P, кПа):

$$P = C_M RT, R - \text{универсальная газовая постоянная; } T - \text{температура, К.}$$

Лекция для самостоятельной работы

- Основы термохимии. Тепловой эффект химической реакции, изменение энтальпии химической реакции. Закон Гесса.
- Пример расчета изменения энтальпии реакции.

Вопросы к экзамену

по общей и неорганической химии

1. Понятия: материя, вещество. Предмет науки химия
2. Качественная и количественная характеристика состава атомов
3. Строение электронных оболочек атомов. Квантовые числа. Энергетические уровни и подуровни, атомные электронные орбитали.
4. Правила составления электронных формул и схем строения электронных оболочек атомов (принцип минимальной энергии, правила Клечковского, Хунда, принцип Паули)
5. Химические (окислительные, восстановительные) свойства атомов химических элементов и порядок их определения
6. Сущность периодического закона. Причина периодической повторяемости химических свойств и количественных характеристик атомов с увеличением зарядов их ядер
7. Строение периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева. Характер и причины изменения металлических и неметаллических свойств, радиусов, энергии ионизации, энергии сродства к электрону, электроотрицательности атомов в периодах и группах периодической системы
8. Основные типы химической связи (ковалентная, ионная, металлическая), механизм их образования и свойства
9. Классы сложных неорганических соединений. Состав, номенклатура, химические свойства и реакции оксидов, кислот, оснований и солей

Вопросы к экзамену (продолжение)

10. Основные законы химии: закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава вещества, закон Авогадро и два следствия из него. Применение этих законов для вычисления состава, массы и объема веществ
11. Основы термодинамики. Тепловой эффект химической реакции, изменение энтальпии химической реакции. Закон Гесса. Пример расчета изменения энтальпии реакции
12. Понятия скорости гомогенной и гетерогенной реакций. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, давления, температуры. Закон действия масс, правило Вант-Гоффа.
13. Сущность химического равновесия и условие его наступления. Константа химического равновесия. Определение направления смещения химического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье.
14. Понятие раствора. Типы растворов. Способы выражения состава (концентрации) растворов
15. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты
16. Диссоциация воды, ионное произведение воды. Водородный показатель. Шкала pH растворов
17. Реакции ионного обмена, условия их протекания. Порядок составления ионных уравнений
18. Гидролиз солей
19. Сущность окислительно-восстановительных реакций и условие их протекания. Степени окисления атомов и порядок их определения. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакции на основе метода электронного баланса
20. Комплексные соединения металлов, их состав и поведение (устойчивость) в растворах. Константа нестойкости комплексных ионов.
21. Химия s, p, d-элементов таблицы Менделеева
22. Химия биогенных элементов. Понятие о микроэлементах.