

Часть 2 курса  
«Неорганическая химия» 1 семестра

Растворы

Лекционный материал №1

# Растворы

*Дисперсные системы* – это системы, состоящие из сплошной среды (называемой дисперсионной средой) с распределенным в ней веществом (дисперсной фазой), которое состоит из отдельных частиц с большой удельной поверхностью.

В случае, когда распределенная фаза диспергирована до молекулярного или (и) ионного состояния, дисперсная система может являться истинным раствором.

**Раствором** называется фаза переменного (непрерывно-переменного) состава область гомогенности которой включает в себя по крайней мере один из чистых КОМПОНЕНТОВ. *(Отметим, что для формирования раствора необходимо взять, как минимум, двухкомпонентную систему!)*

Переменность состава можно связать с концентрацией.

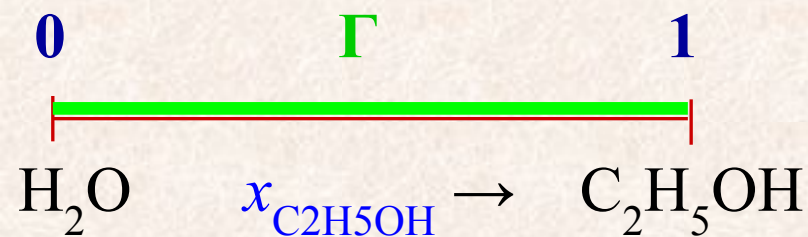
Напомним основные выражения концентраций.

1. **Объемная молярная концентрация** – количество молей растворенного вещества в единице объема раствора ( $[\text{моль/л} = \text{M}]$ ).

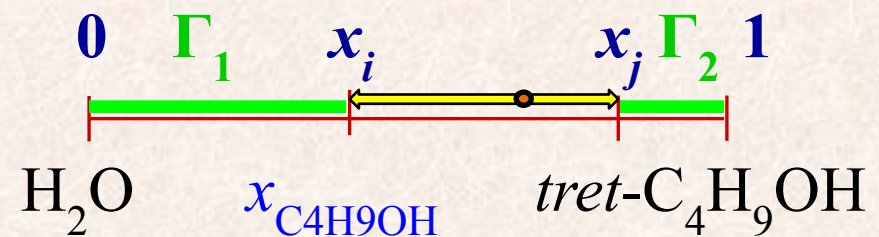
1а. **Нормальная концентрация (нормальность)** – количество молей химического эквивалента растворенного вещества в единице объема раствора.  $[\text{моль-экв/л}]$ .

2. **Массовая доля** – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора.

3. **Молярная доля** – отношение числа молей растворенного компонента к общему числу молей в растворе. Доли можно давать в %.

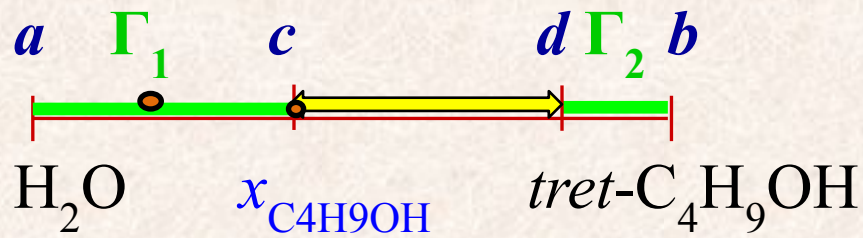


**Случай 1.** Непрерывная взаимная растворимость компонентов.  
Область «Γ» (отрезок  $[0, 1]$ ) – это область гомогенности (при  $P, T = \text{const}$ ).



**Случай 2.** Ограниченная растворимость компонентов друг в друге. Появляется две\* области гомогенности: на основе каждого из компонентов.



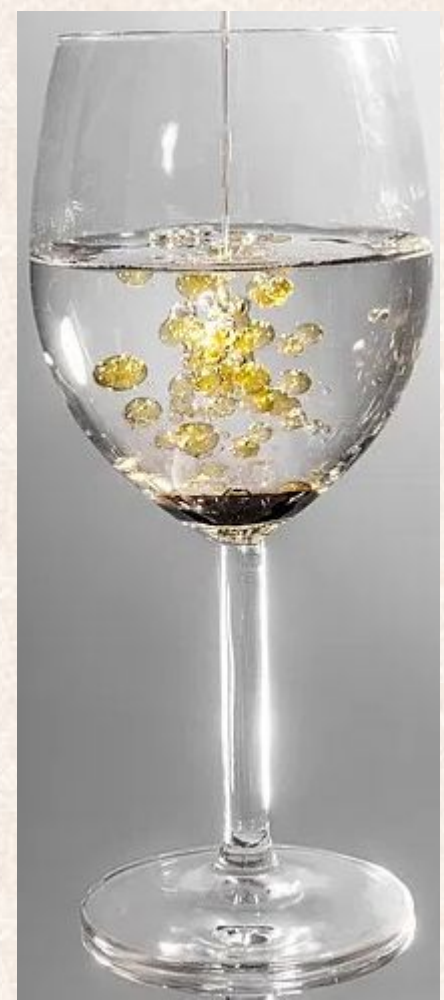


**Ограниченная растворимость.** Можно ввести понятие предельной концентрации каждого из компонентов в растворе, находящемся в состоянии равновесия (с соседними фазами). Раствор, имеющий предельные концентрации компонентов, называют *насыщенным*.

*Ненасыщенный раствор* — такой, в котором концентрация растворенного вещества меньше предельной.

*Пересыщенный раствор* — такой, в котором концентрация растворенного вещества больше предельной, допустимой для равновесия в данных условиях.

*Спойлер.* А как такое может быть и как получать такие растворы?



**Ассоциация** (от лат. *associare* — соединять) — объединение простых молекул или ионов в более сложные, (почти) не вызывающее изменения химической природы вещества.

**Сольватация** (от лат. *solvo* «растворяю») — электростатическое взаимодействие между частицами (ионами, молекулами) растворённого вещества и растворителя. **Сольватация** в водных растворах называется гидратацией.

Образующиеся в результате **сольватации** молекулярные агрегаты называются **сольватами** (в случае воды — гидратами).

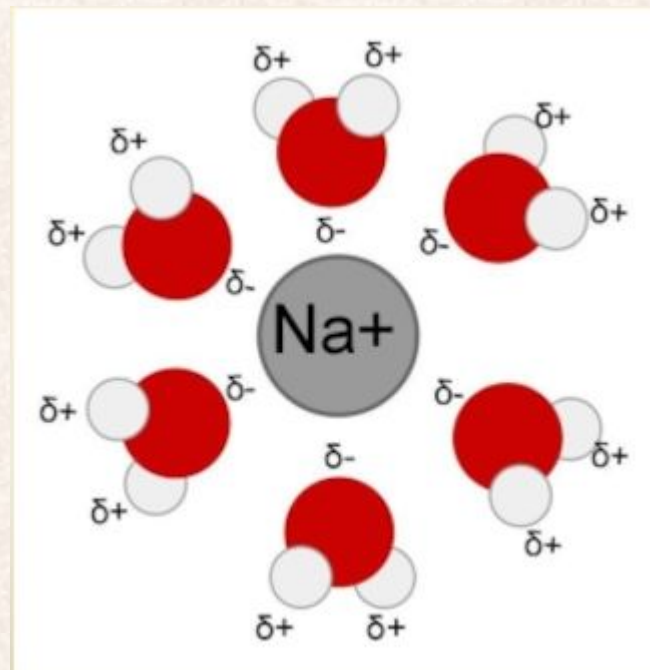
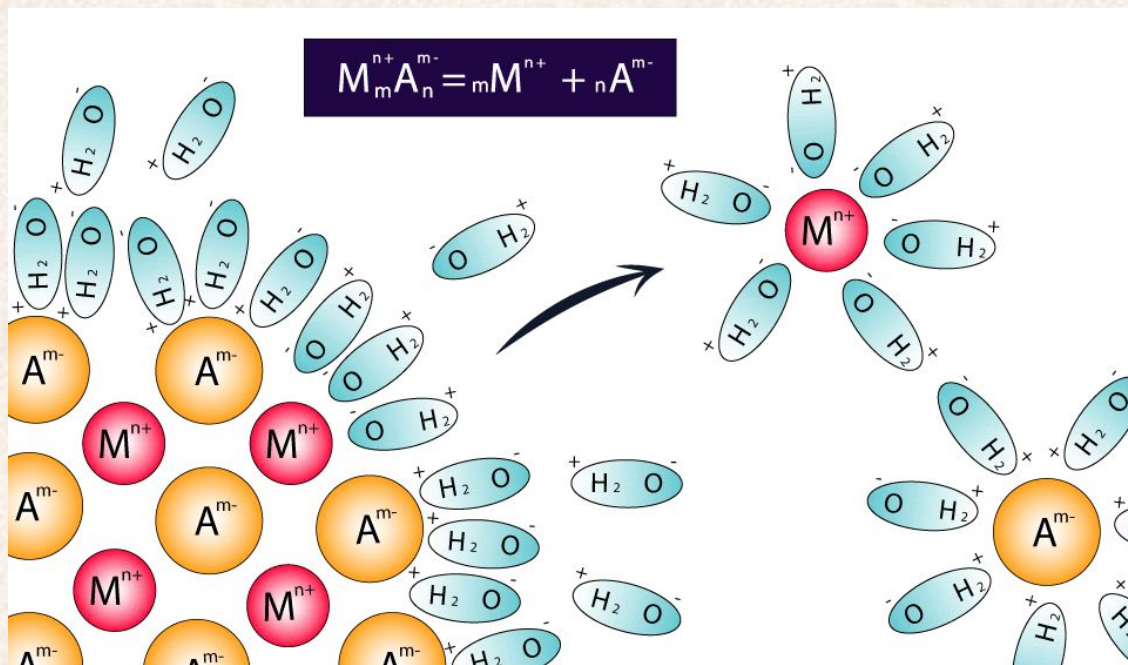
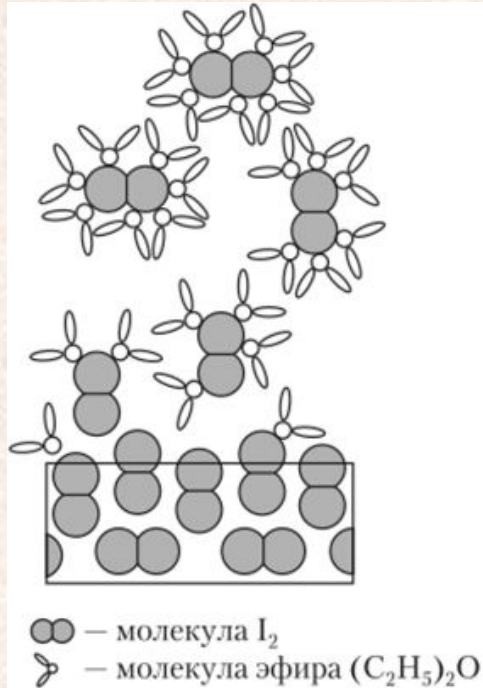
Сольватация, не  
приводящая к

образованию ионов

(верхняя часть страницы) и

приводящая к такому

образованию (нижняя часть)





# Электролитическая ионизация (диссоциация)

Процесс распада растворенного вещества на ионы под действием растворителя называется электролитической ионизацией или диссоциацией (последнее - в старой литературе).

## Определение из литературы:

- Электролиты – это вещества, которые при растворении распадаются на ионы. (Задание: покритиковать на досуге)

## Доказательства реальности электролитической ионизации

1. При нейтрализации водных растворов сильных кислот растворами сильных оснований всегда выделяется одинаковое количество теплоты, равное 57,1 кДж на 1 эквивалент кислоты или основания. Реакция нейтрализации фактически сводится к взаимодействию иона водорода  $H^+$  и гидроксид-иона  $OH^-$ , в результате которого образуются молекулы воды:



# Электролитическая ионизация (диссоциация)

## Доказательства реальности ионизации (продолжение)

2. Выводы из экспериментов по изучению *коллигативных свойств* растворов электролитов. Коллигативные свойства – такие, которые позволяют определить суммарную долю частиц растворенных компонентов. Так, оказывается, что при образовании разбавленного NaCl в воде количество частиц в воде удваивается по сравнению с предположением о молекулах NaCl, а для BaBr<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – утраивается.

3. Огромные скорости реакций с участием сильных электролитов при слабой зависимости их от температуры.

4. Высокая электропроводность растворов сильных электролитов даже малых напряжениях (наиболее слабое доказательство).

**Важно!** Ионизация происходит только при наличии взаимодействия ионов с молекулами растворителя – сольватации (для водных растворов – гидратации или акватирования).



# Количественные характеристики электролитической ионизации (диссоциации)

1. Степень ионизации (ионизации)  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{n_i^{\rightarrow}}{n_i^0}$$

где  $n_i^{\rightarrow}$  — количество распавшихся молекул, а  $n_i^0$  — общее к-во молекулярного вещества  $i$ , введенного в раствор.

2. Константа ионизации (диссоциации). Ее можно вводить на том основании, что ионные равновесия подчиняются закону *термодинамическому закону действующих масс*.

Для ионизации



$$K_c = \frac{C_{A^{z+}}^w \cdot C_{B^{w-}}^z}{C_{A_w B_z}}$$

**Важно!** Связь  $K_c$  с концентрациями  $C_i$  можно использовать только для разбавленных растворов ( $C_i \leq 0,1$  М).

Итак, ионизации  $A_w B_z = wA^{z+} + zB^{w-}$  
$$K_c = \frac{C_{A^{w+}}^z \cdot C_{B^{z-}}^w}{C_{A_w B_z}}$$

Пример:  $Hg_3(PO_4)_2 = 3Hg^{2+} + 2PO_4^{3-}$  (1) 
$$K_c = \frac{C_{Hg^{2+}}^3 \cdot C_{PO_4^{3-}}^2}{C_{Hg_3(PO_4)_2}}$$
 (2)

**Связь между степенью ионизации  $\alpha$  и константой  $K_c$ :**

Пусть в растворе содержится фосфат ртути (II) с изначальной (до установления равновесия) концентрацией  $C_0$ . Исходя из стехиометрии реакции (1) заключаем, что  $C_{Hg^{2+}} = 3\alpha C_0$ ,  $C_{PO_4^{3-}} = 2\alpha C_0$ , а концентрация нераспавшихся молекул фосфата ртути будет  $C_{Hg_3(PO_4)_2} = C_0(1-\alpha)$ . Тогда

$$K_c = \frac{108 \cdot \alpha^5 \cdot C_0^4}{1 - \alpha}$$

Для более простых (и более часто встречающихся) равновесий вида  $\mathbf{AB} = \mathbf{A}^+ + \mathbf{B}^-$

получаем

$$K_C = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}} = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{(1 - \alpha) \cdot C_0}; \quad \Rightarrow K_C = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}$$

Это выражение можно упростить для случая не слишком разбавленного раствора слабого электролита ( $K_C < 10^{-4}$ ), используя приближение  $(1 - \alpha) \rightarrow 1$ .

Тогда

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_C}{C_0}}. \quad (3)$$

**О силе электролитов.** Деление очень условное, но часто электролит считают сильным при  $K_C > 10^{-1}$ ; средней силы, если  $10^{-4} \leq K_C \leq 10^{-1}$  и слабым при  $K_C < 10^{-4}$ .



Из вопросов определения концентраций различных ионов выделяется своей важностью вопрос об определении концентраций ионов водорода ( $C_{\text{H}^+}$ ). Для удобства сравнения концентраций используют логарифмическую шкалу рН:

$$\text{pH} = -\lg(C_{\text{H}^+})$$

Предположим, надо найти рН раствора уксусной кислоты ( $K_c = 1,754 \cdot 10^{-5}$ ), который готовился как 0,12 М водный раствор.

Решение. Из стехиометрии равновесия  $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$  (где  $\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) имеем  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{Ac}^-}$ .

Тогда

$$K_c = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Ac}^-}}{C_{\text{HAc}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_0 - C_{\text{H}^+}}; \Rightarrow K_c = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_0 - C_{\text{H}^+}} .$$

Решая это квадратное уравнение получаем  $C_{\text{H}^+} = 1,44 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $\text{pH} = -\lg(C_{\text{H}^+}) = 2,84$ .

# В каких пределах может изменяться рН?

Для ответа на вопрос рассмотрим самоионизацию воды.



Для разбавленных растворов  $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ .

Тогда  $K_C \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}' = K_w$  (так обозначим).

$$K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (K_w - \text{т.н. ионное произведение воды})$$

Для  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (и не слишком высоких  $P$ )  $K_w = 10^{-14}$ .

Рассчитаем рН для чистой жидкой воды. Из стехиометрии Равновесия (4) следует, что для **чистой воды**

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$$

**!! Только если нет щелочных или кислотных примесей !!**

Тогда  $K_w = (C_{\text{H}^+})^2 \Rightarrow C_{\text{H}^+} = (K_w)^{1/2} = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$ .

**Вывод: рН чистой воды (и растворов инертных в кислотно-щелочном отношении веществ) = 7.**

Как быть, если нужно рассчитать рН раствора щелочи, например, 0,1 М раствора КОН

Считаем, что КОН ионизируется почти целиком:



Тогда из стехиометрии реакции  $C_{0(\text{KOH})} = C_{\text{OH}^-} = 0,1 \text{ М}$ .

Исходя из выражения  $K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$  имеем  $C_{\text{H}^+} = K_w / C_{\text{OH}^-}$ ;  
 $C_{\text{H}^+} = 10^{-14} / 0,1 = 10^{-14} / 10^{-1} = \mathbf{10^{-13}}$ ; рН = 13.

Найдем теперь рН 0,1 М раствора сильной кислоты, например,  $\text{HNO}_3$ . Ионизация идет практически нацело:  
 $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ; вкладом в рН ионизации воды можно пренебречь. Тогда  $C_{0(\text{HNO}_3)} = C_{\text{H}^+} = 0,1 \text{ М}$ ;  $\Rightarrow$  рН = 1.

Вывод: в случае использования простых соотношений между  $K_c$  и  $C_i$  рН принимает значения от 1 до 13.

А при использовании в более сложных соотношений коридор значений рН немного расширяется: от -1 до 15.