

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.

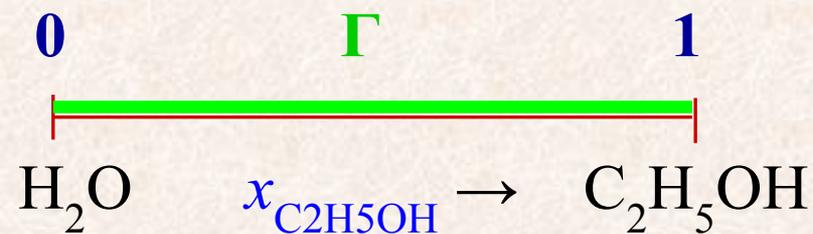
Напомним основные выражения концентраций.

1. **Объемная молярная концентрация** – количество молей растворенного вещества в единице объема раствора ([моль/л = М].

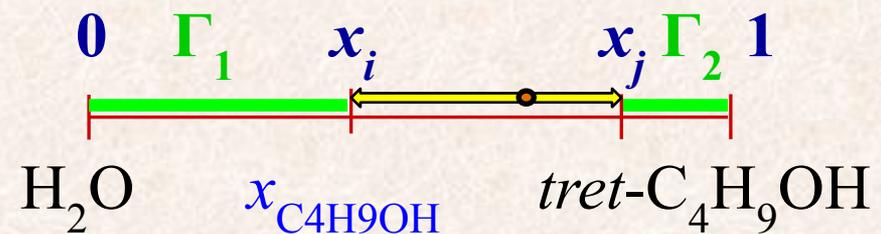
1а. **Нормальная концентрация (нормальность)** – количество молей химического эквивалента растворенного вещества в единице объема раствора. [моль-экв/л].

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

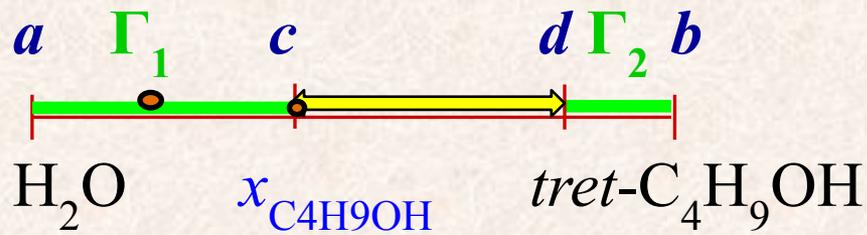
3. **Молярная доля** – отношение числа молей растворенного компонента к общему числу молей в растворе. Доли можно давать в %.



Случай 1. Непрерывная взаимная растворимость компонентов. Область «Г» (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.

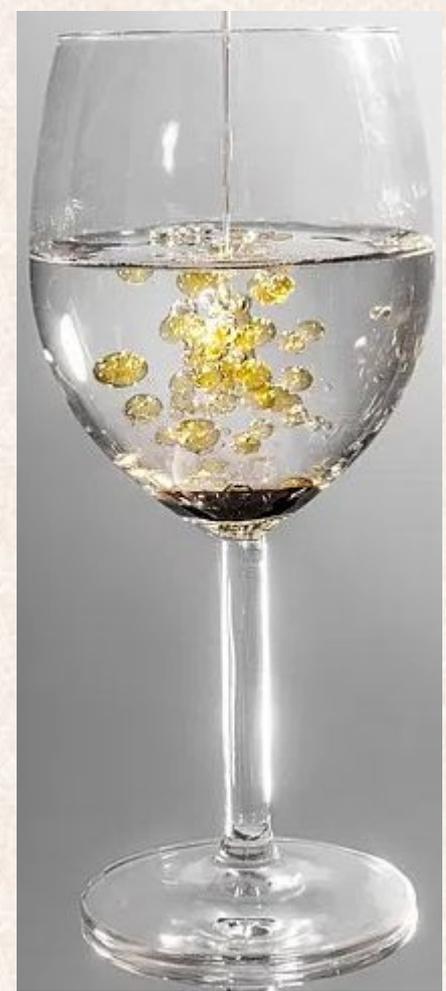


Ограниченная растворимость. Можно ввести понятие предельной концентрации каждого из компонентов в растворе, находящемся в состоянии равновесия (с соседними фазами). Раствор, имеющий предельные концентрации компонентов, называют *насыщенным*.

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).

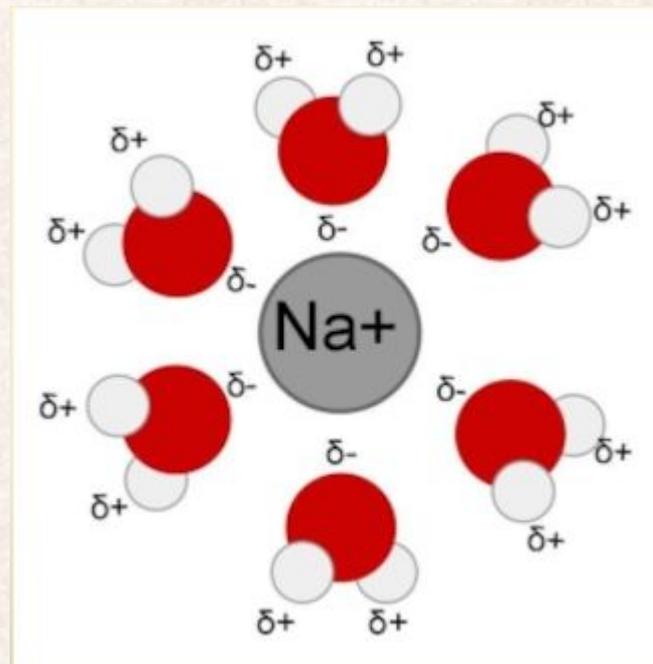
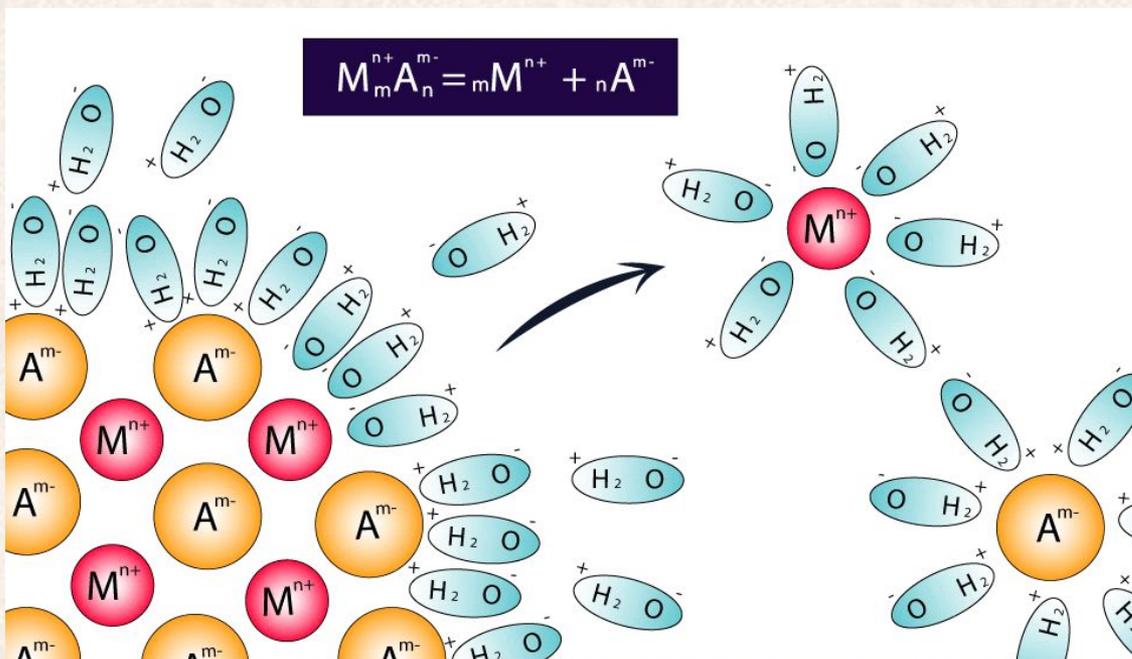
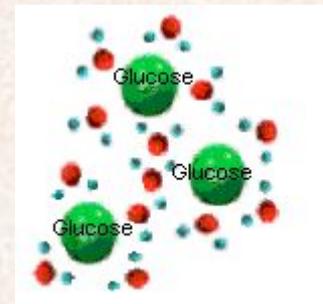
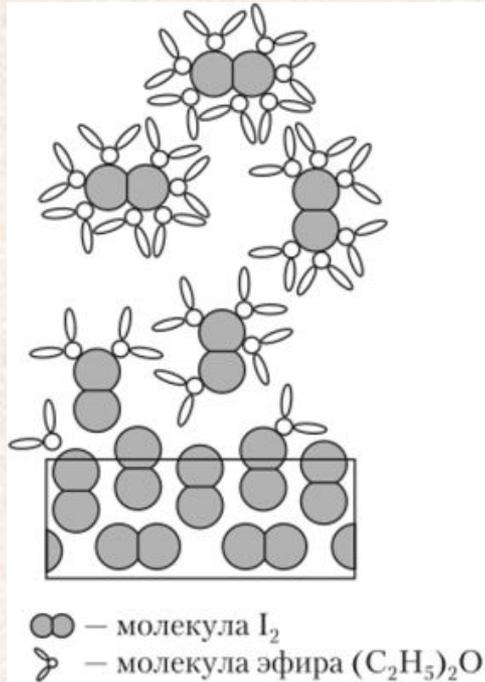
Сольватация, не
приводящая к

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 BaBr₂ и Na₂SO₄ – 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) α .

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

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 α 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_{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, 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.