

Тема № 3

РАСТВОРЫ

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

**Несколько индивидуальных веществ
могут образовывать**

гетерогенные системы:

- а) механические смеси;**
- б) дисперсные системы;**

гомогенные системы:

- а) растворы.**

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или более веществ, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах и между которыми возможно химическое взаимодействие.

По агрегатному состоянию растворы различают :

а) газообразные,

б) жидкие и

в) твёрдые

В растворе выделяют растворённое вещество и растворитель.

Растворителем называют то вещество, которое в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и раствор.

Если оба вещества до растворения находились в одном и том же агрегатном состоянии, то растворителем считается вещество, находящееся в большем количестве.

Состав раствора

Наиболее часто для выражения состава раствора употребляются следующие величины:

а) **доля** и

б) **концентрация.**

Массовая доля растворённого вещества (ω)

отношение массы растворённого
вещества к общей массе раствора.

$$\omega = \frac{m_{\text{растворенного вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \text{ ; \% масс}$$

Например

В 5 кг раствора содержится 750 г хлорида калия. Рассчитать массовую долю растворенного вещества.

Решение

$$\omega = \frac{750 \cdot 100}{5000} = 15\%_{\text{масс}}$$

Ответ Массовая доля хлорида калия в растворе составляет 15%_{масс}

Объёмная доля растворенного вещества

отношение объёма растворённого вещества к сумме объёмов растворённого вещества и растворителя до приготовления раствора.

$$\omega = \frac{V_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{р.в.}} + V_{\text{растворителя}}} \cdot 100; \%_{\text{об.}}$$

Мольная доля растворенного вещества

отношение числа молей растворённого вещества к общему числу молей всех веществ, образующих раствор.

$$N = n_{\text{р.в.}} / (n_{\text{р.в.}} + n_{\text{растворителя}})$$

Массовая концентрация раствора

(А)

количество растворённого вещества в 1000 мл раствора. Обычно пользуются единицей г/л.

Растворимость нитрата свинца в воде при температуре 18°C равна 517г/л

Молярная концентрация раствора **/молярность/ (C_M)**

**количество растворённого вещества
в молях в 1000 мл раствора.**

Например

В 100 мл раствора содержится 25,2г сульфита натрия. Рассчитать молярную концентрацию раствора.

Решение.

Рассчитаем молярную массу сульфита натрия (Na_2SO_3)

$$M = (2 \cdot 23 + 32 + 3 \cdot 16) = 126 \text{ г/моль}$$

Определим количество сульфита натрия, содержащегося в 1000 мл раствора

$$m = 25,2 \cdot 1000 / 100 = 252 \text{ г}$$

Рассчитаем количество молей сульфита натрия, содержащихся в 1000мл раствора (молярную концентрацию)

$$n = m / M = 252 / 126 = 2 \text{ моля}$$

Ответ: Молярная концентрация раствора равна 2 мол/л

**Моляльная концентрация
раствора /моляльность/ (C_m)**

**количество растворённого вещества
в молях в 1000 г растворителя.**

Например

В 250 г воды растворено 50г йодида натрия.
Рассчитать молярную концентрацию раствора.

Решение.

Рассчитаем молярную массу йодида натрия (NaI)

$$M = (23 + 127) = 150\text{г/моль}$$

Определим количество йодида натрия,
содержащегося в 1000 г воды

$$m = 50 \cdot 1000 / 250 = 200\text{г}$$

Рассчитаем количество молей йодида натрия,
содержащихся в 1000г воды (молярную
концентрацию)

$$n = m / M = 200 / 150 = 1,3 \text{ моля}$$

Ответ: Молярная концентрация раствора равна
1,3мол/л воды

**Эквивалентная концентрация
раствора /нормальность/ (Сн)**

**количество растворённого вещества
в эквивалентах в 1000 мл раствора.**

Химическим эквивалентом называется такое количество вещества, которое соединяется с **1 молем атомов водорода** или замещает то же количество атомов водорода в химических соединениях.

Эквивалентной массой называется масса **1 эквивалента** вещества.

Формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ

$$Э_{\text{кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{основность кислоты}$$

Например

Серная кислота H_2SO_4

$$M_{\text{кислоты}} = (1 \cdot 2 + 32 + 4 \cdot 16) = 98 \text{ г/моль}$$

$$Э_{\text{кислоты}} = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$$

Формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ

$$Э_{\text{основания}} = M_{\text{основания}} / \text{кислотность основания}$$

Например

Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$$M_{\text{основания}} = (137 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1) = 171 \text{ г/моль}$$

$$Э_{\text{основания}} = 171 / 2 = 85,5 \text{ г/моль}$$

Формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ

$$Э_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{Число атомов металла} \cdot \text{Валентность металла}}$$

Например

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$

$$Г- M_{\text{соли}} = (2 \cdot 27 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16) = 342г$$

$$Э_{\text{соли}} = 342 / 2 \cdot 3 = 57 \text{ г/моль}$$

Тепловой эффект растворения (энтальпия растворения)

Растворение – физико-химический процесс.

Процессы растворения сопровождаются выделением или поглощением тепла.

Тепловой эффект растворения, отнесённый к одному молю растворенного вещества, называется теплотой растворения.

Размерность кДж/моль.

При растворении веществ в жидком растворителе происходят два процесса:

1. Процесс **разрушения** химических и межмолекулярных связей в растворённом веществе, требующий затраты энергии

эндотермический процесс, $\Delta H_{\text{разруш.}} >$

0

2. Процесс **образования** связи между молекулами (ионами) растворённого вещества и молекулами растворителя (процесс называется сольватация), сопровождающийся выделением энергии
экзотермический процесс, $\Delta H_{\text{сольват.}} < 0$)

Теплота растворения включает в себя два слагаемых:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{разруш.}} + \Delta H_{\text{сольват.}}$$

Если $\Delta H_{\text{разруш.}} > \Delta H_{\text{сольват.}}$,
 $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$,

т.е. при растворении наблюдается
эндотермический тепловой эффект
(раствор охлаждается).

Это происходит при растворении
твердых веществ.

При растворении кристаллов NH_4Cl в
воде раствор охлаждается.

Если $\Delta H_{\text{разруш.}} < \Delta H_{\text{сольват.}}$,
 $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$,

т.е. при растворении наблюдается экзотермический тепловой эффект (раствор нагревается).

Это происходит при растворении газообразных и жидких веществ.

При растворении H_2SO_4 в воде раствор сильно нагревается.

При растворении происходит химическое взаимодействие растворённого вещества и растворителя.

Образующиеся при этом соединения называются **сольватами**, а в случае водных растворов – **гидратами**.

Взаимодействие происходит за счёт сил Ван-дер-Ваальса, поэтому сольваты (гидраты) – соединения менее прочные, чем обычные химические соединения.

Однако для большинства соединений при переходе растворенного вещества из раствора в твёрдую фазу (процесс кристаллизации) вместе с растворенным веществом переходят в твёрдую фазу и молекулы воды. Эту воду называют **кристаллизационной водой**, а сами соединения - **кристаллогидратами**.

Например

Na_2SO_3 – безводный,


$$M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126\text{г/мол};$$

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – кристаллический. $M(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 252\text{г/мол}$.

Отсюда следует, что 100г кристаллического сульфита натрия содержат только 50г сульфита натрия.



Свойства растворов



***Давление насыщенного пара над
раствором***

Переход молекул вещества из жидкости в газообразное состояние называется **испарением**. Обратный переход из газо-образного состояния в жидкость называется **конденсацией**. Испарение твердых тел называют **сублимацией**.

Если жидкость находится в замкнутом сосуде, то достигается равновесие, когда скорость испарения жидкости равна скорости конденсации пара.

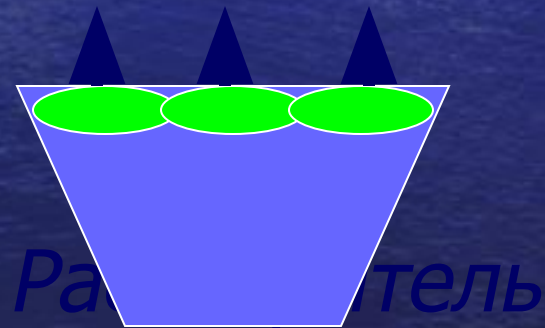
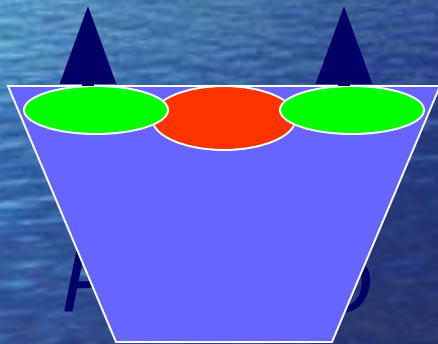
Это динамическое равновесие.

Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным паром.

Давление, которое оказывает пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют **давлением насыщенного пара этой жидкости**. Это максимальное давление пара, которое развивается жидкостью при данной температуре.

Давление насыщенного пара зависит от природы жидкости и температуры и не зависит от количества жидкости.

Поверхность раствора вещества менее летучего, чем растворитель, в отличие от поверхности растворителя **частично занята молекулами растворённого нелетучего вещества.**



**Поэтому число молекул
растворителя, испаряющихся за
единицу времени с единицы
поверхности раствора меньше, чем с
единицы поверхности раство-рителя.**

Следовательно, при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором всегда будет ниже давления насыщенного пара над растворителем.

**Количественно эта зависимость
выражается законом Р. Рауля:**

**«В идеальных растворах при постоянной
температуре величина относительного
понижения давления насыщенного пара
растворителя над раствором равна молярной
доле растворенного нелетучего вещества».**

$$(P_0 - P) / P_0 = N,$$


где P_0 - давление насыщенного пара растворителя,

P - давление насыщенного пара растворителя над раствором,

N - мольная доля растворенного вещества.

Идеальный раствор – раствор, в котором межмолекулярные силы равны. Если растворенное вещество A и растворитель B образуют идеальный раствор, то силы между молекулами $A...A$, $B...B$ и $A...B$ равны.

На практике – это очень разбавленные растворы неэлектролитов



*Температура кипения и температура
замерзания
раствора*

По мере повышения температуры жидкости в открытом сосуде давление насыщенного пара над ней растёт до тех пор, пока не сравняется с внешним давлением - **жидкость закипает**



***Кипение - это процесс испарения
жидкости в объеме жидкости***

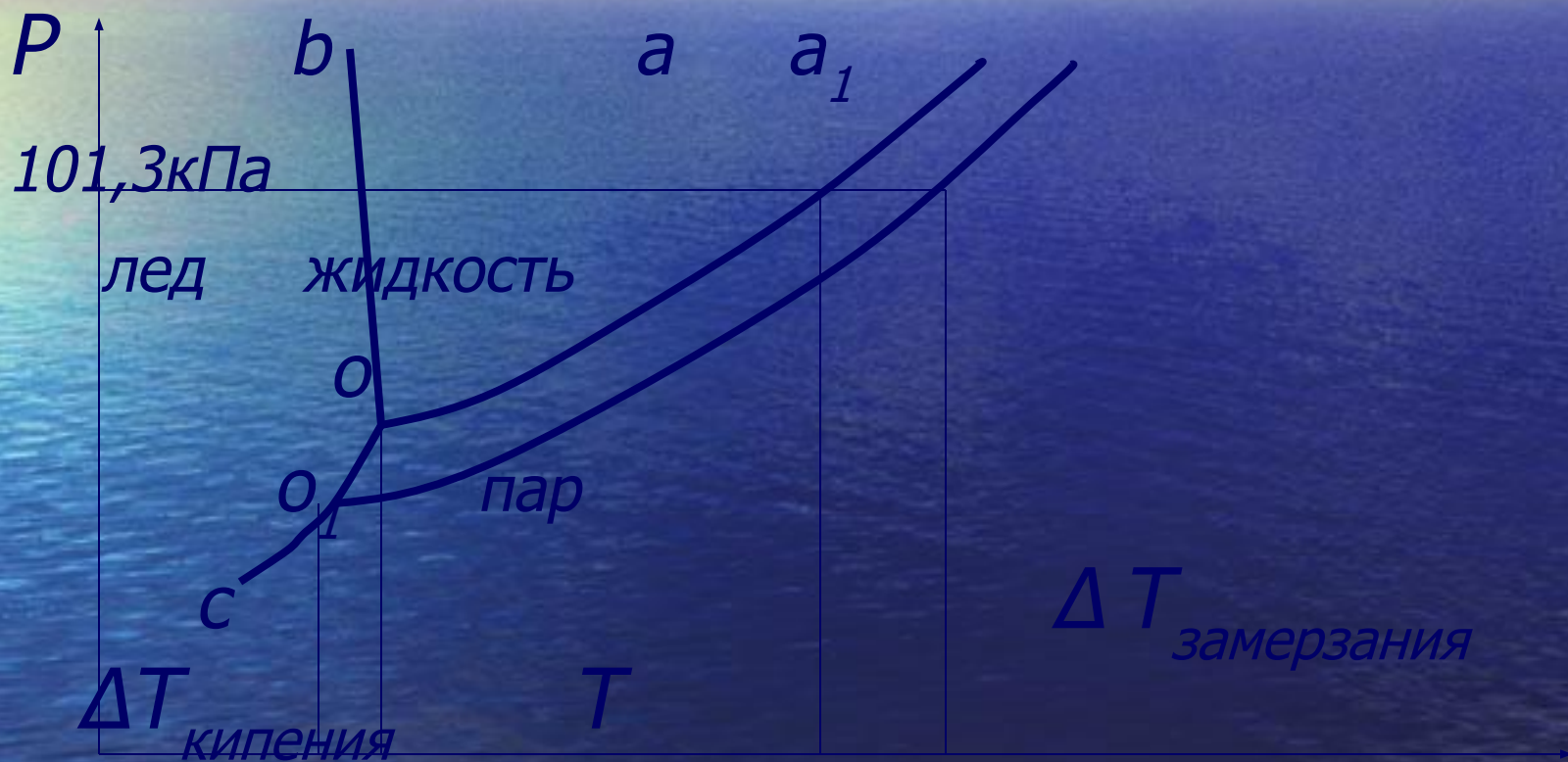
Температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным внешнему давлению, называется температурой кипения жидкости

Над твёрдыми телами также есть пар, который определяет давление насыщенного пара твердых веществ.

Температура **замерзания**
(кристаллизации) жидкости — это температура, при которой давление насыщенного пара жидкости равно давлению насыщенного пара над твердым веществом.

Согласно закону Р. Рауля давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества ниже давления пара над чистым растворителем.

Следовательно раствор необходимо нагреть до более высокой температуры, чтобы достичь внешнего давления и охладить до более низкой температуры, чтобы достичь давления насыщенного пара над кристаллом (см. рис.).



Следовательно, при одном и том же внешнем давлении **температура кипения** раствора **выше** температуры кипения чистого растворителя, а **температура замерзания** раствора **ниже** температуры замерзания чистого растворителя

Количественно эта зависимость установлена Р Раулем:

«Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания идеального раствора не зависит от природы растворенного вещества и прямо пропорционально молярной концентрации растворённого вещества»

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m ,$$
$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m ,$$

где C_m – моляльная концентрация
раствора, мол/Кг,

E – эбуллиоскопическая
постоянная, град/мол,

K – криоскопическая постоянная,
град/мол.

Эбулиоскопическая **постоянная** показывает повышение температуры кипения, а **криоскопическая постоянная** понижение температуры замерзания раствора, в котором в 1 кг растворителя содержится один моль растворенного вещества.

Для воды **$E = 0,52$ град/мол,**
 $K = 1,86$ град/мол.



Неэлектролиты и электролиты

Свойства растворов относятся к **коллигативным** свойствам, т.е. к таким свойствам, которые зависят от концентрации частиц в растворе.

Изучение свойств растворов различных веществ показало, что наблюдаются отклонения от закона Р. Рауля.

Например

При растворении 0,1 моля хлорида натрия в 1000 г воды понижение температуры замерзания раствора составило не $0,186^{\circ}\text{C}$, а $0,318^{\circ}\text{C}$, т.е. примерно в 2 раза больше теории.

Ван-Гофф ввел в уравнение Р.Рауля поправочный коэффициент, который назвал **изотоническим коэффициентом** – отношение наблюдаемого значения к расчетному значению (I)

*Растворы, в которых не происходит диссоциация растворенного вещества на ионы, называются **растворами неэлектролитов.***

*Система характеризуется **отсутствием ионов в растворе** и не обладает ионной проводимостью.*

*Растворы, в которых растворенное вещество распадается на ионы, называются **растворами электролитов**.*

Растворы электролитов являются ионными проводниками.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса

1. При растворении электролитов происходит диссоциация (распад) их молекул на заряженные частицы – ионы.

2. При диссоциации устанавливается термодинамическое равновесие между образовавшимися ионами и молекулами.

3. Величина заряда иона совпадает с валентностью атома элемента или кислотного остатка, а число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов.

4. В целом раствор нейтрален. Растворы электролитов проводят электрический ток. Они являются проводниками «второго рода».

Согласно современной теории растворов **диссоциация происходит** в результате взаимодействия структурных частиц растворённого вещества (молекул, ионов) с молекулами растворителя.

Хорошо диссоциируют вещества с ионной и ковалентной полярной связью. неполярные и мало-полярные вещества не диссоциируют или диссоциируют очень мало.

На диссоциацию электролитов в значительной степени влияет полярность растворителя.

Чем выше полярность растворителя, тем выше степень диссоциации электролита.

Диссоциация кислот:



С точки зрения электролитической диссоциации, **кислотами называются электролиты**, образующие при диссоциации в водных растворах ионы водорода (H^+).

Диссоциация оснований:



С точки зрения электролитической диссоциации, **основаниями называются электролиты**, которые при диссоциации в водном растворе образуют гидроксид-ионы (OH^-).

Диссоциация солей:



С точки зрения электролитической диссоциации, **солями** называются **электролиты**, которые при диссоциации в водном растворе образуют ионы металлических элементов /катионы/ (за исключением NH_4^+) и ионы кислотного остатка /анионы/.



Сильные и слабые электролиты

Изучение коллигативных свойств растворов электролитов показало, что в растворах присутствуют наряду с ионами и молекулы, так как диссоциация происходит не полностью, т.е



Долю молекул, распавшихся на ионы, характеризуют **степенью диссоциации** (α).

Степень диссоциации – отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворённых молекул (N):

$$\alpha = n / N.$$

Например



$\alpha = 20\%$. Это значит, что из 100 молекул электролита 20 молекул распалось на ионы и в растворе присутствует 40 ионов, а также 80 нераспавшихся молекул. Всего в растворе будет присутствовать 120 частиц.

Изотонический коэффициент равен 1,2

Электролиты, для которых при эквивалентной концентрации растворов $C_n = 0,01-0,1$ мол/л, степень диссоциации (α) больше 50% относят к сильным.

Принято, что сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы (в растворе присутствуют только в виде ионов).

К сильным электролитам относятся:

соли растворимые в воде;

основания элементов I и II групп главных подгрупп Периодической системы элементов Д. Менделеева;

кислоты H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HJ , $HMnO_4$, $HClO_4$, $HClO_3$ и др.

Электролиты, для которых при эквивалентной концентрации растворов $C_n = 0,01-0,1$ мол/л, степень диссоциации (α) меньше 50 % относят к слабым.

Принято, что слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы (в растворе присутствуют в основном в молекулярном виде).

К слабым электролитам относятся:

соли не растворимые в воде;

основания не растворимые в воде, за исключением NH_4OH , а также элементов I и II групп главных подгрупп;

кислоты органические (CH_3COOH), H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4
к слабым электролитам относится вода

Слабые электролиты имеют различную степень диссоциации, которая зависит от концентрации электролита и температуры раствора.

Чтобы исключить влияние
концентрации электролита для
характеристики диссоциации,
используют **константу диссоци-ации.**

Так как диссоциация является обратимым процессом $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$, то по закону действующих масс:

$$V_{пр} = k_{пр} \cdot [KA]; \quad V_{об} = k_{об} \cdot [K^+] \cdot [A^-].$$

В состоянии равновесия

$$V_{пр} = V_{об}; \quad k_{пр} \cdot [KA] = k_{об} \cdot [K^+] \cdot [A^-],$$

отсюда

$$K_D = k_{пр} / k_{об}$$
$$K_D = [K^+] \cdot [A^-] / [KA]$$

Константа равновесия в этом случае характеризует электролитическую диссоциацию электролита и называется **константой диссоциации / K_d** .

K_d зависит от температуры и не зависит от концентрации раствора. По величине K_d можно судить о силе электролита.

Например

Для одной и той же температуры

$$K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 4,79 \cdot 10^{-10}.$$

Самым слабым электролитом является HCN, имеющая наименьшее значение константы диссоциации

*Электролитическая диссоциация воды.
Водородный показатель.*

Нейтральная, кислая и основная среды

Вода является очень слабым электролитом.

Электролитическая диссоциация воды выражается следующим уравнением:



Это обратимый процесс.

Константа диссоциации воды запишется:

$$K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}],$$

умножим левую и правую части выражения на $[\text{H}_2\text{O}]$,

$$\text{тогда } K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

где $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ называется **ионным произведением воды** – это практически постоянная величина.

Это уравнение показывает, что при постоянной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.

При 22°C $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ мол/л. В воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ мол/л.

Растворы, в которых $[H^+] = 10^{-7}$ мол/л
– **нейтральные растворы.**

В нейтральных растворах присутствуют
ионы H^+ и OH^- в равных количествах.

Концентрации ионов равны **10^{-7}** мол/л.

Растворы, в которых $[H^+] > 10^{-7}$ мол/л
– **кислые растворы.**

В кислых растворах присутствуют ионы H^+ и OH^- . Однако концентрация ионов H^+ (например, 10^{-6} , 10^{-5} и т.д.) **выше** концентрации OH^- (например, 10^{-8} , 10^{-9})

Растворы, в которых $[H^+] < 10^{-7}$ мол/л – **щелочные растворы**.

В щелочных растворах присутствуют ионы H^+ и OH^- . Однако концентрация ионов H^+ (например 10^{-8} , 10^{-9} и т.д.) **ниже** концентрации OH^- .

Для характеристики среды пользуются не значением концентрации ионов водорода $[H^+]$, а величиной водородного показателя (pH):

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

$pH = 7$ – нейтральная среда,

$pH < 7$ – кислая среда,

$pH > 7$ – щелочная среда.