ЛЕКЦИЯ 4

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Энергетика химических процессов. Растворы, свойства разбавленных растворов. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация

1. Основные понятия химической термодинамики.
2. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса.
3. Второе начало термодинамики. Энтропия.
4. Свободная энергия системы.
5. Растворы и их классификация
6. Физическая и химическая теория растворов; тепловые явления при растворении
7. Растворимость и ее зависимость от природы веществ, температуры и давления
8. Концентрация растворов
9.Электролитическая диссоциация. Степень диссоциации

Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика - это наука о взаимных превращениях различных видов энергии. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях. При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания называют *химической термодинамикой (термохимией).* Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или совокупность взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с

окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Понятие изолированной системы является идеальным (абстрактным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту. Таким образом, абсолютно изолированных систем в природе нет.

Система, состоящая из нескольких фаз, *называется гетерогенной*, однофазная система - *гомогенной*. Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме и называются гомогенными (например, газообразное вещество реагирует с газообразным). Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными (например, взаимодействие твердого вещества с жидким или газообразным).

Состоянием системы называют совокупность свойств системы. Процесс - это переход системы из одного состояния в другое.

Термодинамические параметры – физические величины, характеризующие систему (P, T, т…). Термодинамический процесс - изменение состояния системы, сопровождающееся изменением термодинамических параметров. Процессы могут проходить при T= const – изотермический, P= const – изобарный, V= const – изохорный, P,T= const – изобарно-изотермический.

Характеристические функции – характеризуют состояние термодинамической системы, не зависят от способа достижения системой данного состояния. Их значения определяются параметрами системы. U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса, F– энергия Гельмгольца.

Внутренняя энергия системы U – включает в себя все виды энергии (энергию всех форм движения молекул, атомов, электронов, межмолекулярного взаимодействия и др. виды за исключением потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и кинетической энергии движения системы как целого). Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т.

е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2. Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. *Первое начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса*

Предпосылкой к формулировке первого начала термодинамики был отказ в 1755 г. французской Академии наук принимать к рассмотрению проекты вечного двигателя первого рода, т.е. совершающего работу без пополнения энергии. Свою математическую формулировку первое начало получило лишь после установления механического эквивалента теплоты.

Согласно первому началу термодинамики термодинамическая система характеризуется функцией состояния - внутренней энергией U, изменения которой ΔU могут происходить только вследствие подвода (или отвода) энергии из окружающей среды в форме теплоты Q или работы W. Величина изменения внутренней энергии равна разности полученной системой в каком-либо процессе теплоты, в том числе и в результате химической реакции, и произведенной ею работы и не зависит от условий проведения процесса (одна из основных особенностей характеристических функций), а определяется только исходным и конечным состоянием системы:

$$U = Q - A$$

Отсюда следует, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой:

$$Q = \Delta U + A.$$

Если на систему, находящуюся в изобарических условиях (p = const), не действуют никакие другие силы, то работа A совершается в форме работы расширения : $A = p \cdot \Delta V$.

В этом случае вышеприведенное уравнение принимает следующий вид:

$Qp = \acute{U} + p \cdot V.$

Подставив значения $U = U_2 – U_1$ и $\acute{V} = V_2 – V_1$, получим:

$$Qp = (U_2 + p \cdot V_2) – (U1 + p \cdot V_1).$$

В термодинамике для характеристики\и состояния системы вводится понятие энтальпии.

Энтальпией (H) называется функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии системы (U) и работы расширения(произведения давления на объем системы $p \cdot V$):

$$H = U + p \cdot V$$

Тепловой эффект химического процесса является следствием изменения в самой системе внутренней энергии U или энтальпии H. Внутренняя энергия данной системы представляет собой общий запас энергии, складывающийся из поступательного и вращательного движений молекул, энергии внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергии движения электронов в атомах, энергии межъядерного и внутриядерного движения и т. п.

Энтальпия подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии является функцией (характеристикой) состояния системы.

Согласно первому началу термодинамики общий запас внутренней энергии системы остается постоянным до тех пор, пока отсутствует тепловой обмен с окружающей средой.

Если системе извне сообщить дополнительную тепловую энергию, то за счет поглощения этой теплоты Q система из одного состояния переходит в другое. Количественно соотношение между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливает первое начало термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

Данное выражение означает, что теплота Q, поглощенная системой, идет на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A. Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энер-

гии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

При химических реакциях А – это работа против внешнего давления, т. е. в первом приближении $A = p\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы $(V_2 – V_1)$. Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса (P = const, T = const) теплота:

$$Qp = \Delta U + p\Delta V;\ Qp = (U_2 – U_1) + p(V_2 – V_1);\ Qp = (U_2 + pV_2) – (U_1 + pV_1).$$

Сумму U + pV обозначим через H, тогда $Qp = H_2 – H_1 = \Delta H$.

Величину H называют энтальпией. Таким образом, теплота при P=const и T=const приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Qp равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения): $Qp = \Delta H$.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе (V = const; T = const), при котором $\Delta V=0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Qv = \Delta U.$$

Теплоты химических процессов, протекающих при P,T=const и V,T= const, называют тепловыми эффектами. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (T=298 К, P=101,3 кПа), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции ΔH_0 , измеряется в кДж/моль.

Так как энтальпия (H) и внутренняя энергия (U) являются функциями состояния, то в изохорно- и изобарно-изотермических процессах (соответственно при V или p = const) изменение ΔH или тепловой эффект химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Это современная формулировка закона Г. И. Гесса (1836 г.), основного закона термохимии.

Он формулируется так: *тепловой эффект процесса зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.* Химические процессы обычно протекают либо изобарно (при постоянном давлении), либо изохорно (при постоянном объеме), либо изотермически (при постоянной температурой).

При расчетах теплового эффекта химической реакции пользуются следствием из закона Г. И. Гесса: Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом их стехиометрических коэффициентов (коэффициентов в уравнении реакции):

$\Delta_p H = \sum i \Delta f H_{прод} - \sum j \Delta f H_{исх}$,

где i и j - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции

Тепловой эффект реакции – это количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют экзотермическими ($\Delta H<0$, $H_2< H_1$), а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, – эндотермическими ($\Delta H >0$, $H_2 >H_1$).

Уравнение химической реакции, в котором указывается тепловой эффект, а также агрегатное состояние участвующих в реакции веществ называется термохимическим.

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$, $\Delta H = -184{,}6$ кДж

Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т. е. 25°С (298°К) и 1,013·105 Па, и обозначают через $\Delta H°298$. Энтальпия образования простых веществ в стандартных условиях равна нулю. Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути прохождения процесса.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции (ΔHх.р.) равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$\Delta Hх.р. = \Delta H_0.прод.– \Delta H_0.исх.$

Для реакции $aA + bB = cC + dD_3$

$\Delta Hх.р. = (d\Delta H_0 (D)+ c\Delta H_0 (C))– (a\Delta H_0 (A)+ b\Delta H_0 (B))$

Второе начало термодинамики. Энтропия

Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника, такие процессы называются самопроизвольными (переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно (образование ржавчины, растворение соли). Движущей силой самопроизвольного процесса может являться стремление частиц к хаотичному движению, а системы - к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция – энтропия (S). Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, ослаблении при разрыве связей между атомами и т. п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т. п., – ведут к уменьшению энтропии.

Энтропия является функцией состояния, т. е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса: $\Delta S = S_2 – S_1$, если $S_2 > S_1$, то $\Delta S > O$; если $S_2 < S_1$, то ΔS_0 Для вычисления изменения энтропии применяют следствие закона Гесса: $\Delta Sх.р. = S°прод. – S°исх.$ Второе начало термодинамики – в изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии $\Delta S > O$.

Свободная энергия системы

Свободная энергия системы – часть внутренней энергии системы, за счёт

которой производится работа; характеризуется термодинамическими потенциалами:

а) изобарно-изотермический $G = H – TS$

б) изохорно-изотермический $F = U – TS$

Энергия Гиббса ΔG – служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермическом процессе:

$\Delta G = (H_2 – H_1) – T(S_2 – S_1)$; $\Delta G = \Delta H – T\Delta S$.

ΔG зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

ΔG х.р. $=G°$прод. $– G°$исх. $\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия $\Delta G < 0$ процесс принципиально осуществим $\Delta G > 0$ процесс самопроизвольно проходить не может.

Энергия Гельмгольца ΔF – характеризует направление и предел самопроизвольного протекания химической реакции при изохорноизотермическом процессе:

$\Delta F = (U_2 – U_1) – T(S_2 – S_1)$; $\Delta F = \Delta U – T\Delta S$. $\Delta F < 0$ реакция идёт самопроизвольно.

Растворы и их классификация

Растворами называют гомогенные системы, в которых одно вещество распределено в среде другого (других) веществ.

Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Эти понятия условны. Если одним из составляющих растворов веществ является жидкость, а другими - газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент, которого больше.

Газообразные, жидкие и твердые растворы

В зависимости *от агрегатного состояния* растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Газообразным раствором является, например, воздух и другие смеси газов. Морская вода - наиболее распространен-

ный жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам принадлежат многие металлические сплавы.

Истинные и коллоидные растворы

По степени дисперсности различают истинные и коллоидные растворы (коллоидные системы). При образовании истинных растворов растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Размер частиц в таких растворах равен 10^{-7}- 10^{-8}см. Коллоидные растворы относятся к гетерогенным системам, в которых частицы одного вещества (дисперсная фаза) равномерно распределены в другом (дисперсионная среда). Размер частиц в дисперсных системах находится в пределах от 10^{-7} см до 10^{-3} и более см. Следует отметить, что здесь и далее везде мы будем рассматривать истинные растворы.

Ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. Так, процесс растворения твердых веществ, имеющих ионное строение, в жидкостях можно представить следующим образом: под влиянием растворителя разрушается кристаллическая решетка твердого вещества, а ионы распределяются равномерно по всему объему растворителя. Раствор останется ненасыщенным до тех пор, пока в него может переходить еще некоторое количество вещества.

Раствор, в котором вещество при данной температуре больше не растворяется, т.е. раствор, находящийся в состоянии равновесия с твердой фазой растворяемого вещества, называется насыщенным. Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе. При строго определенных условиях (температура, растворитель) растворимость есть величина постоянная.

Если растворимость вещества увеличивается с ростом температуры, то охлаждая насыщенный при более высокой температуре раствор, можно получить пересыщенный раствор, т.е. такой раствор, концентрация вещества в котором выше концентрации насыщенного раствора (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Легкое сотрясение сосуда или введение в раствор кристаллов вещества, находящегося в растворе, вызыва-

ет кристаллизацию избытка растворенного вещества, и раствор становится насыщенным.

Разбавленные и концентрированные растворы

Не следует путать ненасыщенный и насыщенный растворы с разбавленным и концентрированным. Понятия разбавленный и концентрированный растворы – относительные и между ними нельзя провести четкой границы. Они определяют соотношение между количествами растворенного вещества и растворителя. В общем случае, разбавленные растворы – это растворы, содержащие небольшие количества растворенного вещества по сравнению с количеством растворителя, концентрированные – с большим содержанием растворенного вещества.

Например, если при 20°С растворить в 100 г воды 25 г NaCl, то полученный раствор будет концентрированным, но ненасыщенным, поскольку растворимость хлорида натрия при 20°С составляет 36 г в 100 г воды. Максимальная масса AgI, которая растворяется при 20°С в 100 г H_2O равна $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ г. Полученный при этих условиях раствор AgI будет насыщенным, но очень разбавленным.

Физическая и химическая теория растворов; тепловые явления при растворении

Физическая теория растворов была предложена В. Оствальдом (Германия) и С. Аррениусом (Швеция). Согласно этой теории частицы растворителя и растворенного вещества (молекулы, ионы) равномерно распределяются по всему объему раствора вследствие процессов диффузии. При этом между растворителем и растворенным веществом отсутствует химическое взаимодействие.

Химическая теория была предложена Д.И. Менделеевым. Согласно представлениям Д.И. Менделеева между молекулами растворяемого вещества и растворителем происходит химическое взаимодействие с образованием неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с растворителем - сольватов.

Русские ученые И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский объединили представления Оствальда, Аррениуса и Менделеева, заложив тем самым основу совре-

менной теории растворов. Согласно современной теории в растворе могут существовать не только частицы растворенного вещества и растворителя, но и продукты физико-химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем - сольваты.

Сольваты - это неустойчивые соединения переменного состава. Если растворителем является вода, их называют ***гидратами.*** Сольваты (гидраты) образуются за счет ион-дипольного, донорно-акцепторного взаимодействий, образования водородных связей и т.д. Например, при растворении NaCl в воде между ионами Na^+, Cl^-и молекулами растворителя возникает ион-дипольное взаимодействие. Образование гидратов аммиака при его растворении в воде происходит за счет образования водородных связей.

Гидратная вода иногда настолько прочно связывается с растворенным веществом, что выделяется вместе с ним из раствора. Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются *кристаллогидратами*, а вода, входящая в состав таких кристаллов, называется *кристаллизационной*. Примерами кристаллогидратов является медный купорос $CuSO4 \cdot 5H_2O$, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Тепловые эффекты при растворении

В результате изменения структуры веществ при переходе их из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывают, в частности, тепловые эффекты растворения. При растворении происходят два процесса: разрушение структуры растворяемого вещества и взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Взаимодействие растворенного вещества с растворителем называется сольватацией. На разрушение структуры растворяемого вещества затрачивается энергия, а взаимодействие частиц растворенного вещества с частицами растворителя (сольватация) – процесс экзотермический (идет с выделением теплоты). Таким образом, процесс растворения может быть экзотермическим или эндотермическим, в зависимости от соотношения этих тепловых эффектов. Например, при растворении серной кислоты наблюдается

сильное разогревание раствора, т.е. выделение теплоты, а при растворении нитрата калия – сильное охлаждение раствора (эндотермический процесс).

Растворимость и ее зависимость от природы веществ

Растворимость - наиболее изученное свойство растворов. Растворимость веществ в различных растворителях колеблется в широких пределах. В табл. 1 приведена растворимость некоторых веществ в воде, а в табл. 2 – растворимость йодида калия в различных растворителях.

Таблица 1. Растворимость некоторых веществ в воде при 20°С

Вещество	Растворимость, г на 100 г H_2O	Вещество	Растворимость, г на 100 г H_2O
NH_4NO_3	177	H_3BO_3	6
NaCl	36	$CaCO_3$	0,0006
$NaHCO_3$	10	AgI	0,0000002

Таблица 2. Растворимость иодида калия в различных растворителях при 20°С

Растворитель	Растворимость, % (масс.)	Растворитель	Растворимость, % (масс.)
Аммиак (жидк.)	64	Ацетон	1,3
Вода	59	Бутанол	0,2
Метанол	15	Нитробензол	0,0002

Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от внешних условий (температуры, давления). В используемых в настоящее время справочных таблицах предлагается подразделять вещества на хорошо растворимые, малорастворимые и нерастворимые. Такое деление не совсем правильно, поскольку абсолютно нерастворимых веществ нет. Даже серебро и золото растворимы в воде, однако их растворимость крайне незначительна.

Растворимость твердых веществ в жидкостях зависит от типа связи в их кристаллических решетках. Например, вещества с атомными кристаллическими решетками (углерод, алмаз и др.) мало растворимы в воде. Вещества с ионной кристаллической решеткой, как правило, хорошо растворимы в воде.

Правило, установленное из многовекового опыта исследования растворимости гласит: “подобное хорошо растворяется в подобном”. Вещества с ионным

или полярным типом связи хорошо растворяются в полярных растворителях. Например, соли, кислоты, спирты хорошо растворимы в воде. В то же время неполярные вещества, как правило, хорошо растворяются в неполярных растворителях.

Для неорганических солей характерна различная растворимость в воде.

Так, большинство солей щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Хорошо растворимы нитраты, нитриты и галогениды (кроме галогенидов серебра, ртути, свинца и таллия) и сульфаты (кроме сульфатов щелочноземельных металлов, серебра и свинца). Для переходных металлов характерна небольшая растворимость их сульфидов, фосфатов, карбонатов и некоторых других солей.

Растворимость газов в жидкостях также зависит от их природы. Например, в 100 объемах воды при 20^{o}C растворяется 2 объема водорода, 3 объема кислорода. В тех же условиях в 1 объеме H_2O растворяется 700 объемов аммиака. Такую большую растворимость NH_3 можно объяснить его химическим взаимодействием с водой.

Влияние температуры на растворимость газов, твердых веществ и жидкостей

При растворении газов в воде вследствие гидратации молекул растворяемого газа выделяется теплота. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов понижается.

Температура различным образом влияет на растворимость твердых веществ в воде. В большинстве случаев растворимость твердых веществ возрастает с повышением температуры. Например, растворимость нитрата натрия $NaNO_3$ и нитрата калия KNO_3 при нагревании увеличивается (процесс растворения протекает с поглощением теплоты). Растворимость NaCl при увеличении температуры возрастает незначительно, что связано с почти нулевым тепловым эффектом растворения поваренной соли. Растворимость гашеной извести в воде с повышением температуры уменьшается, поскольку энтальпия гидратации преоб-

ладает над величиной ΔH разрушения кристаллической решетки этого соединения, т.е. процесс растворения $Ca(OH)_2$ экзотермичен.

В большинстве случаев взаимная растворимость жидкостей также возрастает с повышением температуры.

Влияние давления на растворимость газов, твердых веществ и жидкостей

На растворимость твердых и жидких веществ в жидкостях давление практически не оказывает влияния, так как изменение объема при растворении невелико. При растворении газообразных веществ в жидкости происходит уменьшение объема системы, поэтому повышение давления приводит к увеличению растворимости газов. В общем виде зависимость растворимости газов от давления подчиняется *закону У. Генри* (Англия, 1803 г.): растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

Закон Генри справедлив лишь при небольших давлениях для газов, растворимость которых сравнительно невелика и при условии отсутствия химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем.

Влияние посторонних веществ на растворимость

В присутствии в воде других веществ (солей, кислот и щелочей) растворимость газов уменьшается. Растворимость газообразного хлора в насыщенном водном растворе поваренной соли в 10 раз меньше, чем в чистой воде.

Эффект понижения растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*.

Концентрация растворов

Существуют различные способы численного выражения состава растворов: массовая доля растворенного вещества, молярность, титр и др.

Массовая доля - это отношение массы растворенного вещества m к массе всего раствора. Для бинарного раствора, состоящего из растворенного вещества и растворителя: $\omega = m/M$,

где ω – массовая доля растворенного вещества, m - масса растворенного вещества, M – масса растворителя. Массовую долю выражают в долях от единицы или в процентах. *Например, ω = 0,5 или ω = 50%.*

Следует помнить, что только масса является аддитивной функцией (масса целого равна сумме масс составляющих). Объем раствора не подчиняется этому правилу.

Молярная концентрация или молярность – это количество растворенного вещества в 1 литре раствора: **C = n/V,**

где C – молярная концентрация растворенного вещества X, моль/л; n – количество растворенного вещества, моль; V – объем раствора, л.

Молярная концентрация обозначается числом и буквой "M", например: 3M KOH. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль вещества, то он называется децимолярным, 0,01 моль - сантимолярным, 0,001 моль – миллимолярным.

Титр – это число граммов растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора, т.е. **T = m р.в./V р-ра,**

где T - титр растворенного вещества, г/мл; m р.в. – масса растворенного вещества, г; V- объем раствора, мл.

Мольная доля растворенного вещества - безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества n к общему количеству растворенного вещества n и растворителя n': ***N = n/(n + n'),***

где N – мольная доля растворенного вещества, n – количество растворенного вещества, моль; n' – количество вещества растворителя, моль.

Мольный процент представляет собой соответствующую долю, умноженную на 100%.

Электролитическая диссоциация. Степень диссоциации

Вещества, молекулы которых в растворах или расплавах полностью или частично распадаются на ионы, **называются электролитами.** Растворы и расплавы электролитов проводят электрический ток.

Вещества, молекулы которых в растворах или расплавах на ионы не распадаются и электрический ток не проводят, **называются неэлектролитами.**

К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и почти все соли, к неэлектролитам – многие органические соединения, например, спирты, эфиры, углеводы, и т.д.

В 1887 г. шведский ученый С. Аррениус выдвинул гипотезу электролитической диссоциации, согласно которой при растворении электролитов в воде происходит их распад на положительно и отрицательно заряженные ионы.

Диссоциация – обратимый процесс: параллельно с диссоциацией протекает обратный процесс соединения ионов (ассоциация). Поэтому при написании уравнений реакции диссоциации электролитов в особенности в концентрированных растворах ставят знак обратимости.

Например, диссоциацию хлорида калия в концентрированном растворе следует записывать в виде: $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

Рассмотрим механизм электролитической диссоциации. Легче всего в полярных растворителях диссоциируют вещества с ионным типом связи. При их растворении, например, в воде полярные молекулы H_2O притягиваются своими положительными полюсами к анионам, а отрицательными полюсами – к катионам. В результате связь между ионами ослабевает, и электролит распадается на гидратированные ионы, т.е. ионы, связанные с молекулами воды. Аналогичным образом диссоциируют электролиты, образованные молекулами с ковалентной полярной связью (HCl, HBr, H_2S).

Таким образом, гидратация (сольватация) ионов является основной причиной диссоциации. В настоящее время общепринято считать, что в водном растворе большинство ионов гидратировано.

Например, ион водорода H^+ образует гидрат состава H_3O^+, который называется ионом гидроксония.

Поскольку не установлено точное число молекул воды, связанных с гидратированными ионами, при написании уравнений реакции диссоциации используются символы негидратированных ионов: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

Количественной характеристикой диссоциации электролита на ионы в растворе является степень диссоциации.

Степень диссоциации α - это отношение числа молекул, распавшихся на ионы N’ к общему числу растворенных молекул N: **α= N’ / N**

Степень диссоциации выражают в процентах или в долях единицы. Если α = 0, то диссоциация отсутствует, а если α = 1, то электролит полностью распадается на ионы. Согласно современным представлениям теории растворов электролиты делятся на две группы: ассоциированные (слабые) и неассоциированные (сильные).

Для неассоциированных (сильных) электролитов в разбавленных растворах α = 1 (100%), т.е. в растворах они существуют исключительно в виде гидратированных ионов.

Ассоциированные электролиты можно условно разделить на три группы:

- *слабые электролиты* существуют в растворах в основном в виде недиссоциированных молекул; степень их диссоциации невелика;

- *ионные ассоциаты* образуются в растворах в результате электростатического взаимодействия ионов; как выше уже отмечалось, ассоциация имеет место в концентрированных растворах хорошо диссоциирующих электролитов; примерами ассоциатов являются ионные пары (K^+Cl^-,$CaC1^+$), ионные тройники (K_2Cl^+, KCl_2^-) и ионные квадруполи (K_2Cl_2, KCl_3^{2-}, $K_3Cl_2^+$);

- *ионные и молекулярные комплексы*, (например, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(CN_6)]^{3-}$), которые незначительно диссоциируют в воде.

Характер диссоциации электролита зависит от природы растворенного вещества и растворителя, концентрации раствора, температуры.

К сильным электролитам в водных растворах относятся большинство солей, щелочи, ряд минеральных кислот (HCl, HBr , HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ и др.). К слабым электролитам принадлежат почти все органические кислоты, некоторые неорганические кислоты, например, H_2S, HCN, H_2CO_3, HClO и вода.

Диссоциация сильных и слабых электролитов

Уравнения диссоциации сильных электролитов в разбавленных водных растворах можно представить следующим образом:

$HCl = H^+ + Cl^-$,

$Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^-$,

$K_2Cr_2O_7 = 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$.

Между правой и левой частями уравнения реакции диссоциации сильного электролита можно поставить и знак обратимости, но тогда указывается, что, например: $\alpha \approx 1$

$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$.

Процесс диссоциации ассоциированных электролитов обратим, поэтому в уравнения их диссоциации необходимо обязательно поставить знак обратимости:

$HCN \leftrightarrow H^+ + CN^-$.

$NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$.

Диссоциация ассоциированных многоосновных кислот происходит ступенчато:

$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + HPO_4^-$,

$H_2PO_4 \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$,

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$,

Диссоциация образованных слабыми кислотами кислых солей и основных солей, образованных сильными кислотами в разбавленных растворах происходит следующим образом. Первый этап характеризуется степенью диссоциации, близкой к единице:

$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$,

$Cu(OH)Cl = Cu(OH)^+ + Cl^-$.

Степень диссоциации для второго этапа много меньше единицы:

$HCO_3 \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$,

$Cu(OH)^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + OH^-$.

Очевидно, что с увеличением концентрации раствора степень диссоциации ассоциированного электролита уменьшается.

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия: теоретические основы:

учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 199 с. - (Высшее образование).- ISBN 978-5-534-19352-7. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585652.

2. Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для вузов/ под редакцией С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 464 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-01498-3. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/583099.

3. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Общая химия: учебник / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 426 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19149-3. - Текст: электронный. URL:https:urait.ru/bcode/583253.

4. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/ Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель; под редакцией Э. Т. Оганесяна. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 558 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-16033-8. - Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/560228.