

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
“САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МОРСКОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ”

Кафедра химии

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК МОДЕЛИ
КОРРОЗИОННЫХ СРЕД

Методические указания к лабораторным работам

В методических указаниях рассмотрены главные характеристики растворов как моделей коррозионных сред для объектов морской техники: состав, растворимость солей и газов, концентрации, электропроводность, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление. Даны описания лабораторных работ и рекомендации по решению типовых задач. Приведены вопросы для самоконтроля изученного материала. В приложениях рассмотрены задачи повышенной сложности и качественный анализ водных растворов неорганических веществ.

Методические указания предназначены для студентов 1 курса Санкт-петербургского государственного морского технического университета.

ДАНИЛОВСКАЯ

Лора Петровна

ГРИГОРЬЕВА

Анна Игоревна

БОГДАНОВА

Светлана Ефимовна

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК МОДЕЛИ КОРРОЗИОННЫХ СРЕД

Методические указания к лабораторным работам

1. Общие положения теории растворов

Растворами называются термодинамически устойчивые гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух или более компонентов. **Компонентами растворов** являются растворитель и растворенные вещества. Растворителем является тот компонент, агрегатное состояние которого сохраняется при образовании раствора, либо тот компонент, которого в растворе больше.

Находящиеся в растворе частицы растворенного вещества могут иметь разный размер. **В зависимости от размера растворенных частиц** растворы делятся на истинные растворы и дисперсные гетерогенные (неоднородные) системы.

В истинных растворах растворенные вещества в виде отдельных молекул или ионов равномерно распределены по всему объему системы среди частиц растворителя. Размеры обычных молекул и ионов не превышают 1 нм (10^{-9} м), поэтому истинные растворы являются гомогенными на молекулярном уровне. Истинные растворы, образуясь при простом соприкосновении компонентов, устойчивы во времени, т.е. они не разделяются самопроизвольно на исходные компоненты.

В дисперсных гетерогенных системах растворенные частицы гораздо крупнее молекул. Такие системы состоят из сплошной непрерывной фазы растворителя – **дисперсионной среды** и находящихся в этой среде раздробленных частиц растворенного вещества – **дисперсной фазы**. **В коллоидных растворах** растворенные частицы могут иметь размеры в интервале 1-100 нм. Системы, включающие раздробленные частицы с диаметром более 100 нм, относятся к **тонко и грубодисперсным гетерогенным системам**. Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость дисперсионной среды и дисперсной фазы. Дисперсные гетерогенные системы термодинамически неустойчивы, в них самопроизвольно происходят процессы, приводящие к укрупнению частиц растворенного вещества. Поэтому с течением времени такие системы разделяются на исходные компоненты (расслаиваются, рассеиваются, высыхают).

Существуют газовые, жидкие и твердые растворы. Примером **газового** раствора является сжатый воздух – смесь газов O_2 , N_2 ,

СО₂ и др. **Жидкие** истинные растворы получаются при растворении в жидком растворителе, например воде, газов (СО₂), жидких (С₂Н₅ОН) или твердых веществ (NaCl). Примерами **твердых** растворов являются раствор газообразного водорода в твердой платине, амальгамы (раствор жидкой ртути в твердых металлах), однородные сплавы металлов. Наиболее распространены жидкие растворы, в которых растворителями являются вода, спирт, бензин, масло.

Подобно истинным растворам, коллоидные растворы, тонко и грубодисперсные гетерогенные системы могут находиться в различных агрегатных состояниях. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию представлена в приложении 1.

Современная теория рассматривает **процесс растворения** как совокупность физико-химических процессов, включающих:

- разрушение межмолекулярных связей между ионами, атомами или молекулами в растворяющемся веществе, что связано с затратой энергии ($\Delta H_1 > 0$);

- взаимодействие молекул или ионов растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием непрочных соединений переменного состава (гидратов, сольватов), что сопровождается выделением энергии ($\Delta H_2 < 0$).

Общий энергетический эффект растворения зависит от соотношения выделяемой и поглощаемой энергии:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Растворение большинства солей в воде протекает **эндотермически**, $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, тепло поглощается из окружающей среды и раствор охлаждается. Растворение газов, щелочей и кислот в воде представляет **экзотермический** процесс - $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, тепло выделяется и температура раствора повышается.

Тепловой эффект растворения определяется для 1 моля растворенного вещества и называется молярной теплотой растворения.

2. Способы выражения концентрации растворов

В данной массе растворителя можно растворить разную массу растворяемого вещества. Важной характеристикой раствора явля-

ется **концентрация** – содержание растворенного вещества в единице объема или массы раствора.

Введем обозначения:

$m(p.в.)$ - масса растворенного вещества;

$m(p - p)$ - масса раствора;

$m(p - ль)$ - масса растворителя;

V - объем раствора;

$M(p.в.)$ - молярная масса растворенного вещества.

Массовая доля (ее иногда называют процентной концентрацией) растворенного вещества (ω) - это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в 100 г раствора. Единица измерения – проценты (%). Массовую долю растворенного вещества рассчитывают по формуле:

$$\omega(p.в.) = \frac{m(p.в.)}{m(p - p)} 100, \quad (1)$$

где $m(p.в.)$, $m(p - p)$ имеют одинаковые единицы измерения.

Молярная концентрация (молярность) C - это число моль растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Единица измерения – моль/л. Молярную концентрацию рассчитывают по формуле:

$$C(p.в.) = \frac{m(p.в.)}{M(p.в.)V}, \quad (2)$$

где $m(p.в.)$ измеряется в граммах, V - в литрах.

Моляльная концентрация (моляльность) C_m - это число моль растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя. Единица измерения – моль/кг. Моляльную концентрацию рассчитывают по формуле:

$$C_m(p.в.) = \frac{m(p.в.)}{M(p.в.)m(p - ль)} 1000, \quad (3)$$

где $m(p.в.)$ и $m(p - ль)$ измеряются в граммах.

Молярная и моляльная концентрации указывают на число частиц растворенного вещества в растворе, т.к. 1 моль любого вещества содержит число структурных единиц, равное числу Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$.

На практике пользуются и другими способами выражения концентрации растворов (Приложение 2).

Если концентрация раствора неизвестна, ее можно определить методом титрования (Приложение 3).

При проведении химических реакций широко используют растворы, а не чистые вещества. Расчеты по уравнениям химических реакций, протекающих с участием растворов, представлены в приложении 4.

3. Растворимость веществ

Растворимость – это способность газов, жидкостей, твердых веществ переходить в раствор. Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя.

Растворимость может быть неограниченной и ограниченной. **Неограниченная взаимная растворимость** встречается только в таких системах, в которых растворитель и растворяемое вещество находятся в одинаковых фазах, например вода и этиловый спирт. Эти жидкости образуют раствор при смешивании в любых соотношениях. Если растворитель и растворяемое вещество находятся в разных фазах, то **растворимость ограничена** некоторым пределом.

Раствор, содержащий максимальное количество растворяемого вещества, которое может раствориться в данном количестве растворителя при данной температуре, называется **насыщенным**. Насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с растворяемым веществом. Например, при растворении твердого вещества скорости процесса растворения и кристаллизации одинаковы.

Концентрацию насыщенного раствора характеризует **коэффициент растворимости** – масса вещества в граммах, образующего насыщенный раствор в 100 г растворителя при данной температуре.

Коэффициент растворимости различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют хорошо растворимым; если растворяется менее 1 г – малорастворимым, менее 0,01 г – нерастворимым. В таблице растворимости вещества обозначают соответственно Р, МР, НР.

По количеству растворенного вещества растворы делятся на концентрированные и разбавленные. Концентрированные растворы содержат большое количество растворенного вещества. Разбавленные растворы содержат значительно больше растворителя по сравнению с растворенным веществом.

Некоторые вещества способны образовывать **пересыщенные растворы** – метастабильные гомогенные системы, в которых концентрация растворенного вещества больше, чем в насыщенном при данной температуре растворе.

4. Факторы, влияющие на растворимость веществ в жидкостях

Зависимость коэффициента растворимости от температуры изображают в виде кривых растворимости (Приложение 5). С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается (кривые 1-3). Для таких веществ процесс растворения является эндотермическим. Изменение растворимости при этом происходит неравномерно и у каждого вещества по-своему. Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости (кривые 1, 2) показывают, что с повышением температуры растворимость этих солей резко увеличивается. Растворимость поваренной соли (кривая 3) лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, о чем свидетельствует почти горизонтальная кривая ее растворимости.

Растворимость очень немногих твердых веществ с повышением температуры уменьшается (кривая 4). Для этих веществ процесс растворения сопровождается выделением тепла.

При растворении твердых веществ и жидкостей в воде объем системы обычно изменяется незначительно, поэтому растворимость этих веществ практически не зависит от давления.

Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс. Поэтому **растворимость газов с повышением температуры уменьшается** (Приложение б). Если оставить в теплом помещении стакан с холодной водой, то стенки его изнутри покрываются пузырьками газа – это воздух, растворенный в воде, выделяется из нее вследствие нагревания. Кипячением можно удалить из воды почти весь растворенный воздух.

Кроме температуры, на растворимость газов большое влияние оказывает давление, под которым находится газ. В общем виде зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри: при постоянной температуре **растворимость газов в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью**. Эта закономерность объясняет причины кессонной болезни. Болезнь возникает, если водолаз очень быстро поднимается с большой глубины, где высокое давление сжатого воздуха обуславливает его высокую растворимость. На поверхности воды давление намного меньше, поэтому растворимость газов уменьшается. В крови быстро выделяется множество пузырьков воздуха, болезненно влияющих на нервные импульсы.

Установлено, что, если в воде растворено какое-либо вещество, то в этом растворе газы растворяются обычно хуже, чем в чистой воде. Это объясняется тем, что растворенные вещества связывают часть молекул растворителя и на растворение газа остается меньшее количество несвязанного растворителя. **С повышением концентрации раствора растворимость газов в нем уменьшается**. Рассмотренная закономерность позволяет понять, почему концентрация растворенного из воздуха кислорода в соленой морской воде ниже, чем его концентрация в пресных (озерных, речных) водах. Этот факт играет большую роль в процессах коррозии металлов, а также в жизни обитателей водоемов.

5. Электрическая проводимость растворов

Электролиты – это вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток.

Неэлектролиты – это вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Большинство растворов органических

веществ является неэлектролитами, например, растворы этилового спирта, сахара, этиленгликоля.

Неэлектролиты в растворах находятся в виде молекул. Молекулы являются незаряженными частицами. Поэтому **растворы неэлектролитов не проводят электрический ток.**

Электролиты в растворах и расплавах диссоциируют (распадаются) на ионы. Ионы – это заряженные частицы. Катионы имеют положительный заряд (K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}), анионы – отрицательный заряд (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Ионы, существующие в растворах и расплавах электролитов, обеспечивают их электропроводность.

Диссоциация электролита на ионы происходит под действием полярных молекул воды. Диссоциация происходит по самой полярной связи.

Кислоты при диссоциации образуют катион водорода и кислотный осадок:



Основания при диссоциации образуют катион металла и гидроксильные группы:



Соли диссоциируют на катион металла и кислотный остаток:



Способность вещества к диссоциации характеризует **степень диссоциации** – отношение числа распавшихся молекул к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{n_i}{n}, \quad (4)$$

где n_i - число молекул растворенного вещества, распавшихся на ионы;

n - общее число молекул растворенного вещества.

Например, пусть в воде растворено 100 молекул HCl , диссоциации подверглось 80 молекул. Степень диссоциации HCl равна:

$$\alpha = \frac{80}{100} = 0,8.$$

Если диссоциирует большая часть или все молекулы электролита, **электролит является сильным**. Если диссоциирует небольшая часть молекул электролита, **электролит является сла-**

бым. К сильным относят электролиты, для которых $1 > \alpha > 0,3$, а к слабым - $\alpha < 0,03$.

Степень диссоциации увеличивается при повышении температуры и уменьшается при увеличении концентрации раствора.

Диссоциация приводит к тому, что общее число частиц в растворе электролита больше числа растворенных молекул. Для учета этого вводят **изотонический коэффициент** (i) – отношение числа частиц в растворе к числу исходных частиц.

Пусть степень диссоциации α равна единице, т.е. диссоциируют все молекулы электролита. Вычислим изотонические коэффициенты некоторых электролитов.

$i(\text{NaCl})=2$ т.к. при диссоциации одной молекулы NaCl образуется две частицы:



$i(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)=3$, т.к. при диссоциации одной молекулы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ образуется три частицы:



Свойства растворов как коррозионных сред зависят от силы электролитов, образующих раствор.

Сильными электролитами являются:

1. Сильные неорганические кислоты: HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 .

2. Сильные основания (щелочи) - гидроксиды металлов, стоящих в ряду напряжений до магния, например KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.

3. Растворимые соли.

Слабыми электролитами являются:

1. Слабые кислоты (кислоты, которые не относятся к сильным).

2. Слабые основания (основания, которые не относятся к сильным).

3 Вода.

В растворе слабого электролита находятся и молекулы, и ионы, т.е. диссоциация является обратимой реакцией:



6. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Химически чистая вода является очень слабым электролитом, т.к. весьма незначительная часть ее молекул диссоциирована на ионы:



При постоянной температуре произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и разбавленных водных растворах остается постоянным. Это произведение называют **ионным произведением воды** и при 25°C оно равно 10^{-14} :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad (5)$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ - молярные концентрации ионов H^+ и OH^- соответственно.

Это важная постоянная, которая позволяет по значению $[\text{H}^+]$ найти $[\text{OH}^-]$ и наоборот.

Концентрация ионов H^+ в воде и разбавленных водных растворах очень мала. Поэтому для удобства расчетов используют **водородный показатель рН**, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad (6)$$

Следовательно

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad (7)$$

Значение водородного показателя и характер среды представлены в таблице 1.

Таблица 1. Водородный показатель и характер среды.

Значение рН	Характер среды	Соотношение ионов
$1 < \text{pH} < 7$	кислая	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-],$ $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л
$\text{pH} = 7$	нейтральная (химически чистая вода)	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л
$7 < \text{pH} < 14$	щелочная	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-],$ $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л

Для определения характера среды применяют индикаторы – вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации катиона водорода. Окраска некоторых индикаторов представлена в таблице 2.

Таблица 2. Окраска некоторых индикаторов

Индикатор	Окраска в кислой среде	Окраска в щелочной среде
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая
Метилоранж	Красная	Желтая
Универсальный	Красная	Синяя

С помощью универсального индикатора можно приблизительно (с точностью до единицы) оценить величину рН раствора. Точное значение рН (до 0,01 единицы) измеряют с помощью прибора рН-метра.

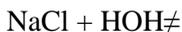
В организме человека рН крови составляет примерно 7,4, желудочный сок имеет рН = 1-2, рН морской воды находится в интервале 7,6 – 8,4, растворов моющих средств – в интервале 12-14, котловая вода рН = 10.

7. Гидролиз солей

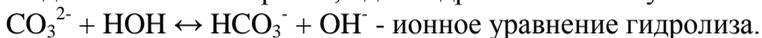
Гидролиз – это взаимодействие соли с водой, которое приводит к образованию слабого электролита и изменению характера среды. Соли являются продуктами взаимодействия кислот и оснований между собой. Соли – сильные электролиты, в водных растворах они полностью диссоциированы. Если один из ионов соли способен реагировать с водой с образованием слабого электролита, то в растворе появляется избыток свободных катионов водорода H^+ или гидроксильных групп OH^- , изменяется характер среды (рН \neq 7), происходит гидролиз. **Взаимодействуют с водой с образованием слабого электролита катионы слабых оснований и анионы слабых кислот.**

По отношению к гидролизу соли делятся на четыре группы в зависимости силы основания и кислоты, образующих соль.

1. **Соли сильного основания и сильной кислоты** гидролизу не подвергаются (оба иона образуют с водой сильные электролиты). Растворы таких солей нейтральны (рН=7):

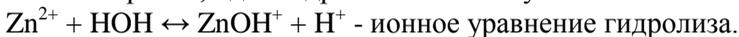


2. Соли сильного основания и слабой кислоты создают в растворе щелочную среду ($\text{pH} > 7$). Анион слабой кислоты образует с водой слабый электролит, идет гидролиз по аниону:



$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ – молекулярное уравнение гидролиза;

3. Соли сильной кислоты и слабого основания создают в растворе кислую среду ($\text{pH} < 7$). Катион металла образует с водой слабый электролит, идет гидролиз по катиону:



$\text{ZnCl}_2 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{ZnOHCl} + \text{HCl}$ – молекулярное уравнение гидролиза;

4. Соли слабой кислоты и слабого основания сильно гидролизуются. Характер среды близок к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$) и зависит от соотношения силы кислоты и основания, образующих данную соль.

Соли очень слабых (амфотерных) оснований и очень слабых кислот подвергаются полному гидролизу, т.е. разлагаются на основание и кислоту:



Таким образом, если кислота и основание, образующие соль, отличаются по силе, раствор соли имеет ту же среду, что и сильный электролит.

Для определения характера среды в растворе соли удобно пользоваться таблицей 3.

Таблица 3. Характер среды в растворах солей.

Основание	Кислота	pH раствора соли
сильное	сильная	pH=7 (нейтральная среда)
сильное	слабая	pH>7 (щелочная среда)
слабое	сильная	pH<7 (кислая среда)
слабое	слабая	pH≈7 (близкая к нейтральной среде)

Гидролиз – обратимый процесс. Гидролиз усиливается (равновесие сдвигается вправо), при повышении температуры и уменьшении концентрации соли, т.е. при разбавлении раствора.

8. Коллигативные (общие) свойства растворов

При образовании раствора изменяются не только свойства растворенного вещества, но и растворителя. Изменение цвета и объема раствора зависят от природы растворенного вещества, а **изменение температур кипения и замерзания раствора, его осмотическое давление зависят только от природы растворителя и концентрации растворенного вещества.** Такие свойства растворов называются коллигативными.

Для разбавленных растворов неэлектролитов справедлив закон Рауля: **повышение температуры кипения раствора и понижение температуры замерзания раствора прямо пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества.**

$$\Delta t_{\text{кин}} = EC_m, \quad (8)$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = KC_m, \quad (9)$$

где $\Delta t_{\text{кин}} = t_{\text{кин}}^{p-p} - t_{\text{кин}}^{p-lb}$ (повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем);

$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}^{p-lb} - t_{\text{зам}}^{p-p}$ (понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем);

E - эбуллиоскопическая постоянная растворителя;

K - криоскопическая постоянная растворителя;

C_m - моляльная концентрация, моль/кг.

Эбуллиоскопическая постоянная показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора, концентрация которого 1 моль/кг, по сравнению с чистым растворителем. Криоскопическая постоянная показывает, на сколько градусов понижается температура замерзания раствора, концентрация которого 1 моль/кг, по сравнению с чистым растворителем.

Для воды $E=0,52$, $K=1,86$. Водные растворы кипят при температуре больше 100°C , а замерзают при температуре меньше 0°C .

Изменение температуры замерзания растворов находит практическое применение для приготовления антифризов – растворов с пониженной температурой замерзания. Наибольшее распро-

странение имеют антифризы на основе этиленгликоля – двух-атомного спирта $C_2H_4(OH)_2$. Этиленгликоль – ядовитая жидкость без цвета и запаха, смешивается с водой в любых соотношениях, образуя раствор неэлектролита. Зависимость температуры замерзания антифриза от его состава представлена в таблице 4.

Таблица 4. Зависимость температуры замерзания антифриза от его состава.

Концентрация $C_2H_4(OH)_2$, объемные проценты	20	50	70
Концентрация H_2O , объемные проценты	80	50	30
$t_{зам}, ^\circ C$	-8	-34	-68

Осмоз – это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, отверстия которой обладают более высокой проницаемостью для чистого растворителя. При осмосе растворитель переходит из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Давление, которое нужно приложить к раствору для прекращения осмоса из чистого растворителя в раствор, называется осмотическим давлением. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов описывает закон Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = RTC, \quad (10)$$

где $P_{осм}$ - осмотическое давление раствора, кПа;

R - универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль К);

T - температура раствора, измеренная в К;

C - молярная концентрация, моль/л.

Таким образом, чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше его осмотическое давление.

Если к раствору приложить давление, большее осмотическое, направление движения растворителя через отверстия мембраны изменится, и он выйдет из раствора. Это – обратный осмос, который позволяет получать пресную воду из морской воды.

Явление осмоса играет очень важную роль в живой природе. Оболочки клеток представляют собой мембраны, легко прони-

цаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных во внутриклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое поддерживает оболочки клеток в напряженном состоянии. Вот почему травянистые стебли, листья, лепестки цветов обладают упругостью. Если срезать растение, то вследствие испарения воды объем внутриклеточной жидкости уменьшается, растение вянет. Но если начавшее вянуть растение поставить в воду, начнется осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид. Осмос является также одной из причин, обуславливающих поднятие воды по стеблю растения.

Коллигативные свойства растворов электролитов не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа, так как диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации. Число частиц в растворе электролита учитывают, вводя изотонический коэффициент (i). Таким образом, для растворов электролитов законы, описывающие коллигативные свойства, имеют вид:

$$\Delta t_{зам} = iKC_m, \quad (11)$$

$$\Delta t_{кип} = iEC_m, \quad (12)$$

$$p_{осм} = iRTC \quad (13)$$

Коллигативные свойства растворов неэлектролитов используют для экспериментального определения молярной массы растворенного вещества (Приложение 7).

9. Экспериментальная часть.

Опыт 1. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия.

В пробирку налить 2 мл воды, добавить небольшую порцию хлорида натрия и перемешать. Наблюдается полное растворение соли, т.е. образуется ненасыщенный раствор.

В эту же пробирку добавить вторую порцию соли, перемешать. Отметить, что часть соли не растворилась, а осталась в осадке. Поэтому раствор над осадком является насыщенным.

Опыт 2. Тепловые эффекты при растворении.

Одну треть пробирки заполнить твердым роданидом аммония (NH_4CNS) и добавить столько же воды. Наблюдается сильное охлаждение раствора.

Одну четверть пробирки заполнить твердой щелочью (NaOH) и добавить воду. Наблюдается сильное разогревание раствора.

Какой из этих процессов экзотермический, какой – эндотермический? Почему? Как изменится растворимость соли и щелочи при повышении температуры?

Опыт 3. Изменение окрашивания при растворении.

В пробирку поместить немного кристаллогидрата хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Нагреть пробирку на спиртовке до изменения окраски соли. После охлаждения пробирки добавить в нее немного воды. Как изменилась окраска при образовании раствора? Чем объясняется это явление?

Опыт 4. Сравнение температуры плавления чистого льда и льда с солью.

В стаканчик поместить немного измельченного льда, погрузить в него термометр. Определить температуру плавления.

В другой стаканчик поместить немного смеси измельченного льда и соли, погрузить в него термометр. Определить температуру плавления.

Сравнить температуры плавления чистого льда и смеси льда с солью. Сделать вывод о влиянии примесей на температуру плавления льда.

Опыт 5. Наблюдение осмоса.

Пластинку фрукта или овоща немного посолить. Объяснить появление жидкости на поверхности пластинки. Что произойдет, если соль заменить на сахар?

Как изменится объем исходной пластинки, если ее погрузить на некоторое время в дистиллированную воду?

Опыт 6. Сравнительная характеристика электропроводности растворов.

Для наблюдения за электропроводностью растворов применяется установка, состоящая из двух графитовых электродов, которые погружают в исследуемый раствор. В электрической цепи находится лампочка, которая загорается в случае, если исследуемый раствор проводит электрический ток. Т.е. свечение лампочки указывает на то, что растворенное в воде вещество является электролитом. Результаты наблюдений представить в виде таблицы:

Исследуемая жидкость	Наблюдаемые явления	Вывод
Дистиллированная вода		
Дистиллированная вода + сахар		
Дистиллированная вода + NaCl		
Раствор пропанола		
Раствор HCl		
Раствор NaOH		
Морская вода		

Написать уравнения диссоциации электролитов.

Опыт 7. Гидролиз солей разного типа.

В три пробирки налить по 2 мл дистиллированной воды, в каждую пробирку опустить кусочек индикаторной бумаги. В первую пробирку добавить немного твердого хлорида натрия, во вторую пробирку – немного твердого карбоната натрия, в третью пробирку – немного сульфата алюминия. Пользуясь шкалой, указанной на упаковке универсального индикатора, определить примерное значение рН каждого раствора. Результаты опыта представить в виде таблицы:

Соль	Окраска индикатора	рН раствора	Реакция среды
NaCl			
Na ₂ CO ₃			
Al ₂ (SO ₄) ₃			

Написать уравнения гидролиза солей.

Опыт 8 . Полный гидролиз солей.

Налить в пробирку 1 мл раствора сульфата алюминия и 1 мл карбоната натрия. Наблюдать выделение пузырьков углекислого газа. Написать уравнение полного гидролиза карбоната алюминия.

Опыт 9. Гидролиз солей. Определение реакции среды растворов солей.

Получить три раствора солей неизвестного состава. Налить в пробирку 1 мл неизвестного раствора, опустить в раствор бумажную полоску универсального индикатора. Пользуясь шкалой, указанной на упаковке универсального индикатора, определить примерное значение рН раствора. Аналогично определить примерное значение рН всех выданных растворов. Результаты опыта представить в виде таблицы:

Номер раствора	Окраска индикатора	рН раствора	Реакция среды	Состав раствора

Написать уравнения гидролиза солей.

Опыт 10. Устойчивость грубодисперсных систем.

1. Приготовление суспензии глины в воде.

Поместить в пробирку немного глины, добавить 2 мл воды. Тщательно перемешать содержимое пробирки. Отметить образование непрозрачной смеси а также ее неустойчивость – довольно быстро глина оседает на дно пробирки.

2. Приготовление эмульсии алкана в воде.

Поместить в пробирку 1 мл гексана и 1 мл воды. Тщательно перемешать содержимое пробирки. Образовался непрозрачный раствор – эмульсия гексана в воде, которая постепенно расслаивается.

10. Примеры решения типовых задач.

Задача 1.

Вычислить массовую долю сахара в растворе, состоящем из 20 г сахара, 200 г воды.

Дано:

$$m(\text{сах}) = 20\text{г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200\text{г}$$

$$\omega(\text{сах}) - ?$$

Решение:

Массовая доля сахара рассчитывается по формуле:

$$\omega(\text{сах}) = \frac{m(\text{сах})}{m(p-p)} 100 = \frac{m(\text{сах})}{m(\text{сах}) + m(\text{H}_2\text{O})} 100$$

$$\omega(\text{сах}) = \frac{20}{220} 100 = 9\%$$

Задача 2.

Какая масса CuSO_4 требуется для приготовления 500 мл раствора, молярная концентрация которого 0,1 моль/л?

Дано:

$$V = 500\text{мл} = 0,5\text{л}$$

$$C = 0,1\text{моль} / \text{л}$$

$$M(\text{CuSO}_4) = 160\text{г} / \text{моль}$$

$$m(\text{CuSO}_4) - ?$$

Решение:

Молярная концентрация растворенного вещества рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)V}$$

Тогда:

$$m(\text{CuSO}_4) = M(\text{CuSO}_4)VC = 160 \cdot 0,5 \cdot 0,1 = 8\text{г}$$

Задача 3.

К 300 г воды при температуре 20°C добавили 210 г нитрата калия. Определить массу выпавшего осадка. До какой температуры надо нагреть раствор, чтоб осадок растворился?

Решение:

Используя приложение 5, по кривой 1 находим растворимость нитрата калия при 20°C в 100 г воды: $P_1 = 34\text{г}$.

Масса нитрата калия, которая может раствориться в 300 г воды, равна: $m_1(\text{KNO}_3) = 34 \cdot 3 = 102\text{г}$.

Масса осадка равна: $m_{\text{осадка}} = 210 - 102 = 108\text{г}$.

При нагревании раствора с осадком до некоторой температуры t_2 осадок растворится. В 300 г воды растворится 210 г нитрата

калия. В 100 г воды растворится: $P_2 = \frac{210}{3} = 70\text{г}$.

По графику находим $t_2 = 43^{\circ}\text{C}$.

Задача 4.

Растворимость кислорода в речной воде 8 мг/л. Соленость воды составляет 200 мг/л. Как изменится содержание кислорода в воде: 1) при повышении температуры наружного воздуха; 2) при уменьшении атмосферного давления; 3) при увеличении солености воды до 50 мг/л?

Решение:

1. Растворение газов в воде является экзотермическим процессом, поэтому с повышением температуры растворимость кислорода понижается (приложение б).

2. По закону Генри при постоянной температуре растворимость газов в воде прямо пропорциональна давлению над жидкостью. Следовательно, при уменьшении атмосферного давления растворимость кислорода в речной воде уменьшается.

3. Если в воде растворены какие-либо вещества (особенно электролиты), растворимость газов уменьшается по сравнению с растворимостью в чистой воде. Следовательно, при увеличении солености воды растворимость кислорода в ней уменьшается.

Задача 5.

Какую массу сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) надо растворить в 500 г воды, чтобы температура кипения полученного раствора составляла $105,2^{\circ}\text{C}$? Определить температуру замерзания полученного раствора.

Дано:

$$m(H_2O) = 500\text{г}$$

$$t_{\text{кип}}^{p-p} = 105,2^0\text{C}$$

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342\text{г} / \text{моль}$$

$$E = 0,52$$

$$K = 1,86$$

$$m(C_{12}H_{22}O_{11}) - ?$$

$$t_{\text{кип}} - ?$$

Решение:

Находим повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}}^{p-p} - t_{\text{кип}}^{p-лб} = 105,2 - 100 = 5,2^0\text{C}$$

Закон Рауля для растворов неэлектролитов имеет вид:

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_m$$

Тогда:

$$C_m = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{E} = \frac{5,2}{0,52} = 10 \text{ моль} / \text{кг} .$$

Моляльную концентрацию растворенного вещества рассчитывают по формуле:

$$C_m = \frac{m(C_{12}H_{22}O_{11})}{M(C_{12}H_{22}O_{11})m(H_2O)} 1000 .$$

Тогда:

$$m(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{M(C_{12}H_{22}O_{11})m(H_2O)C_m}{1000}$$

$$m(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{342 \cdot 500 \cdot 10}{1000} = 170\text{г} .$$

По закону Рауля понижение температуры замерзания раствора равно:

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}^{p-лб} - t_{\text{зам}}^{p-p} = KC_m = 1,86 \cdot 10 = 18,6^0 .$$

Находим температуру замерзания раствора:

$$t_{\text{зам}}^{p-p} = t_{\text{зам}}^{p-лб} - \Delta t_{\text{зам}} = 0 - 18 = -18,6^0\text{C} .$$

Задача 6.

Растворы KCl и $Ca(NO_3)_2$ имеют одинаковую концентрацию 1 моль/кг. Какой из этих растворов будет иметь более низкую температуру замерзания?

Решение:

По закону Рауля понижение температуры замерзания растворов электролитов рассчитывается по формуле:

$$\Delta t_{зам} = iKC_m$$

Для раствора KCl ($i = 2$):

$$\Delta t_{зам}(KCl) = 2 \cdot 1 \cdot K = 2K$$

Для раствора $Ca(NO_3)_2$ ($i = 3$):

$$\Delta t_{зам}(Ca(NO_3)_2) = 3 \cdot 1 \cdot K = 3K.$$

$$\Delta t_{зам}(KCl) < \Delta t_{зам}Ca(NO_3)_2,$$

следовательно, раствор $Ca(NO_3)_2$ имеет более низкую температуру замерзания.

Задача 7.

Морскую воду среднеокеанского состава имитирует раствор хлорида натрия, массовая доля которого 3,5%. Вычислить осмотическое давление морской воды при стандартных условиях. Плотность раствора хлорида натрия принять равной 1 г/мл.

Дано:

$$\omega(NaCl) = 3,5\%$$

$$T = 25^{\circ}C = 298K \text{ (температура при стандартных условиях)}$$

$$\rho(p-p) = 1g/ml$$

$$M(NaCl) = 58,5g/mol$$

$$p_{осм} - ?$$

Решение:

Вычислим молярную концентрацию раствора хлорида натрия, массовая доля которого 3,5%.

Пусть $m(p-p) = 100g$. Массовая доля хлорида натрия рассчитывается по формуле:

$$\omega(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(p-p)} 100.$$

Тогда:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{\omega(\text{NaCl})m(p-p)}{100} = \frac{3,5 \cdot 100}{100} = 3,5 \text{ г}.$$

Объем раствора равен:

$$V = \frac{m(p-p)}{\rho(p-p)} = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$$

Молярная концентрация раствора:

$$C = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})V} = \frac{3,5}{58,5 \cdot 0,1} = 0,6 \text{ моль / л}.$$

Осмотическое давление раствора сильного электролита ($i(\text{NaCl}) = 2$) рассчитывается по формуле:

$$p_{\text{осм}} = iRTC = 2 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 0,6 = 2972 \text{ кПа} \approx 25 \text{ атм}.$$

Задача 8.

Пленка влаги в промышленной атмосфере имеет $pH = 6$.

Определить концентрацию ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$. Написать уравнения реакций, объясняющих кислый характер пленки влаги, учитывая, что в промышленной атмосфере содержатся газы CO_2 , H_2S , SO_2 .

Решение:

По формуле (6) находим $[H^+]$:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-6} \text{ моль / л}.$$

Из ионного произведения воды находим $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ моль / л}.$$

Кислый характер пленки влаги объясняется тем, что газы CO_2 , H_2S , SO_2 образуют с водой слабые кислоты, например:



Слабая кислота подвергается частичной диссоциации:



11. Вопросы для самоподготовки.

1. Дайте определения: раствор, истинный раствор, насыщенный раствор, коэффициент растворимости.

2. Чем раствор отличается от механической смеси?

3. Чем отличаются истинные растворы от дисперсных систем?

4. Приведите примеры истинного и коллоидного раствора, в котором: а) растворитель и растворенное вещество - жидкости, б) растворитель – жидкость, растворенное вещество – твердое.

5. Какие факторы и как влияют на растворимость в воде твердых веществ, газов?

6. В какой воде (пресной или морской) растворимость кислорода выше? Ответ обоснуйте.

7. В 200 мл раствора содержится 2 г NaOH. Вычислить молярную концентрацию раствора.

8. Какая масса NaOH содержится в 300 г раствора, массовая доля которого 5%?

9. Пользуясь приложением 5 определить, какой из растворов является насыщенным:

1) 50г KNO_3 в 200г воды при $30^{\circ}C$;

2) 120г NH_4Cl в 200г воды при $70^{\circ}C$

3) 110г KNO_3 в 200г воды при $60^{\circ}C$.

10. В 200г воды при температуре $90^{\circ}C$ поместили 50г хлорида натрия. Пользуясь приложением 5 определить, до какой температуры надо охладить раствор, чтоб начал выпадать осадок?

11. Какие вещества называются электролитами? В чем их отличие от неэлектролитов? Что служит количественной характеристикой силы электролитов?

12. Растворы каких из перечисленных веществ являются сильными электролитами, неэлектролитами: $Mg(OH)_2$, H_2SO_4 , $Fe(OH)_3$, NaOH, H_2S , C_2H_5OH , $HMnO_4$, $MgCl_2$, $Al(OH)_3$, H_2CO_3 , HI, $C_6H_{12}O_6$, NaCl, Na_2SO_4 . Составьте уравнения электролитической диссоциации сильных электролитов.

13. Чему равна степень диссоциации электролита, если из 80 молекул диссоциирует 30?

14. Сколько молей ионов образуется при полной диссоциации 1 моля фосфата натрия? Написать уравнение реакции диссоциации.

15. Какие из перечисленных веществ имеют одинаковые значения изотонического коэффициента: NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , Na_2SO_4 , AlCl_3 ?

16. Некоторые глубинные слои Черного моря, содержащие H_2S , характеризуются значениями $\text{pH} = 3 - 6$. Определить интервал изменения концентраций ионов H^+ и OH^- при этом. Какой характер среды имеет морская вода в присутствии сероводорода – щелочной или кислый?

17. Концентрация OH^- в грунтовых водах составляет 10^{-6} моль/л. Рассчитать значение pH грунтовых вод. Какая это среда – нейтральная или щелочная?

18. Какие из приведенных солей дают при растворении в воде щелочную среду, какие – кислую: NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , FeCl_3 , CaCl_2 ?

19. Каким способом можно усилить гидролиз Na_3PO_4 : а) повысить или понизить температуру раствора, б) увеличить или уменьшить концентрацию раствора?

20. Можно ли с помощью фенолфталеина отличить водные растворы силиката натрия и сульфата натрия, хлорида цинка и нитрата цинка?

21. Зимой во время гололеда обледенелую дорогу посыпают хлоридом натрия, при этом лед тает. Объясните происходящий процесс.

22. Вычислить криоскопическую постоянную воды, если водный раствор этанола, моляльная концентрация которого 0,3 моль/кг замерзает при $-0,558^\circ\text{C}$.

23. От чего зависит понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов: от природы растворенных частиц или от их количества?

24. Какое из двух веществ, образующих 0,1-моляльный раствор, сильнее повышает температуру кипения раствора: KCl или MgCl_2 ?

Приложения

Приложение 1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название	Пример
Жидкая	Газовая	Ж/Г	Аэрозоли	Туман, слоистые облака
Твердая	Газовая	Т/Г	Аэрозоли	Дым, пыль
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазочно-охлаждающие жидкости
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Суспензии	Краски, пасты, сточные воды
Газовая	Жидкая	Г/Ж	Пены	Мыльная пена, коктейль
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Твердые эмульсии	Почвы, жемчуг, пористые тела в жидкости
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Сталь, чугун, цветные стекла
Газовая	Твердая	Г/Т	Твердые пены	Активированный уголь, пенобетон, хлеб

Приложение 2. Некоторые способы выражения концентрации растворов.

Массовая концентрация растворенного вещества – это масса растворенного вещества, содержащаяся в единице объема раствора (г/л, мг/л). Например, содержание сахара в коле – 90 г/л, в вине – 10 г/л.

Молярная концентрация эквивалента $C(f)$ (нормальность) – это число эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Единица измерения – моль/л.

Молярную концентрацию эквивалента рассчитывают по формуле:

$$C(f) = \frac{m(p.v.)}{M(f)V}, \quad (14)$$

где $m(p.v.)$ – масса растворенного вещества, г;

$M(f)$ – молярная масса эквивалента, г/моль;

V – объем раствора, л.

Эквивалентом вещества называют такую его массу, которая реагирует с 1г атомов водорода или замещает 1г атомов водорода в соединениях.

Число, показывающее, какая часть молекулы является эквивалентом, называется фактором эквивалентности f .

Фактор эквивалентности кислоты равен единице, деленной на число атомов водорода в молекуле кислоты:

$$f(HCl) = 1; f(H_2SO_4) = \frac{1}{2}.$$

Фактор эквивалентности основания равен единице, деленной на число гидроксильных групп в молекуле основания:

$$f(NaOH) = 1; f(Cu(OH)_2) = \frac{1}{2}.$$

Фактор эквивалентности соли равен единице, деленной на произведение заряда катиона металла и числа катионов металла в молекуле соли:

$$f(\text{NaCl}) = 1; f(\text{BaCl}_2) = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}.$$

Молярная масса эквивалента вещества рассчитывается по его молярной массе и фактору эквивалентности.

Молярная масса эквивалента серной кислоты:

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалента гидроксида железа:

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Fe}(\text{OH})_2\right) = \frac{1}{2} M(\text{Fe}(\text{OH})_2) = \frac{90}{2} = 45 \text{ г/моль}.$$

Мольная доля компонента раствора – это отношение числа молей данного компонента к сумме числа молей всех компонентов раствора. Число молей компонента (n) рассчитывается по формуле:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (15)$$

где m - масса вещества, г;

M - молярная масса вещества, г/моль.

Если раствор образован двумя веществами, мольную долю рассчитывают по формуле:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (16)$$

где N_1 - мольная доля первого компонента в растворе;

N_2 - мольная доля второго компонента в растворе;

n_1 - число молей первого компонента в растворе;

n_2 - число молей второго компонента в растворе.

Очевидно, что для раствора, состоящего из двух веществ, выполняется соотношение:

$$N_1 + N_2 = 1$$

Задача 1.

В 2 л раствора содержится 39,2 г H_2SO_4 . Вычислить молярную концентрацию эквивалента.

Дано:

$$V = 2\text{ л}$$

$$m(H_2SO_4) = 39,2\text{ г}$$

$$M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 49\text{ г/моль}$$

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = ?$$

Решение:

Молярная масса эквивалента рассчитывается по формуле:

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{m(H_2SO_4)}{M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)V} = \frac{39,2}{49 \cdot 2} = 0,4\text{ моль / л.}$$

Задача 2.

Вычислить мольные доли компонентов в растворе, состоящем из 200 г этанола и 300 г воды.

Дано:

$$m(C_2H_5OH) = 200\text{ г}$$

$$m(H_2O) = 300\text{ г}$$

$$M(C_2H_5OH) = 46\text{ г / моль}$$

$$M(H_2O) = 18\text{ г / моль}$$

Решение:

Находим число молей каждого компонента в растворе:

$$n(C_2H_5OH) = \frac{200}{46} = 4,35$$

$$n(H_2O) = \frac{300}{18} = 16,67$$

Вычисляем мольные доли компонентов:

$$N(C_2H_5OH) = \frac{4,35}{4,35 + 16,67} = 0,21$$

$$N(H_2O) = \frac{16,67}{4,35 + 16,67} = 0,79$$

Приложение 3. Определение концентрации растворов методом титрования.

Титрование проводят следующим образом. В бюретку помещают стандартный раствор (раствор известной концентрации C_{cm}). Бюретка - это тонкая градуированная стеклянная трубка с краном на конце для измерения объема жидкости, позволяющая приливать стандартный раствор отдельными каплями.

В колбу помещают точно измеренный объем анализируемого раствора ($V_{a.p.}$), добавляют индикатор. По каплям в колбу из бюретки приливают стандартный раствор. Между анализируемым и стандартным растворами происходит реакция. Стандартный раствор добавляют до окончания реакции, на что указывает изменения окраски индикатора. Объем стандартного раствора (V_{cm}), израсходованный на титрование, определяют по шкале бюретки.

Расчет концентрации анализируемого раствора проводят по формуле:

$$C_{cm} V_{cm} = C_{an} V_{an}, \quad (17)$$

где C_{cm}, C_{an} - молярная концентрация эквивалент, моль/л;

V_{cm}, V_{an} - мл.

Задача.

Вычислить концентрацию щелочи в растворе, если на титрование 50 мл этого раствора потребовалось 4,6 мл раствора кислоты, молярная концентрация эквивалента которого 0,1 моль/л.

В данной задаче анализируемы раствор – это раствор щелочи, стандартный раствор – раствор кислоты.

Дано:

$$V_{an} = 50 \text{ мл}$$

$$V_{cm} = 4,6 \text{ мл}$$

Решение:

$$C_{an} = \frac{C_{cm} V_{cm}}{V_{an}} = \frac{4,6 \cdot 0,1}{50} = 0,0092 \text{ моль / л}$$

Приложение 4. Расчеты по уравнению химической реакции с участием растворов.

Если при проведении реакции используется раствор, необходимо учесть, что в химическом взаимодействии участвует только растворенное вещество, а не весь раствор.

Задача 1.

Какой объем раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,05 моль/л, взаимодействует с 4,8 г магния?

Дано:

$$m(\text{Mg}) = 4,8\text{г}$$

$$C(\text{HCl})_{p-p} = 2\text{моль/л}$$

$$M(\text{Mg}) = 24\text{г/моль}$$

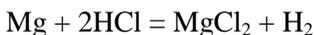
$$M(\text{HCl}) = 36,5\text{г/моль}$$

$$V(\text{HCl})_{p-p} - ?$$

Решение:

По уравнению реакции находим массу чистой HCl, которая взаимодействует с 4,8 г магния.

$$4,8 \quad m(\text{HCl})$$



$$24 \quad 2 \cdot 36,5$$

$$\frac{4,8}{24} = \frac{m(\text{HCl})}{2 \cdot 36,5}, \quad m(\text{HCl}) = \frac{4,8 \cdot 2 \cdot 36,5}{24} = 14,6\text{г}$$

Находим, в каком объеме раствора соляной кислоты, молярная концентрация которого 0,05 моль/л, содержится 14,6 г HCl.

$$C(\text{HCl})_{p-p} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})V(\text{HCl})_{p-p}}, \quad \text{тогда}$$

$$V(\text{HCl})_{p-p} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})C(\text{HCl})_{p-p}} = \frac{14,6}{36,5 \cdot 2} = 0,2\text{л}$$

Задача 2.

Какая масса $BaSO_4$ образуется при взаимодействии нитрата бария с 5 г раствора серной кислоты, в котором массовая доля H_2SO_4 2%?

Дано:

$$m(H_2SO_4)_{p-p} = 5г$$

$$\omega(H_2SO_4) = 2\%$$

$$M(BaSO_4) = 233г / моль$$

$$M(H_2SO_4) = 98г / моль$$

$$m(BaSO_4) - ?$$

Решение:

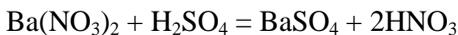
Находим массу чистой H_2SO_4 , которая содержится в 5 г раствора:

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m(H_2SO_4)_{(p-p)}} \cdot 100, \text{ тогда}$$

$$m(H_2SO_4) = \frac{\omega(H_2SO_4)m(H_2SO_4)_{(p-p)}}{100} = \frac{2 \cdot 5}{100} = 0,1г$$

Зная массу чистой H_2SO_4 , по уравнению реакции находим массу $BaSO_4$:

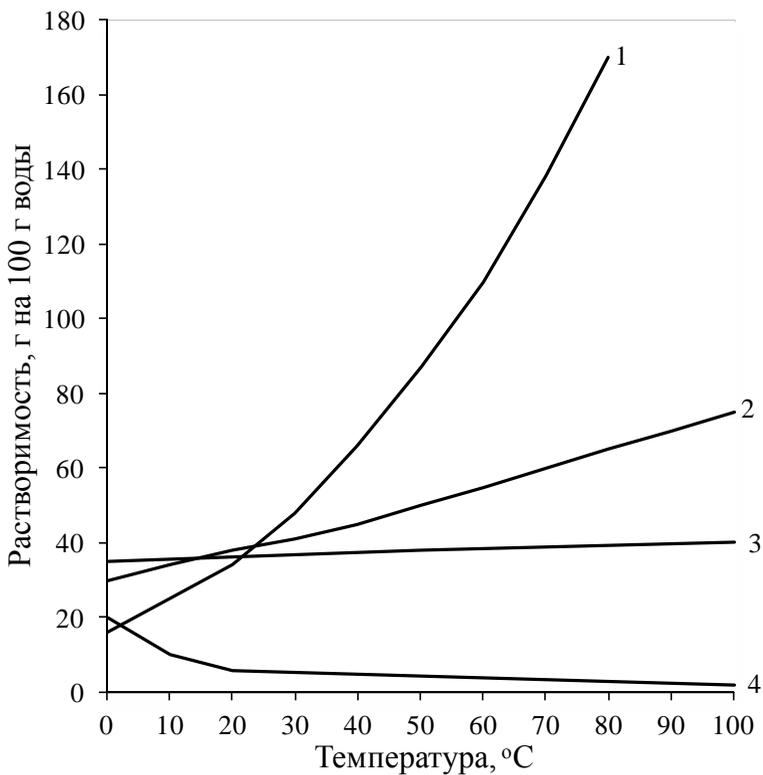
$$0,1г \quad m(BaSO_4)$$



$$98 \quad 233$$

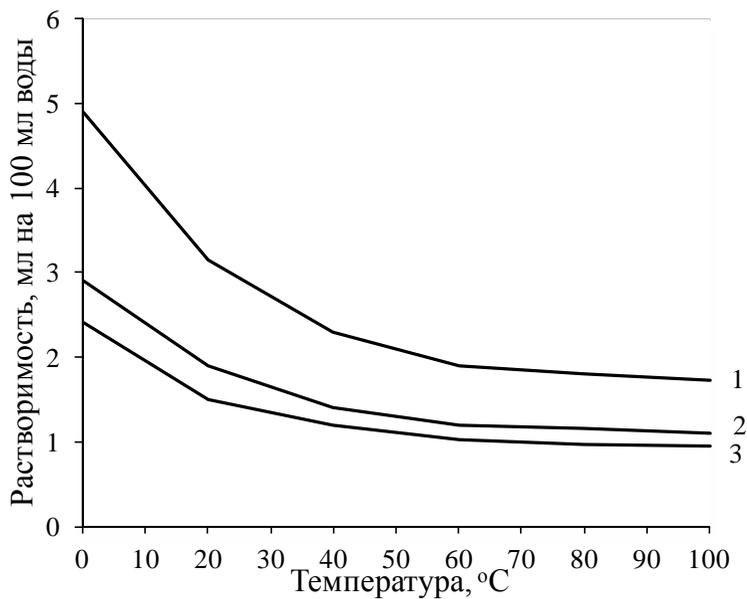
$$\frac{0,1}{98} = \frac{m(BaSO_4)}{233}, \quad m(BaSO_4) = 0,24г$$

Приложение 5. Кривые растворимости некоторых веществ в воде



1 – KNO₃, 2 – NH₄Cl, 3 – NaCl, 4 – Ce₂(SO₄)₃

Приложение 6. Зависимость растворимости газов в воде от температуры при атмосферном давлении



1 – O₂, 2 – воздух, 3 – N₂

Приложение 7. Экспериментальное определение молярной массы растворенного вещества

Задача 1.

Раствор, содержащий 60 мочевины в 500 г воды, кипит при температуре 101,04⁰С. Определить молярную массу мочевины. Эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,52.

Дано:

$$m(\text{мочевина}) = 60\text{г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500\text{г}$$

$$t_{\text{кип}}^{p-p} = 101,04^0\text{C}$$

$$t_{\text{кип}}^{p-ль} = 100^0\text{C}$$

$$E = 0,52$$

$$M(\text{мочевина}) - ?$$

Решение:

Находим повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}}^{p-p} - t_{\text{кип}}^{p-ль} = 101,04 - 100 = 1,04^0\text{C} .$$

Находим моляльную концентрацию раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_m, C_m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{E} = \frac{1,04}{0,52} = 2 .$$

Находим молярную массу мочевины:

$$C_m = \frac{m(\text{мочевина})}{M(\text{мочевина})m(\text{H}_2\text{O})} 1000 ,$$

$$M(\text{мочевина}) = \frac{m(\text{мочевина})}{C_m m(\text{H}_2\text{O})} 1000 = \frac{60 \cdot 1000}{2 \cdot 500} = 60\text{г} / \text{моль}$$

Задача 2.

При 20⁰С осмотическое давление раствора, в 100 мл которого содержится 6,33 г красящего вещества крови – гематина, равно 243,4 кПа. Определить молекулярную массу гематина.

Дано:

$$V_{p-p} = 100\text{мл} = 0,1\text{л}$$

$$m(\text{р.в.}) = 6,33\text{г}$$

$$p_{осм} = 243,4 \text{ кПа}$$

$$T = 20^{\circ}C = 293K$$

Решение:

Осмотическое давление раствора неэлектролита рассчитывается по формуле:

$$p_{осм} = RTC .$$

Находим молярную концентрация раствора:

$$C = \frac{p_{осм}}{RT} = \frac{243,4}{8,31 \cdot 293} = 0,1 \text{ моль / л.}$$

Находим молярную массу гематина:

$$C = \frac{m(p.в.)}{M(p.в.)V_{p-p}},$$

$$M(p.в.) = \frac{m(p.в.)}{CV_{p-p}} = \frac{6,33}{0,1 \cdot 0,1} = 633$$

Приложение 8. Качественный анализ водных растворов неорганических веществ

Качественный анализ позволяет обнаружить в водном растворе присутствие растворенных веществ, не позволяя при этом оценить их количества. Так как в воде большинство неорганических веществ диссоциирует на ионы, обнаруживают отдельные катионы и анионы.

При выполнении качественного анализа проводят качественные реакции. **Качественная реакция** – это реакция, которая переводит определяемый компонент (данный катион или анион) в химическое соединение, обладающее характерными свойствами. Вещество, которое используют для проведения качественной реакции называют **реактивом**. **Групповой реактив** взаимодействует с несколькими компонентами. Компоненты, взаимодействующие с данным групповым реактивом, составляют **аналитическую группу**. Групповые реактивы используют для деления катионов и анионов на аналитические группы. **Частный реактив** образует характерное соединение только с одним компонентом. Частные реактивы используют для обнаружения компонентов в пределах одной аналитической группы. Деление катионов и анионов на аналитические группы представлено в таблицах 5, 6.

Таблица 5. Классификация анионов, основанная на реакциях осаждения

Группа	Анионы	Групповой реактив	Групповой признак
1	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	BaCl_2	Соли бария нерастворимы в воде
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3	Соли серебра нерастворимы в воде
3	NO_3^- , CH_3COO^-		Соли бария и серебра растворимы в воде

Таблица 6. Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реактив	Групповой признак
1	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}^+$		
2	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и кислотах
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	H_2SO_4	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи
5	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	NaOH	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	NH_4OH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака

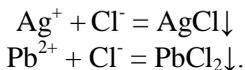
Качественный анализ катионов.

Анализ катионов второй аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+}).

Окраска в растворе катионов Ag^+ , Pb^{2+} бесцветная.

1. Действие группового реактива.

Групповой реактив (HCl) образует с катионами осадки хлоридов белого цвета:



Осадок AgCl растворяется в растворе аммиака:



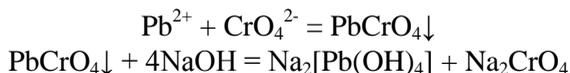
Этот комплекс разрушается иодидом калия с образованием светло-желтого осадка AgI



Выполнение реакций. В первую пробирку поместить 1 мл раствора соли серебра, во вторую пробирку – 1 мл раствора соли свинца. В каждую пробирку долить раствор соляной кислоты. Наблюдать образование белых осадков хлоридов. Затем в каждую пробирку долить раствор аммиака, наблюдать растворение осадка хлорида серебра. В пробирку, в которой растворился осадок, добавить раствор иодида калия. Наблюдать образование светло-желтого осадка иодида серебра.

2. Реакции иона Pb^{2+} .

Хромат калия образует с катионом свинца желтый осадок хромата свинца, который хорошо растворяется в растворе щелочи:



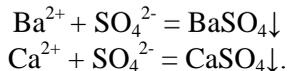
Выполнение реакций. В пробирку налить 1 мл раствора соли свинца, прилить раствор хромата калия. Наблюдать образование желтого осадка. Затем прилить в пробирку раствор щелочи, наблюдать растворение осадка.

Анализ катионов третьей аналитической группы (Ca^{2+} , Ba^{2+}).

Окраска в растворе катионов Ca^{2+} , Ba^{2+} бесцветная.

1. Действие группового реактива.

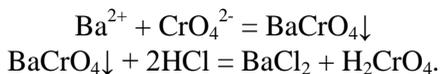
Групповой реактив (H_2SO_4) образует с катионами осадки сульфатов белого цвета:



Выполнение реакций. В первую пробирку поместить 1 мл раствора соли бария, во вторую пробирку – 1 мл раствора соли кальция. В каждую пробирку прилить раствор серной кислоты. Наблюдать образование белых осадков. Отметить, что осадок сульфата кальция выпадает не сразу.

2. Реакции иона Ba^{2+} .

Хромат калия образует с катионом бария желтый осадок хромата бария, который хорошо растворяется в растворе соляной кислоты:



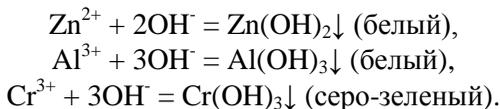
Выполнение реакций. В пробирку поместить 1 мл раствора соли бария, добавить раствор хромата калия. Наблюдать образование желтого осадка. Затем прилить в пробирку раствор соляной кислоты, наблюдать растворение осадка.

Анализ катионов четвертой аналитической группы (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}).

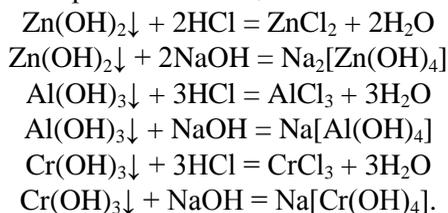
Окраска в растворе катионов Zn^{2+} , Al^{3+} - бесцветная, Cr^{3+} - зеленая.

1. Действие группового реактива.

Групповой реактив (КОН) образует с катионами осадки гидроксидов:



Гидроксиды обладают амфотерными свойствами, т.е. хорошо растворяются в растворах кислот и щелочей:



Выполнение реакций. В первую пробирку поместить 1 мл раствора соли алюминия, во вторую пробирку – 1 мл раствора соли цинка, в третью пробирку – 1 мл раствора соли хрома. В каждую пробирку по каплям прилить раствор щелочи. Наблюдать образование осадков. Содержимое каждой пробирки разделить на две пробирки, в одну пробирку прилить раствор соляной кислоты, в другую – раствор щелочи. Наблюдать растворение осадка гидроксида.

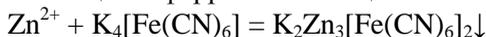
2. Реакции иона Al^{3+} .

Ализарин образует с ионом алюминия соединение алого цвета “алюминиевый лак”.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора соли алюминия. Бумагу подержать над концентрированным раствором аммиака. На бумагу нанести каплю раствора ализарина и снова обработать парами аммиака. Наблюдать появление алого окрашивания.

3. Реакции иона Zn^{2+} .

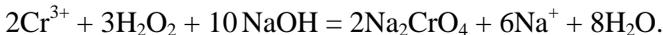
Гексацианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами цинка белый осадок гексацианоферрата калия-цинка:



Выполнение реакции. В пробирку налить 1 мл раствора соли цинка, прилить раствор гексацианоферрата калия. Наблюдать образование белого осадка.

4. Реакции иона Cr^{3+} .

Перекись водорода окисляет в щелочной среде ион хрома до хромата:



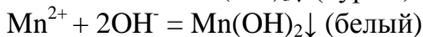
Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли хрома, прилить несколько капель раствора перекиси водорода и раствор щелочи. Наблюдать изменение окраски раствора из зеленой в желтую.

Анализ катионов пятой аналитической группы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}).

Окраска катионов в растворе: Fe^{2+} - бледно-зеленая, Fe^{3+} - желтая, Mn^{2+} - бесцветная, Mg^{2+} - бесцветная.

1. Действие группового реактива.

Групповой реактив (раствор KOH) образует с катионами осадки гидроксидов, растворимые в кислотах и нерастворимые в щелочах:

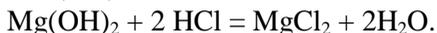
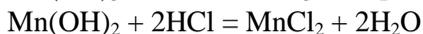
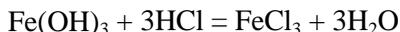
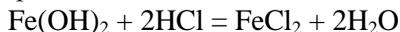


Осадки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ постепенно окисляются кислородом воздуха и изменяют окраску:

$4 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$ - серо-зеленая окраска осадка переходит в бурую;

$2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}(\text{OH})_2$ – белая окраска осадка переходит в коричневую.

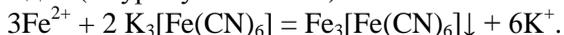
Растворение гидроксидов в кислотах:



Выполнение реакции. В первую пробирку поместить 1 мл раствора соли Fe^{2+} , во вторую пробирку – раствор соли Fe^{3+} , в третью пробирку – раствор соли марганца, в четвертую пробирку – раствор соли магния. В каждую пробирку прилить раствор гидроксида натрия. Наблюдать образование осадков гидроксидов, отметить их окраску. Содержимое каждой пробирки разделить на две пробирки. Одну пробирку оставить на воздухе, наблюдая за окраской осадка. В другую пробирку добавить раствор соляной кислоты. Наблюдать растворение осадков.

2. Реакции иона Fe^{2+} .

2.1. Гексацианоферрат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Fe^{2+} синий осадок (“турнбулева синь”):



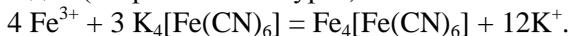
Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли Fe^{2+} , прилить раствор гексацианоферрата калия. Наблюдать образование синего осадка.

2.2. Диметилглиоксим в аммиачной среде образует с ионами Fe^{2+} соединение красного цвета.

Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствор соли железа, 1 мл раствора аммиака и несколько капель раствора диметилглиоксима. Наблюдать образование красного соединения.

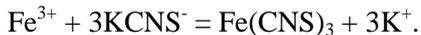
3. Реакции иона Fe^{3+} .

3.1. Гексацианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Fe^{3+} синий осадок (“берлинская лазурь”):



Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли Fe^{3+} , прилить раствор гексацианоферрата калия. Наблюдать образование синего осадка.

3.2. Роданид калия KCNS образует с катионом Fe^{3+} соединение красного цвета:



Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли Fe^{3+} , прилить раствор роданида калия. Наблюдать образование красного соединения.

3.3. Сульфосалициловая кислота образует с ионами Fe^{3+} окрашенные соединения разного цвета в зависимости от pH раствора.

Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли Fe^{3+} (вследствие гидролиза раствор имеет кислую среду), прибавить несколько капель раствора сульфосалициловой кислоты. Отметить окраску соединения. Затем прилить раствор аммиака до появления желтого окрашивания.

4. Реакции иона Mg^{2+} .

8-оксихинолин образует с солями магния в присутствии аммиака желтый осадок оксихинолята магния.

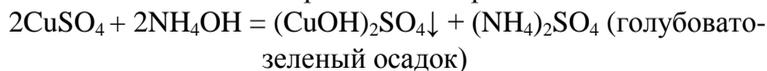
Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли магния, несколько капель спиртового раствора оксихинолина и несколько капель раствора аммиака. Наблюдать образование желтого осадка.

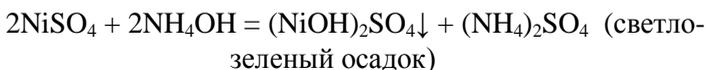
Анализ катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Окраска катионов в растворе: Cu^{2+} - голубая, Co^{2+} - розовая, Ni^{2+} - зеленая.

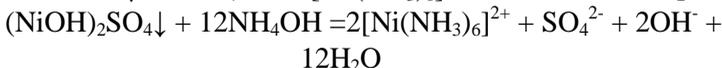
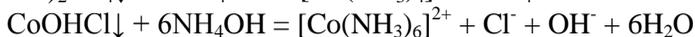
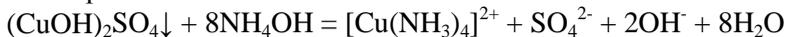
1. Действие группового реактива.

Групповой реактив (раствор NH_4OH) образует с катионами осадки основных солей, растворимые в избытке аммиака с образованием аминокомплексов различной окраски:





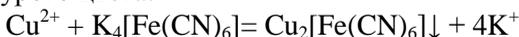
Растворение основных солей в избытке аммиака:



Выполнение реакции. В первую пробирку поместить 1 мл раствора соли меди, во вторую пробирку – 1 мл раствора соли никеля, в третью пробирку – 1 мл раствора соли кобальта. В каждую пробирку по каплям прибавить раствор аммиака до начала выпадения осадка. Отметить цвет осадков. В каждую пробирку продолжить прибавлять раствор аммиака. Наблюдать растворение осадков.

2. Реакции иона Cu^{2+} .

2.1. Гексацианоферрат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионом меди осадок бурого цвета:



Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли меди, добавить раствор гексацианоферрата калия. Наблюдать образование бурого осадка.

2.2. Иодид калия образует при взаимодействии с ионом Cu^{2+} осадок CuI белого цвета. В реакции выделяется I_2 , имеющий бурую окраску.



Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора соли меди, добавить несколько капель иодида калия. Наблюдать образование осадка. Для идентификации выделившегося иода можно в пробирку прибавить несколько капель раствора крахмала, который окрасится в синий цвет.

3. Реакции иона никеля.

Диметилглиоксим в присутствии аммиака образует с ионом никеля комплексное соединение алого цвета.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора соли никеля, каплю раствора Na_2HPO_4 , каплю раствора диметилглиоксима. Бумагу подержать над концентри-

рованным аммиаком. Наблюдать образование красного соединения.

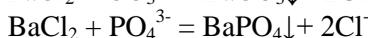
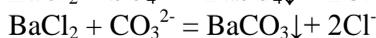
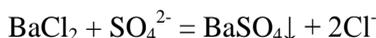
Качественный анализ анионов.

Анализ анионов первой аналитической группы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

Окраска анионов в растворе – бесцветная.

1. Действие группового реактива.

Групповой реактив (BaCl_2) образует с анионами осадки солей бария белого цвета:



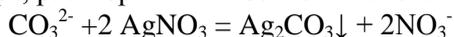
Осадок карбоната бария растворим в соляной кислоте с выделение углекислого газа:



Выполнение реакции. В первую пробирку поместить 1 мл раствора сульфата, во вторую - 1 мл раствора карбоната, в третью – 1 мл раствора фосфата. В каждую пробирку добавить раствор хлорида бария. Наблюдать образованием белых осадков. К полученным осадкам прилить раствор соляной кислоты. Наблюдать выделение газа в пробирке с карбонатом.

2. Реакции ионов CO_3^{2-} .

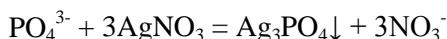
Нитрат серебра образует с карбонат-ионами белый осадок карбоната серебра, растворимый в азотной кислоте:

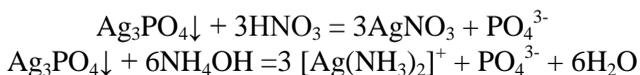


Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора карбоната, прибавить раствор нитрата серебра. Наблюдать образование белого осадка. К осадку прибавить раствор азотной кислоты. Наблюдать растворение осадка и выделение газа.

2. Реакции иона PO_4^{3-} .

Нитрат серебра образует с фосфат-ионом желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака:





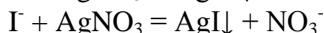
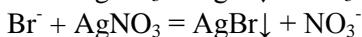
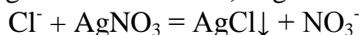
Выполнение реакции. В пробирку поместить 1 мл раствора фосфата, прибавить раствор нитрата серебра. Наблюдать образование желтого осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В одну пробирку прибавить азотную кислоту, в другую – раствор аммиака. Наблюдать растворение осадков.

Анализ анионов второй аналитической группы (Cl⁻, Br⁻, I⁻)

Действие группового реактива.

Групповой реактив (AgNO₃) образует с анионами осадки:

AgCl – белый, AgBr – желтоватый, AgI – светло – желтый.



Осадок хлорида серебра растворим в растворе аммиака:



Выполнение реакции. В первую пробирку поместить 1 мл раствора хлорид-иона, во вторую пробирку – 1 мл раствора бромид-иона, в третью пробирку – 1 мл раствора иодид-иона. В каждую пробирку прибавить раствор нитрата серебра. Наблюдать образование осадков. В каждую пробирку прибавить раствор аммиака. Наблюдать растворение хлорида серебра.

Литература

1. *Суворов А.В., Никольский А.Б.* Общая химия: Учебник для вузов // СПб: Химия, 2001.
2. *Глинка Н.Л.* Общая химия // Л.: Химия, 1985.
3. *А.И. Грицкевич.* Решение типовых задач по курсу общей химии: Методические указания // СПб: ИЦСПбГМТУ, 2006.
4. *Жаркова Г.М., Петухова Э.Е.* Качественные анализы //СПб: Химия, 1993

Оглавление

1.	Общие положения теории растворов.....	3
2.	Способы выражения концентрации растворов.....	4
3.	Растворимость веществ.....	6
4.	Факторы, влияющие на растворимость веществ в жидкостях.....	7
5.	Электрическая проводимость растворов.....	8
6.	Ионное произведение воды. Водородный показатель ..	11
7.	Гидролиз солей.....	12
8.	Коллигативные (общие) свойства растворов.....	14
9.	Экспериментальная часть.....	16
10.	Примеры решения типовых задач.....	20
11.	Вопросы для самоподготовки.....	25
	Приложения.....	27
	Приложение 1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию.....	27
	Приложение 2. Некоторые способы выражения концентрации растворов.....	28
	Приложение 3. Определение концентрации растворов методом титрования.....	31
	Приложение 4. Расчеты по уравнению химической реакции с участием растворов.....	32
	Приложение 5. Кривые растворимости некоторых веществ в воде.....	34
	Приложение 6. Зависимость растворимости газов в воде от температуры при атмосферном давлении.....	35
	Приложение 7. Экспериментальное определение молярной массы растворенного вещества.....	36
	Приложение 8. Качественный анализ водных растворов неорганических веществ.....	38
	Литература.....	48