

## Лекция №11 Дисперсные системы и растворы.

### 11.1. Основные понятия.

Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде мелких частиц другое вещество, то такая система называется **дисперсной** (диспергировать – значит измельчать).

В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды различают девять типов дисперсных систем (газ–жидкость; газ–тв.; жидкость–жидкость и т.д.).

Наибольшее значение для химии имеют дисперсные системы, в которых средой является жидкость.

Свойства дисперсных систем (их устойчивость) сильно зависят от размеров распределенных частиц.

а) **Взвеси** – размер частиц  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  см.

Взвеси – очень непрочные, гетерогенные системы, а распределенное вещество самопроизвольно выпадает в осадок или поднимается вверх.

Это - грубодисперсные системы, которые обычно бывают в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях, например, взвесь глины в воде) либо в виде эмульсий (жидкие частицы вещества в жидкой среде при сохранении гетерогенности, например масляные эмульсии в воде, молоко).

б) **Коллоидные растворы** – размер частиц  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см.

Примером коллоидных дисперсных систем служат растворы клея и желатины.

Коллоидные растворы можно отличить от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (эффект Тиндаля).

**в) Истинные растворы – размер частиц  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  см, то есть диспергирование на атомно-молекулярном уровне.**

Во многих случаях (кроме пересыщенных растворов) это гомогенные, устойчивые дисперсные системы, не разделяющиеся при сколь угодно долгом стоянии.

Примеры истинных растворов – водные растворы многих солей, кислот, оснований, спиртов; морская вода и другие.

В химии наибольшее практическое значение имеют равновесные истинные растворы.

**Растворы - это однофазные многокомпонентные системы, состав которых можно изменять в широких пределах без изменения однородности.**

**Они устойчивы, их разделение возможно только путем испарения, кристаллизации или с помощью химической реакции; в их объеме свет не рассеивается (они оптически пусты).**

**Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, принято считать растворителем;**

**Если агрегатные состояния одинаковы, то растворителем обычно называют вещество, которое находится в большем количестве.**

**Растворы классифицируются по различным признакам:**

- по агрегатному состоянию – твердые (многочисленные сплавы), - жидкие (морская вода), - газообразные (воздух–раствор  $O_2$ , паров воды и благородных газов в азоте);
- по электролитической диссоциации растворённого вещества (электролиты и неэлектролиты);
- по составу растворителя (водные, аммиачные, бензольные и др.);
- по отношению к равновесию раствор – растворимое вещество (**насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные**);
- по концентрации (**разбавленные и концентрированные**).

## **11.2. Способы выражения концентрации растворов**

Важнейшей характеристикой всякого раствора является концентрация. Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. В химии используется несколько различных способов выражения концентрации. Кратко рассмотрим наиболее часто употребляемые.

- 1. Массовая доля (процентная концентрация) ( $\omega$ ) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы)**
- 2. Мольная доля ( $\chi$ ) – отношение количества вещества одного растворенного компонента раствора к общему количеству всех компонентов.**
- 3. Молярная концентрация или молярность ( $C_M$ ) – число молей растворенного вещества в 1 литре раствора (моль/л).**
- 4. Нормальность ( $N$ ) – количество эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (гэкв/л).**
- 5. Титр ( $T$ ) – масса растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл).**
- 6. Моляльность ( $C_m$ ) – количество (моль) растворенного вещества в одном килограмме чистого растворителя (моль/кг).**

### **11.3.Термодинамика растворения и растворимости.**

**Процесс растворения связан с диффузией, т.е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.**

В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий **изменяются свойства системы.**

На это указывает, в частности, наличие тепловых ( $\Delta H$ ) и объемных ( $\Delta V$ ) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, **разделяя его на три процесса:**

**а) фазовый переход - разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ );**

**б) гидратация - химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ );**

**в) диффузия - самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ );**

**Суммарная энтальпия процесса растворения:**

$$(\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)$$

**может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрицательной (экзотермическое растворение),**

**причём  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов;**

**Энтропия также может возрастать или уменьшаться.**

Таким образом, процесс растворения можно записать:





**Растворение протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) вплоть до насыщения раствора.**

**Когда  $\Delta H = T\Delta S$  (т.е.  $\Delta G = 0$ ), система окажется в состоянии истинного равновесия.**

**Раствор становится насыщенным.**

В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества.

**Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ.**

**Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.**

**Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$  – затрата энергии на разрыв химических связей) и обычно сопровождается ростом энтропии ( $\Delta S > 0$  – увеличение числа частиц).**

Согласно уравнению Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры.

**Однако растворимость некоторых солей, например  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , снижается с увеличением температуры, так как  $\Delta S < 0$  при образовании гидратов энтропия уменьшается.**

**Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), поэтому, согласно уравнению Гиббса, самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры.**

**Растворимость газов в жидкостях увеличивается с повышением давления.**

**Растворимость жидкостей в жидкостях обычно увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления.**

**На растворимость оказывает влияние природа растворителя.**

**Наибольшая растворимость достигается тогда, когда «подобное растворяется в подобном», – этот закон установлен ещё алхимиками.**

Так, например, неполярные или малополярные соединения хорошо растворяются в неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях.

Оксид углерода  $\text{CO}$  – малополярное соединение – хорошо растворяется в бензоле, молекулы которого неполярны, и ограниченно растворяется в воде – сильнополярном растворителе.

**Вода является хорошим растворителем полярных соединений и соединений с ионным типом связи.**

## 11.4. Свойства растворов

### 11.4.1. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов.

**Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из компонентов.**

Это объясняется взаимодействием между компонентами, а также с уменьшением концентрации каждого из веществ при распределении в нем другого вещества.

Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворов.

**Разбавленные растворы приближаются к идеальным.**

**Растворы называют идеальными, если образование таких растворов не сопровождается тепловыми и объемными эффектами ( $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ), а процесс идет ( $\Delta G < 0$ ) за счет увеличения энтропии ( $\Delta S > 0$ ).**

В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние отсутствует, а растворитель не изменяет своих свойств.

Идеальных растворов в природе нет, но многие из них приближаются по своим свойствам к идеальным.

**Показано, что свойства идеальных жидких растворов, аналогично свойствам газовых смесей, получаются сложением свойств компонентов, то есть являются аддитивными.**

Другими словами, **свойства идеальных жидких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества и природы растворителя и практически не зависят от природы растворенных веществ.**

Такие свойства обычно называют **коллигативными** (коллективными).

**Коллигативные свойства растворов** — обусловленные только самопроизвольным движением молекул, то есть они определяются не химическим составом, а **числом кинетических единиц** — молекул в единице объёма или массы).

## **1. Давление пара растворителя над раствором.**

В результате естественного испарения над жидкостью образуется пар.

Одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации.

При определенных условиях устанавливается равновесие ( $\Delta G = 0$ ), которое при данной температуре характеризуется **давлением насыщенного пара.**

**При растворении нелетучего компонента в данном растворителе его концентрация уменьшается, и в результате уменьшается число молекул растворителя, переходящих в пар.**

**Это вызывает нарушение равновесия жидкость–пар в сторону процесса конденсации, и давление пара над раствором снижается.**

**Давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $P_1$ ) всегда меньше, чем над чистым растворителем ( $P_1^0$ )**

**Понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация (молярная доля  $\chi_2$ ) растворенного вещества в растворе:**

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2 \quad \text{или} \quad \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2 \quad \text{где} \quad \chi_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

$m_1$ ,  $m_2$  – массы растворителя и растворенного вещества (г), соответственно;

$M_1$  и  $M_2$  – молярные массы (г/моль).

**Первый закон Рауля - относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.**

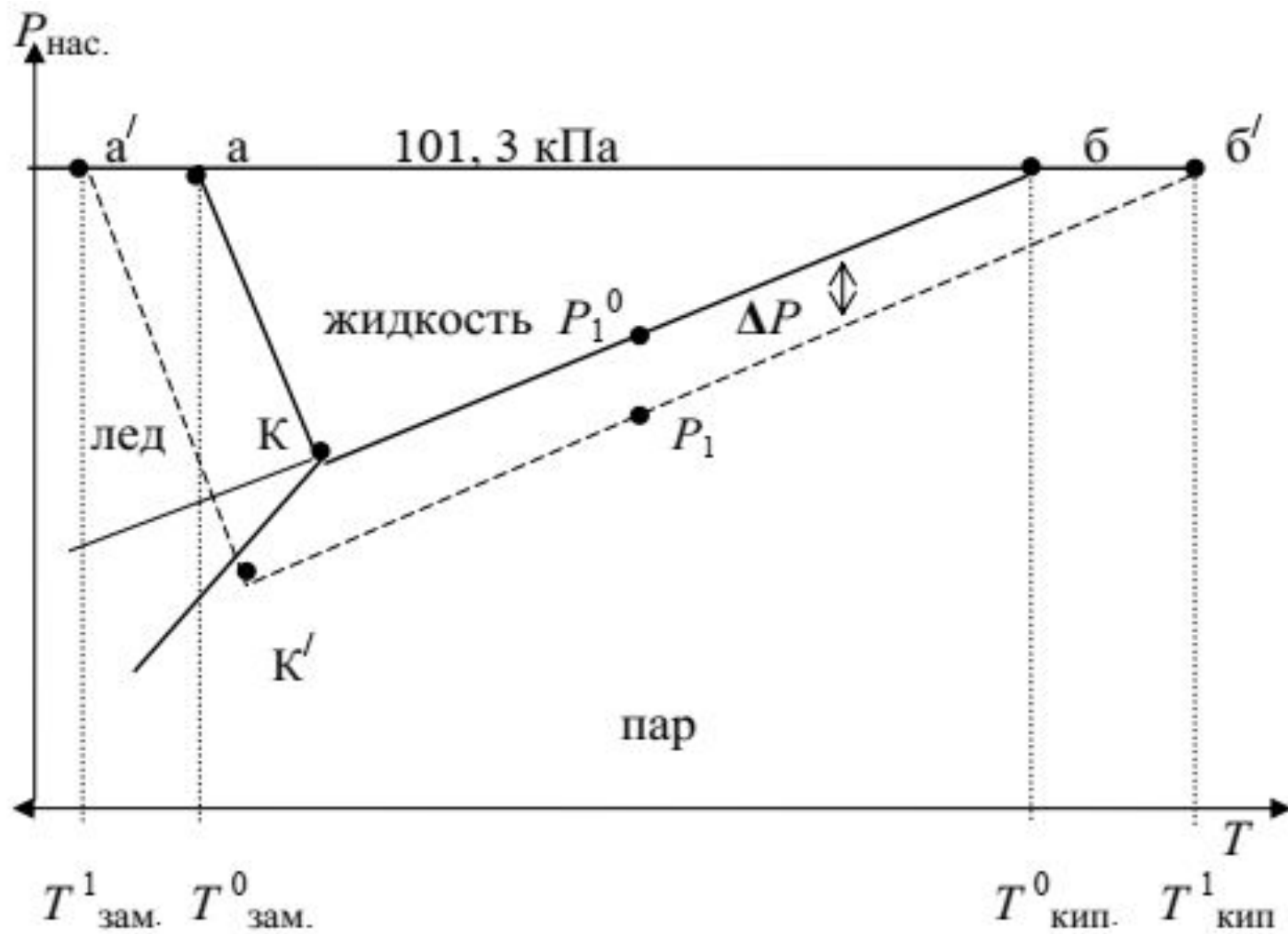


Диаграмма состояния воды (схема) и влияние на нее растворения нелетучего вещества (прерывистые линии)



## 1. Температура кипения ( $T_{\text{кип}}$ ).

$T_{\text{кип}}$  прямо связана с давлением насыщенного пара над жидкостью.

Любая жидкость начинает кипеть при температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления.

На рис. показана диаграмма состояния воды.

На ней в координатах  $P$ – $T$  нанесены линии, точки которых показывают равновесные  $P$  и  $T$  между фазами жидкость–лед (**аК**), жидкость–пар (**бК**) и пар–лед (**КК'**).

Точка **К** – тройная точка системы, указывающая  $P$  и  $T$ , при которых в равновесии находятся все три фазы.

Поскольку давление пара растворов, в соответствии с первым законом Рауля, снижается, то, как видно из рис. , линия **Кб** смещается вниз параллельно самой себе;

это приводит к смещению точки кипения от **б** к **б'** и температуры кипения до  $T_{\text{кип}}^1$  пропорционально концентрации растворенного вещества, т.е. **раствор всегда кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель (1-е следствие из закона Рауля).**

**Второй закон Рауля для кипения раствора - повышение температуры кипения раствора ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) пропорционально моляльности раствора ( $C_m$ ):**

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m, \quad \text{где } \Delta T_{\text{кип}} = (T^1 - T^0);$$

$K_3$  – эбулиоскопическая постоянная растворителя – величина, численно равная повышению температуры начала кипения раствора единичной моляльности).

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad \text{где } m_1, m_2 \text{ – массы (г) растворителя и растворенного вещества, соответственно; } M_2 \text{ – молярная масса растворенного вещества, в г/моль.}$$

Для воды  $K_3 = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

Это значит, что растворы, содержащие по 1 моль неэлектролита на 1 кг воды, кипели бы при  $100,52^\circ\text{C}$ , если бы растворы такой концентрации были бы идеальными. На самом деле такие концентрированные растворы заметно отклоняются от закона Рауля, поэтому эбулиоскопические постоянные растворителей определяют методом экстраполяции.

## 1. Температура замерзания ( $T_{\text{зам}}$ ).

Из диаграммы состояния воды (рис.) видно, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором смещает и тройную точку в положение  $\mathbf{K}'$ .

Так как равновесие между жидкостью и твердой фазой почти не зависит от концентрации, то линия  $\mathbf{Ka}$  смещается параллельно самой себе и точка замерзания  $\mathbf{a}$  переходит в точку  $\mathbf{a}'$ .

В соответствии с этим температура замерзания  $T_{\text{зам}}$  понижается пропорционально (как и  $T_{\text{кип}}$ ) концентрации:

**Понижение температуры замерзания растворов ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) пропорционально концентрации растворенных веществ.**

**Понижение температуры замерзания растворов ( $\Delta T_{\text{зам}}$ ) пропорционально концентрации растворенных веществ.**

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}, \quad \text{где } \Delta T_{\text{зам}} = (T^0 - T^1); \quad C_{\text{м}} - \text{моляльность,}$$

$K_{\text{к}}$  – криоскопическая постоянная растворителя, понижение температуры замерзания одномольного водного раствора неэлектролита), для воды она равна 1,85 К·кг/моль.

**Криоскопические постоянные растворителей также находятся методом экстраполяции.**

$K_{\text{з}}$  и  $K_{\text{к}}$  зависят от природы растворителя и не зависят от природы реагирующих веществ.

**Используя уравнения зависимости изменения температуры замерзания и кипения от концентрации, можно определить молярную массу вещества.**

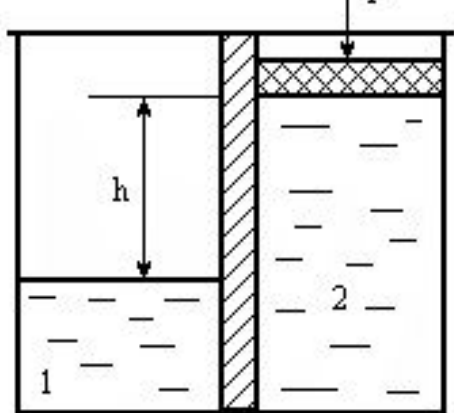
**Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора.**

## 4. Осмос.

**Осмос – односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора разной концентрации.**

Такие перегородки (пленки) широко распространены в живой (стенки кишок и мочевого пузыря) и неживой природе (цеолиты); они пропускают молекулы или ионы только определенного размера.

Например, тонкие биологические мембраны, отделяющие клетки и разделяющие части клеток, способны пропускать молекулы воды, но не пропускают более крупные молекулы сахара, белков и гидратированные ионы.



Осмотическая ячейка : 1 – растворитель ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 2 – раствор, 3 – полупроницаемая перегородка

**Осмотическая ячейка** (рис.) представляет собой два объема, разделенные полупроницаемой перегородкой.

В одном из объемов находится растворитель (например, вода), в другом – раствор.

Их разделяет полупроницаемая перегородка.

В результате односторонней диффузии растворитель переходит в объем раствора, разбавляя его.

Это явление создает давление, которое можно определить по высоте столба раствора **h**.

Однако точное значение осмотического давления определяется в эксперименте, в котором уровни объемов 1 и 2 устанавливаются одинаковыми с помощью внешнего давления  $P$ , которое в этом случае точно равно осмотическому давлению раствора данной концентрации.

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры, если через перегородку диффундирует только растворитель.

Голландский физико-химик Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа, а именно:

**Осмотическое давление раствора равно такому давлению, которое создавало бы растворенное вещество в объеме раствора, если бы оно находилось в газообразном состоянии (принцип Вант-Гоффа).**

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T ,$$

где  $C_M$  – молярная концентрация раствора (число моль вещества на 1 л раствора) ;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются **изотоническими**.

Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется **гипертоническим**, если ниже внутриклеточного – *гипотоническим*.

В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое.

Тогда через полупроницаемую перегородку "выдавливается" чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.



**Изменение коллигативных свойств растворов с изменением концентрации используется на практике: для понижения температуры замерзания жидкостей (например, антифризы – растворы-теплоносители для охлаждения двигателей), а также для расчета некоторых свойств растворов, растворителей и растворенных веществ.**

Например, по любому из 4-х свойств можно определить молекулярную массу растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \text{ отсюда } M_2 = \frac{K_3 \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} \text{ г/моль;}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad M_2 = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_1} \text{ г/моль;}$$

$$P_{\text{осм}} = CRT = \frac{m}{M \cdot V} RT, \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \text{ г/моль;}$$

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \quad M_2 = \frac{(P_1^0 - \Delta P) \cdot m_2}{\Delta P \cdot \chi_2} \text{ г/моль,}$$

где  $m_2$  и  $m_1$  – массы вещества и растворителя (г);  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества;

$V$  – объем раствора (л).

## **11.5. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации**

**Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы).**

**Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией.**

Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

**1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;**

**2) ионы в растворе образуют ионгидраты с помощью сил различной природы при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;**

**3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;**

**4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.**

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов.

Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

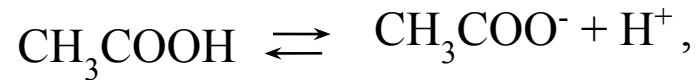
Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ )**:

$$\alpha = \frac{\text{Кол - во молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее кол - во растворенных молекул}}$$

По величине  $\alpha$  различают **сильные ( $\alpha \geq 0,3$ )** и **слабые электролиты**.

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами.

Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие:



которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют **константой диссоциации –  $K_d$** ):

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Так как  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot \alpha$ , а  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot C$  (C – начальная концентрация), то

$$K_{\text{д}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad (\text{а}) \quad \text{и при } \alpha \ll 1 \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}} \quad (\text{б})$$

**Это выражение - Закон разбавления Оствальда** для слабых электролитов, молекулы которых диссоциируют на 2 иона.

При большем числе ионов выражение усложняется.

Так, для электролита состава  $K_n A_m$ :

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-}, \quad K_{\text{д}} = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n \cdot A_m]}$$

$$K_{\text{д}} = \frac{C_K^n \cdot C_A^m}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{(n \cdot \alpha \cdot C)^n \cdot (m \cdot \alpha \cdot C)^m}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{n^n m^m (\alpha \cdot C)^{m+n}}{(1 - \alpha) \cdot C}$$

Для слабых электролитов  $(1-\alpha) \approx 1$  и

$$K_{\text{д}} = n^n m^m \alpha^{m+n} C^{m+n-1}$$

$$\alpha \approx \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{д}}}{n^n \cdot m^m \cdot C^{m+n+1}}}$$

Экспериментально определяемые для сильных электролитов степени диссоциации называют кажущимися ( $\alpha_{\text{каж}}$ ).

Как правило,  $\alpha_{\text{каж}}$  не равна 100 % (или 1), что связано с объединением части ионов в нестойкие ионные пары или агрегаты ионов.

**Из закона разбавления следует, что  $\alpha$  увеличивается с уменьшением концентрации (C).**

Коллигативные свойства ( $\Delta P$ ,  $\Delta T_{\text{кип}}$ ,  $\Delta T_{\text{зам}}$ ,  $P_{\text{осм}}$ ) для растворов электролитов сильно отличаются от рассчитываемых по формулам, т.к. в этих растворах на самом деле больше частиц (ионов и молекул), чем растворено молекул.

Это обстоятельство учитывается с помощью **изотонического коэффициента (i)**, который показывает, **во сколько раз концентрация частиц в растворе ( $C_{\text{сумм}}$ ) больше, чем число растворенных молекул (C)**

$$i = \frac{C_{\text{сумм}}}{C} \quad \text{Для этого уравнения можно записать:} \quad i = \frac{(n + m) \cdot C \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot C}{C}$$

обозначив общее число ионов ( $n + m$ ) через  $k$  и сократив  $C$ , получим:

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}$$

Здесь  $k$  – максимальное число ионов, на которые может распадаться формульная единица или молекула.

Очевидно, что  $1 < i < k$ .

Тогда коллигативные свойства для растворов электролитов будут определяться по формулам:

$$\Delta P = i \cdot P_1^0 \cdot \chi_2 ; \quad \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_9 \cdot C_m ;$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_k \cdot C_m ; \quad P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T .$$

Из этих формул, также как и в случае неэлектролитов, можно приближенно находить молярные массы растворенных веществ.



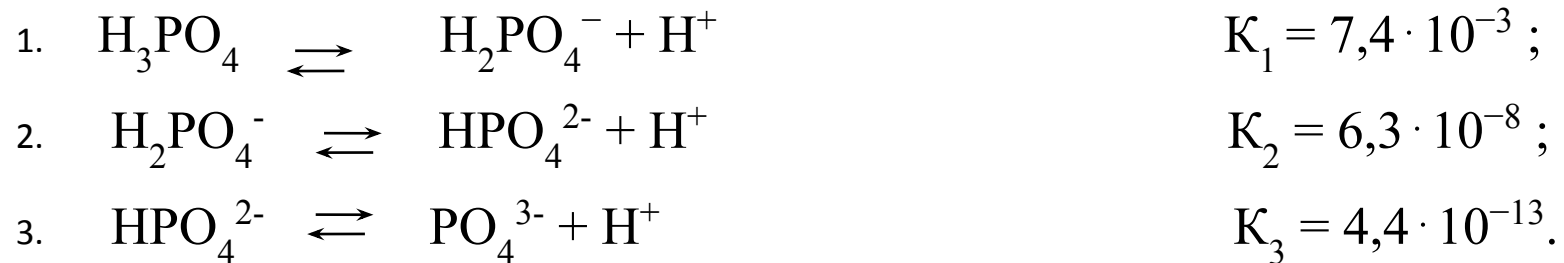
В соответствии с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы  $\text{H}^+$  и соответствующие анионы; основания – на ионы  $\text{OH}^-$  и катионы; соли – на анионы и катионы.

**Сила любого электролита определяется степенью диссоциации  $\alpha$  или связанной с ней константой диссоциации  $K_d$ .**

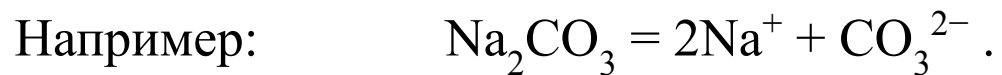
При этом сила электролита зависит и от концентрации.

Для обычных концентраций (примерно 0,1 М) сильными будут электролиты с  $\alpha \approx 1$  с учётом ассоциации ионов при  $\alpha_{\text{каж}} > 0,7$  величина с  $K_d > 5 \cdot 10^{-2}$

Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато, причем константа и степень диссоциации в каждой ступени обычно уменьшаются на 3÷7 порядков, так что часто можно учитывать лишь диссоциацию по 1-й ступени:



Растворимые средние соли ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и др.) – обычно сильные электролиты и диссоциируют в воде нацело.



Кислые соли диссоциируют по первой ступени на катион металла и гидроанион:



основные соли – на гидроксокатион и анион:  $\text{MgOHCl} \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{Cl}^-$ .

## 11.7. Электролитическая диссоциация воды.

**Ионное произведение воды.** Особая роль воды в химии определяется, в частности, тем, что она широко используется для приготовления растворов и как среда для проведения реакций.

Поэтому важное значение имеет собственная диссоциация воды на ионы:



Константа равновесия этой обратимой реакции называется константой диссоциации ( $K_d$ ):

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

Так как  $[\text{H}_2\text{O}]$  – величина постоянная ( $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55.56$  моль

и мало отличающаяся от концентрации всех (диссоциировавших и недиссоциировавших) молекул

воды, ее включают в константу, которую называют **ионным произведением воды ( $K_B$ )**:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_B , \quad \text{то есть } K_d = K_B / 55,56.$$

Ионные произведения (ИП) отличаются от константы равновесия на постоянную величину и поэтому обладают всеми свойствами константы равновесия.

Например, ИП не зависят от концентраций ионов – если концентрация одного из них увеличивается, то другого – уменьшается так, что ИП остается неизменным.

При 295 К ИП воды равно  $10^{-14}$ .

Отсюда  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7}$  моль/л.

Ионное произведение, как и всякую константу равновесия, можно найти по термодинамическим данным ( $\Delta G^0_{\text{дисс}}$ ):  $K_D = \exp(-\Delta G^0_{\text{дисс}} / RT)$ .

По этой формуле можно рассчитать стандартную энергию Гиббса для диссоциации воды:

$$\ln K_D = -\Delta G^0_{\text{дисс}} / RT_{\text{дисс}} ;$$

$$\Delta G^0 = -\ln K_D \cdot RT = \ln(10^{-14}/55,56) \cdot 8,31 \cdot 298 = 53565 \text{ (Дж/моль)} = 53,565 \text{ кДж/моль.}$$

## 11.7. Водородный показатель рН.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации, ионы  $\text{H}^+$  являются носителями кислотных свойств, а ионы  $\text{OH}^-$  – основных.

Кислотность или щелочность водных растворов может быть охарактеризована концентрацией ионов  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ .

Для удобства вместо концентраций используют их отрицательные логарифмы, которые называются водородным (рН) и гидроксильным (рОН) показателями, соответственно:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{и} \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad .$$

Для чистой воды  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  и  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ .

Это нейтральная среда и нейтральные растворы.

Если в растворе  $[H^+] > [OH^-]$ , то  $pH < 7$ , а  $pOH > 7$  – это кислые растворы;

в случае если  $[H^+] < [OH^-]$ , то  $pH > 7$ , а  $pOH < 7$  – это щелочные растворы.

Очевидно, что

$$pH + pOH = 14 .$$

Таким образом, можно сказать, что в шкале pH от 0 до 7 – кислые, а от 7 до 14 – щелочные растворы.

Концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , кислотность и щелочность растворов определяют либо с помощью химических индикаторов – органических веществ, которые изменяют свою окраску в определенном интервале pH, либо с помощью специальных приборов – pH-метров.

Например, лакмус имеет красную окраску при  $pH < 5$ , а синюю – при  $pH > 8$ ; от 5 до 8 – диапазон перехода pH.

## 11.9. Произведение растворимости

Подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях.

Поэтому на практике часто приходится иметь дело с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита.

Малорастворимые электролиты при растворении полностью диссоциируют на ионы (в растворе нет нейтральных молекул).

Например, для малорастворимого соединения  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  можно записать следующий обратимый процесс:



а соответствующая ему константа равновесия будет называться **произведением растворимости**:

$$K = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$$

Этот процесс является гетерогенным, поэтому константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов в растворе и не зависит от концентрации твердого компонента.

Правила записи выражений для произведения растворимости ничем не отличаются от правил записи любых выражений для  $K_p$ .

**Произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, участвующих в равновесии, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту, при соответствующем ионе в уравнении равновесия.**

**ПР тесно связано с растворимостью ( $S$  моль/л).**

Так, для электролитов, имеющих катионы и анионы одинакового заряда ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbS}$  и др.), очевидно

$$S = \sqrt{\text{ПР}} \quad \text{а} \quad \text{ПР} = S^2$$

В общем случае разных зарядов катиона ( $n^+$ ) и аниона ( $m^-$ ):

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}} \quad \text{или} \quad \text{ПР} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$



**Очевидно, что ПР, кроме того, можно найти по термодинамическим данным, так как**

$$\text{ПР} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{298}}{RT}\right)$$

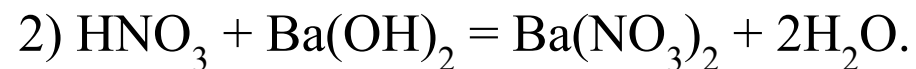
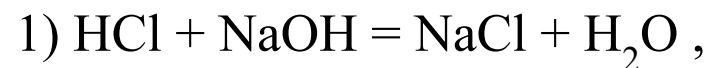
**Из выражения для ПР следует, что при увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР.**

При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка, так как величина ПР не зависит от концентрации.

Таким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.

## 11.10. Реакции в растворах электролитов. Ионообменные реакции

Для растворов электролитов характерно протекание реакций без изменения степени окисления, в ходе которых происходит простой обмен ионами. Прежде всего это реакции взаимодействия сильных кислот с сильными основаниями:



В этих реакциях некоторые ионы совершенно не изменяются.

Например, в первой реакции это ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ .

Действительно, в растворе  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaCl}$  – сильные электролиты, то есть существуют в виде ионов:



Сокращая одинаковые ионы слева и справа, получаем ионную реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:



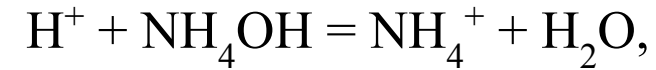
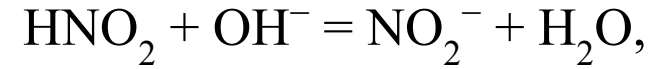
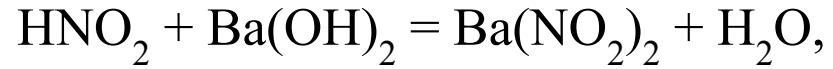
которая имеет место в приведённых выше реакциях нейтрализации сильных кислот сильными основаниями.

**Движущей силой этой реакции является образование слабодиссоциирующей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .**

**Она характеризуется константой равновесия:**

$$K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

**Если хотя бы один из реагентов – слабая кислота или слабое основание, то сущность реакции выражается другими ионными уравнениями:**



и характеризуются константами равновесия:

$$K = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]}$$

и

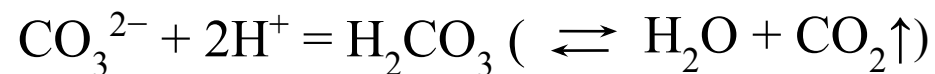
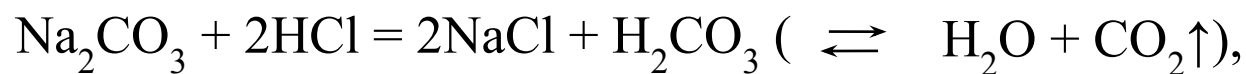
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}$$

в которых, кроме образования воды, играет роль диссоциация слабодиссоциирующего соединения  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  – в приведенных примерах).

**Другие обменные реакции также сопровождаются образованием слабых электролитов – слабодиссоциирующих осадков и молекул (что и является движущей силой этих реакций):**



$$K = \frac{1}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]};$$



$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]};$$

Часто возникает необходимость быстрой качественной оценки силы оснований и кислот без использования соответствующих табличных данных.

Поэтому полезно сформулировать несколько простейших правил, пригодных для растворов обычных (~0,1M) концентраций.

- 1. Сильными являются основания, образованные щелочными, щелочно-земельными металлами, причем их сила возрастает с ростом атомной массы и радиуса катиона.**

**Остальные основания – слабые.**

- 2. Сила оснований уменьшается с увеличением заряда катиона.**

Таким образом, с учетом правил 1 и 2 основания  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  – довольно сильные, их сила уменьшается в этом ряду; основание  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – средней силы, а  $\text{Be}(\text{OH})_2$  – слабое.

**3. Сила бескислородных кислот возрастает с уменьшением энергии связи Н–Э и уменьшением отрицательного заряда Э<sup>n-</sup>.**

Таким образом, в ряду HF, HCl, HBr, HI сила кислоты возрастает (HF – слабая кислота, хотя она и весьма активна во многих реакциях, например, растворяет стекло, кварц!); однако, HF все же сильнее, чем H<sub>2</sub>O, и тем более чем H<sub>3</sub>N.

**4. В случае кислородных кислот общей формулы H<sub>n</sub>XO<sub>m</sub> можно сформулировать несколько правил:**

а) отношение последовательных констант диссоциации многоосновных кислот  $\frac{K_n}{K_{n-1}}$  составляет 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup>.

б) сила кислоты увеличивается с ростом (m – n) в формуле кислоты, что объясняется оттягиванием электронной плотности на атомы кислорода, несвязанные с атомами водорода, что увеличивает полярность связи Н – О –.

Например, в HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> величина (m – n) равна 3, 2, 1 и 0, соответственно, поэтому сила кислот в этом ряду резко уменьшается (K<sub>1</sub> от 10<sup>10</sup> в HClO<sub>4</sub> до примерно 10<sup>-10</sup> в H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>);

в) при одинаковых формулах кислот их сила уменьшается с увеличением радиуса центрального атома X.

Например,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – слабая кислота,  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  – амфотерное соединение,  $\text{H}_3\text{BiO}_3$  – почти не проявляет кислотных свойств, и лучше говорить, что  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – слабое основание.

Естественно, что эти формальные правила имеют многие исключения. Например, при сравнении силы кислот и оснований этим способом необходимо, чтобы они имели одинаковые структурные формулы.