

Растворы.

- **Растворами** называются гомогенные системы, состоящие из двух или более веществ, состав которых может меняться в довольно широких пределах, допустимых растворимостью. Раствор состоит из нескольких компонентов: растворителя (**A**) и растворенного вещества одного или нескольких (**B**).
- **Компонент** – это однородная по химическим свойствам часть термодинамической системы, которая может быть выделена из нее и существовать в свободном виде сколь угодно долго.
- **Растворитель** – это компонент, концентрация которого выше концентрации других компонентов в растворе. Он сохраняет свое фазовое состояние при образовании растворов.

Способы содержания вещества в растворе

Массовая доля растворенного вещества (процентная концентрация (ω)) показывает число г растворенного вещества (m_B) в 100 г раствора (m_p), выражается в %, долях 1:

$$\omega = \frac{m_B \cdot 100}{m_B + m_{p-ля}}$$

- **Мольная доля** (молярная) – это отношение числа молей вещества к сумме чисел молей в растворе:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B};$$

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

- $N_A + N_B = 1.$

-
- **Молярная концентрация (C)** показывает число моль растворенного вещества (n) в 1 дм³ раствора (V):

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m_{\hat{a}}}{M_{\hat{a}-\hat{a}} \cdot V_{\delta-\delta}}$$

- Выражается в моль/дм³, обозначается ,
- **0.1 M** C(H₂SO₄) = 0,1 моль/дм³.

- **Молярная концентрация эквивалента (нормальная, нормальность, эквивалентная)** –

это число молей-эквивалентов
растворенного вещества в 1 дм³
раствора (V):


$$C(1/2H_2SO_4) = \frac{n(1/2H_2SO_4)}{V_{p-pa}} = \frac{m_{\text{в}}}{M(1/2H_2SO_4) \cdot V_{p-pa}}$$

- Выражается в моль/дм³.
Обозначается **н**,
- $C(1/2H_2SO_4) = 0,1$ моль/дм³
децинормальный раствор;
- $C(1/5 KMnO_4) = 0,01$ моль/дм³
(сантинормальный).

-
- **Моляльность (C_m)** показывает число моль (n) растворенного вещества в 1 кг (1000 г) растворителя ($m_{p-ля}$):

$$C_m = \frac{n}{m_{p-ля}} = \frac{m_v \cdot 1000}{M_v \cdot m_{p-ля}}$$

- Выражается в моль/кг растворителя, например $C_m(\text{NaCl}) = 0,05$ моль/кг.

- 
- **Титр по растворённому веществу или просто титр** —

масса растворённого вещества (в граммах), содержащаяся в одном миллилитре (см³) раствора.

$$T = \frac{m}{V}$$

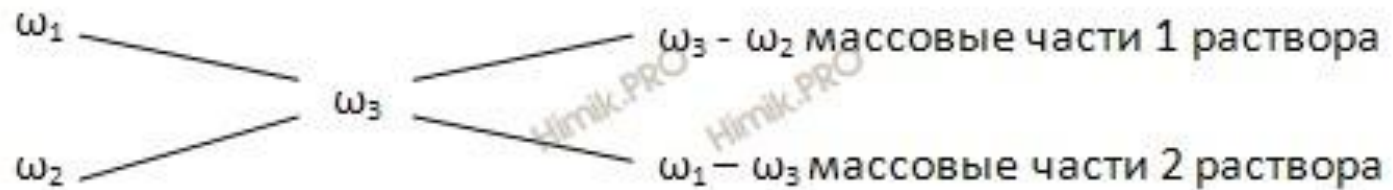
- где
 - T — титр раствора (в г/мл)
 - m — масса растворённого вещества (в г)
 - V — объём раствора (в мл, см³)

Взаимосвязь концентраций

- Молярная концентрация эквивалента и Титр.
- **$C(1/z_A) M(1/z_A) = T 1000$**
- Молярная концентрация эквивалента и массовая доля.
- **$C(1/z_A) = w \rho / M(1/z_A) 100\%$**

Правило смешения (КРЕСТА)

Правило креста (диагональная модель «конверта Пирсона»)
– диагональная схема правила смешения:



- При расчетах слева на концах отрезков записывают массовые доли растворенного вещества в исходных растворах (ω_1, ω_2), на пересечении отрезков – массовую долю растворенного вещества в растворе, который нужно приготовить, справа (на концах отрезков) – разность: вычитают по диагонали из большего меньшее значение.
- Получаемые значения (массовые части) показывают, в каком соотношении надо слить исходные растворы.

Приготовление растворов из кристаллогидратов

- $m_{\text{кр}}$ $m_{\text{бс}}$
- $M_{\text{кр}}$ $M_{\text{бс}}$



Последовательность действий	Выполнение действий
1. Записать формулу кристаллогидрата	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2. Найти молярные массы сульфата натрия и воды	$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$,
3. Найти массу воды в кристаллогидрате	$m(\text{H}_2\text{O}) = 48,3 - 21,3 = 27 \text{ г}$
4. Составить пропорцию и найти массу воды, которая приходится на 1 моль сульфата натрия	$21,3 \text{ г Na}_2\text{SO}_4 - 27 \text{ г H}_2\text{O}$, $142 \text{ г Na}_2\text{SO}_4 - x \text{ г H}_2\text{O}$; $x = 180 \text{ г}$
5. Найти количество вещества воды	$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 180 \text{ (г)}/18 \text{ (г/моль)} = 10 \text{ моль}$
6. Записать формулу кристаллогидрата	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

-
- В практической работе важно уметь быстро переходить от одних единиц концентрации к другим, поэтому важно помнить, что
 - $m_{р-ра} = V_{р-ра} \rho$, (7.7)
 - где $m_{р-ра}$ – масса раствора, г; $V_{р-ра}$ – объем раствора, см³; ρ – плотность раствора, г/ см³.

Современная теория растворения



- Процесс растворения является сложным физико-химическим процессом, в котором наиболее ярко проявляется взаимодействие между частицами (молекулами или ионами) различной химической природы.
- **Современная теория растворения** основана на физической теории Вант-Гоффа и С. Аррениуса и химической теории Д. И. Менделеева. Согласно этой теории процесс растворения состоит из трех стадий:
- 1) механическое разрушение связей между частицами растворенного вещества, например, разрушение кристаллической решетки соли (это физическое явление);
- 2) образование **сольватов (гидратов)**, т. е. нестойких соединений частиц растворенного вещества с молекулами растворителя (это химическое явление);
- 3) самопроизвольный процесс диффузии сольватированных (гидратированных) ионов по всему объему растворителя (это физический процесс). В растворе всякая заряженная частица (ион или полярная молекула) окружается **сольватной оболочкой**, которая состоит из ориентированных соответствующим образом молекул растворителя. Если растворителем является вода, то употребляется термин **гидратная оболочка**, а само явление носит название **гидратация**.

Коллигативные свойства растворов



В конце XIX века Рауль, Вант-Гофф, Аррениус установили весьма важные закономерности, связывающие концентрацию раствора с давлением насыщенного пара растворителя над раствором, температурой кипения и замерзания, осмотическим давлением.

Перечисленные свойства относят к общим свойствам раствора, которые зависят **от концентрации и не зависят от природы растворенного вещества**. Законы Рауля и Вант-Гоффа **справедливы для сильно разбавленных растворов неэлектролитов** (молярная доля растворенного вещества $n_B \ll 0,005$ или молярная концентрация $C < 0,5$ моль/дм³).

Растворы, которые подчиняются этим законам, получили название **идеальных растворов**.

Первый закон Рауля (1887):

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно мольной доле растворенного вещества в растворе:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

- где P_A^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем, Па;
- P_A – давление насыщенного пара над раствором, Па;
- n_B – число молей растворенного вещества;
- n_A – число молей растворителя.

Второй закон Рауля

Абсолютное понижение температуры замерзания или абсолютное повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально его моляльной концентрации.

$$\Delta T_z = E_k C_m \text{ и } \Delta T_k = E_{\Sigma} C_m, \quad (7.9)$$

где ΔT_z – абсолютное понижение температуры замерзания раствора, К; E_k – криоскопическая постоянная, кгК/моль; C_m – моляльная концентрация раствора, моль/кг; ΔT_k – абсолютное повышение температуры кипения раствора, К; E_{Σ} – эбулиоскопическая постоянная, кгК/моль.

- $\Delta T_z = T_{z \text{ р-ля}} - T_{z \text{ р-ра}}; \quad \Delta T_k = T_{k \text{ р-ра}} - T_{k \text{ р-ля}}, (7.10)$
- где $t_{z \text{ р-ля}}$ – температура замерзания растворителя, К;
- $t_{z \text{ р-ра}}$ – температура замерзания раствора, К;
- $t_{k \text{ р-ра}}$ – температура кипения раствора, К;
- $t_{k \text{ р-ля}}$ – температура кипения растворителя, К.

- **Криоскопическая постоянная** показывает абсолютное понижение температуры замерзания раствора неэлектролита, который в одном кг растворителя содержит один моль растворенного вещества. Для воды **$E_k = 1,86 \text{ кгК/моль}$** , следовательно, раствор 1 моля неэлектролита в 1 кг воды замерзает при температуре $-1,86 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **Эбулиоскопическая постоянная** показывает абсолютное повышение температуры кипения раствора неэлектролита, который в одном кг растворителя содержит 1 моль растворенного вещества.
- Для воды **$E_{\text{э}} = 0,52 \text{ кгК/моль}$** , следовательно, раствор 1 моля неэлектролита в 1 кг воды кипит при $100,52 \text{ }^\circ\text{C}$. Уравнения (7.9) и (7.10) используют для определения молярной массы вещества.

Закон Вант-Гоффа

Осмотическое давление растворенного вещества в разбавленном растворе равно тому газовому давлению, которое производило бы это вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре, занимало бы тот же объем, что и раствор.

- Для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа
 - **$pV = nRT$ или $p = nRT/V$.**
- Откуда
 - **$p = CRT$,**
- где p – осмотическое давление, Па;
- C – молярная концентрация раствора, моль/дм³.

- **Осмотическое давление** – это давление, которое наблюдается в растворах и вызывается ударами частиц растворенного вещества о стенки сосуда.
- Его измеряют с помощью приборов- **осмометров**.
Простейший осмометр состоит из широкого сосуда с растворителем и осмотической ячейки с раствором, дно ячейки затянато полупроницаемой мембраной. Мембраны способны пропускать частицы растворителя и задерживать частицы растворенного вещества.
- В осмометре действуют две противоположно направленные силы: сила осмотического давления, которая способствует всасыванию растворителя внутрь осмометра, и гидростатическое давление столба жидкости в осмометре, которая препятствует, и в конечном счете, прекращает осмотическое всасывание растворителя. В момент равновесия осмотическое давление можно рассчитать по уравнению:
- $$\pi = \rho h, \quad (7.12)$$
- где ρ – плотность раствора; h – высота поднятия коллоидного раствора в осмометре.

Схема осмометра

-
-
-
-
-

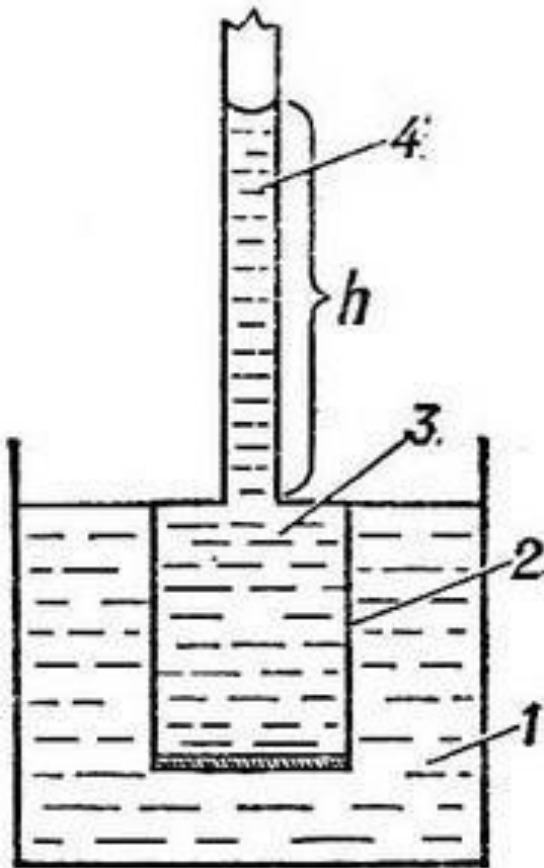
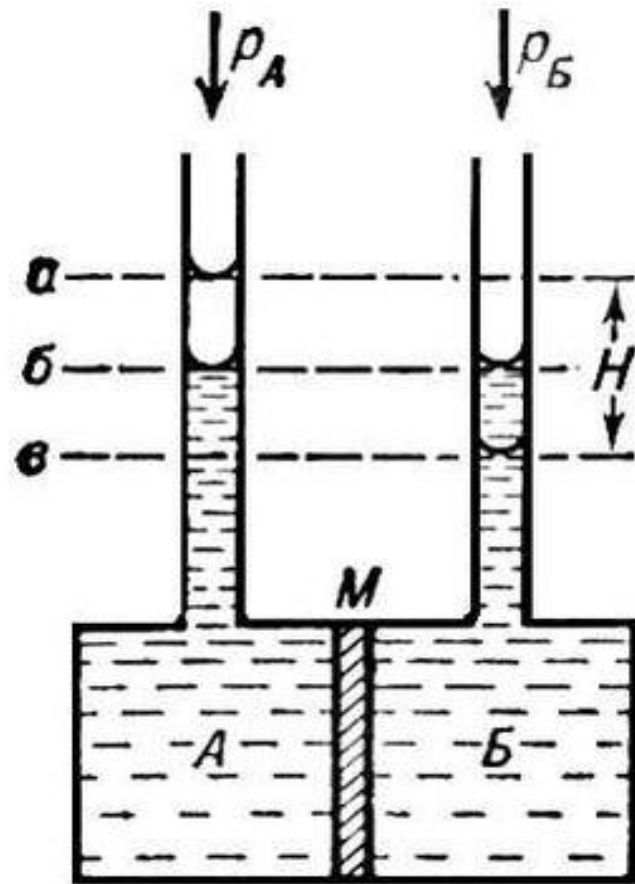


Схема **осмометра**:
1- вода;
2 - целлофановый
мешочек-
полупроницаемый

Принципиальная схема осмометра:

А - камера для раствора; Б - камера



Осмометр 3250 представляет собой прибор для измерения осмотической концентрации. Аппарат разработан фирмой Advanced Instruments на основе многолетнего опыта и новейших научно-технических достижений.



- **Для растворов электролитов** осмотическое давление, определенное на осмометре всегда больше, чем рассчитанное по уравнению (7.11).
- Это связано с тем, что в электролитах молекул диссоциируют на ионы, то есть, увеличивается общее число частиц в растворе, а, следовательно, и осмотическое давление.
- Поэтому Вант-Гофф ввел **изотонический коэффициент** (i), который показывает *во сколько раз осмотическое давление, определенное опытным путем больше рассчитанного*:
 - $$i = n_{оп} / n_{выч.} \quad (7.13)$$
 - Вычисляют изотонический коэффициент по уравнению Аррениуса:
 - $$i = 1 + (k - 1)\alpha, \quad (7.14)$$
 - где k – число ионов, на которое диссоциирует электролит (например, для $AlCl_3 = Al^{+3} + 3Cl^-$, $k = 4$); α – степень диссоциации электролита, которая показывает долю продиссоциированных молекул электролита.
 - **$\alpha = \text{число частиц, подвергнутых диссоциации} / \text{общее число частиц в растворе}$**

- Изотонический коэффициент меняется в пределах от 1 до 5 и относится только к растворенному веществу. Для разбавленных растворов электролитов уравнения (7.8; 7.9 и 7.11) имеют вид:

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = \frac{i n_B}{n_A + i n_B},$$

- **$\Delta t_z = i E k C m$ и $\Delta t_k = i E \alpha C m$,** (7.16)

- **$\pi = i C R T$** (7.17)

- Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются **лишь в разбавленных растворах**. С повышением концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов **идеальных растворов**. Эти отклонения обусловлены взаимодействиями между частицами растворенного вещества, растворенного вещества и растворителя.
- Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен. Поэтому для описания свойств **реальных растворов** сохраняются общие закономерности, идеальных растворов, но вместо концентраций компонентов вводится активность.
- **Активность** (a) связана с концентрацией следующим соотношением:
- $$a = \gamma C, \quad (7.18)$$
- где γ – коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора. Его вычисляют по экспериментальным данным или, используя теоретические методы расчета.

Типы жидких растворов.

Растворимость

- Одни вещества способны растворяться неограниченно (вода и спирт), другие – лишь в ограниченных количествах (поваренная соль в воде).
- **Растворы газов в жидкостях.** Растворимость газов зависит от их природы, характера жидкости, посторонних примесей, а также от давления и температуры. Растворимость одних и тех же газов в различных растворителях разная. **Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных растворителях. И, наоборот, в полярных растворителях лучше растворяются газы, молекулы которых полярны.**
- Например, растворимость **аммиака выше всего в воде, как в сильно полярной жидкости (87,6 г в 100 г H_2O),**
- **в толуоле - как в неполярном растворителе, растворимость его ничтожна (0,048 г в 100 г толуола).**

Закон Генри

Зависимость растворимости газов от давления выражается *законом Генри* (1803): растворимость данного газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C = KP, \quad (7.19)$$

- где C – концентрация газа в жидкости;
- P – давление газа над раствором; K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.
- Растворимость газов в сильной степени зависит от температуры. Согласно принципу Ле-Шателье, который применим для равновесных систем, **растворимость газов будет уменьшаться с нагреванием и увеличиваться при охлаждении.**
- Закон Генри справедлив только для разбавленных растворов и при малых давлениях, т.е. когда газы подчиняются законам идеальных газов. Газы, выступающие во взаимодействии с растворителем (HCl , NH_3 , SO_2 и др.), закону Генри не подчиняются.

Растворы жидкостей в жидкостях.

- В зависимости от природы жидкости могут:
- 1) **смешиваются друг с другом в любых соотношениях** с образованием совершенно однородного раствора (вода и глицерин, вода и этиловый спирт). Для подобных растворов сохраняются общие свойства растворов и выполняются законы Рауля и Вант-Гоффа;
- 2) **обладают ограниченной растворимостью друг в друге** (вода и анилин, вода и эфир). Причем растворимость зависит от природы смешиваемых жидкостей, температуры, концентрации. В зависимости от концентрации могут образовываться три фазы: насыщенный раствор первой жидкости во второй; насыщенный раствор второй жидкости в первой и двухслойная система. Второй вариант наблюдается в том случае, когда силы сцепления между разнородными молекулами значительно меньше сил сцепления между однородными молекулами, т.е. когда положительные отклонения парциальных давлений пара раствора от закона Рауля велики и превосходят некоторую предельную величину;
- 3) **практически не растворимы друг в друге** (вода и бензол, вода и ртуть).

Закон распределения Нернста-Шилова

Если в систему, состоящую из двух взаимно нерастворимых жидкостей, ввести третье вещество, которое растворимо в обеих жидкостях, то оно _____ распределится между ними. При этом выполняется **закон распределения Нернста-Шилова** (1890): при постоянной температуре соотношение равновесных концентраций между несмешивающимися жидкостями (фазами) является величиной постоянной, независимой от общего количества компонентов:

$$K_{рас} = C_A / C_B \quad (7.20)$$

- где $K_{рас}$ – коэффициент распределения (зависит от природы растворителей и растворяемого вещества, температуры);
- C_A и C_B – молярные концентрации вещества в жидкостях (фазах) А и В.
- Закон распределения находится в основе методов экстракции (извлечения), в котором извлекается один из компонентов смесей (растворов) с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором. Применяют, например, при очистке сточных вод, в распределительной хроматографии и т. д.

Растворы твердых тел в жидкостях.

- Растворимость твердых веществ также определяется природой растворителя и растворенного вещества и зависит от температуры и мало изменяется с давлением.
- **Растворимостью (S)** данного вещества называется количество его, выраженное в граммах, насыщающее **100 г растворителя**.
- К **хорошо растворимым** относят вещества, растворяющиеся **более 1 г в 100 г воды**; к малорастворимым относят соединения, растворяющиеся от 0,001 до 1 г в 100 г воды; к нерастворимым относят соединения, растворяющиеся менее 0,001 г в 100 г воды.
- При растворении могут образоваться растворы:
- 1) **ненасыщенные** – это растворы, которые содержат растворяемое вещество в меньшем количестве, чем допустимо растворимостью;
- 2) **насыщенные** – растворы, содержащие максимальное количество вещества, допустимое растворимостью при данной температуре;
- 3) **пересыщенные** – это растворы, содержащие растворяемое вещество в большем количестве, чем насыщенные.
- Пересыщенные растворы метастабильны, т. е. неустойчивы. Их получают путем охлаждения растворов близких к насыщению и применяют для перекристаллизации веществ при их очистке от примесей или выращивании кристаллов. В первом случае охлаждение проводят достаточно быстро, а во втором – медленно.
- При растворении твердых веществ могут образовываться как растворы неэлектролитов, так и растворы электролитов. **К ним применимы общие свойства растворов.**

Свойства слабых электролитов

- При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Электролиты можно поделить на две группы: **слабые и сильные.**
- Слабыми электролитами называют электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, т.е. не на сто процентов. В их растворах устанавливается равновесие между молекулами, которые подверглись диссоциации и продуктами их диссоциации – ионами. Для данной системы можно применить закон действующих масс. Для процесса диссоциации кислоты
- $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
- Константа равновесия K_C в общем виде равна
-

$$K_C = K_D = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

- где a_{H^+} , a_{A^-} , a_{HA} – активность ионов и кислоты ($a = a_{\text{C}}$).

Константа равновесия для процесса диссоциации называется константой диссоциации $K_{\text{д}}$.

- Например, константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

○ Для процесса диссоциации слабого основания



○ Константа диссоциации равна

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{R}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{RON}}}$$

○ Например, константа диссоциации гидроксида аммония



○ равна

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

- Для слабых электролитов константа диссоциации **зависит** от природы диссоциирующего вещества и растворителя, температуры, но не зависит от концентрации раствора. Кривая зависимости константы диссоциации многих электролитов от температуры проходит через максимум. Константа диссоциации является характеристикой силы электролита.
- По величине константы диссоциации слабые электролиты делятся **на умеренно слабые** ($K_d = 10^{-2} - 10^{-4}$),
- **слабые** ($K_d = 10^{-5} - 10^{-9}$)
- и **очень слабые** ($K_d \leq 10^{-10}$).
- Чем **константа диссоциации соединения больше, тем сильнее данный электролит**. Например, уксусная кислота ($K_d = 1,85 \cdot 10^{-5}$) сильнее цианисто-водородной ($K_d = 4,8 \cdot 10^{-10}$), но слабее муравьиной ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$).
- Константа диссоциации имеет постоянное значение (при данной температуре) только для слабых электролитов. Подобного постоянства для сильных электролитов не наблюдается.

- Для многоосновных слабых электролитов константа диссоциации расписывается для каждой ступени диссоциации.

- Например, для ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) константа диссоциации по первой ступени $K_{\text{д1}} = 7,51 \cdot 10^{-3}$,
- по второй ступени $K_{\text{д2}} = 6,23 \cdot 10^{-8}$
- и по третьей $K_{\text{д3}} = 2,2 \cdot 10^{-13}$.
- Для расчетов удобно пользоваться не константой диссоциации $K_{\text{д}}$, а **показателем константы диссоциации** pK , который представляет собой отрицательный десятичный логарифм КД:
- $$\text{pK} = -\lg K_{\text{д}}$$

- Основываясь на законе действующих масс, можно вывести уравнение, которое связывает константу диссоциации K_d электролита со степенью его диссоциации (α) и с концентрацией раствора (C). В случае электролита $KA = K^+$ и A^- .
- Концентрации ионов (активности), рассчитывают по уравнению (7.18), концентрация вещества KA
- $[KA] = (1 - \alpha)C$. $[K^+] = [A^-] = \alpha C$

$$K_d = \frac{(\alpha C)^2}{(1 - \alpha)C}, \quad K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

- где C – молярная концентрация электролита, моль/дм³.
- Выведенная формула (7.26) является аналитическим выражением **закона разбавления Оствальда**.
- Если степень диссоциации значительно меньше единицы, то при приближенных вычислениях можно принять, что $(1-\alpha) \approx 1$. Тогда выражение закона разбавления упрощается:
 - $$K_d = \alpha^2 C, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Последнее соотношение показывает, что при разбавлении раствора (т. е. при уменьшении концентрации электролита C) степень диссоциации электролита возрастает.

Опыт показывает, что для сильных растворов закон разведения Оствальда **не применим**, так как для них величина K_d с увеличением концентрации непрерывно возрастает.

Ионное произведение воды

Химически чистая вода является очень слабым электролитом, который при диссоциации образует ионы водорода (H^+) и гидроксид-ионы (OH^-):

- $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.
- Этому процессу соответствует константа диссоциации

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- Поскольку степень диссоциации воды мала, уравнение (7.28) можно записать в виде:
- $K_{\text{д}}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$

- где K_w – ионное произведение воды.
- При 295 К $K_w = 10^{-14}$, поэтому $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/дм³.

С увеличением температуры K_w увеличивается. Если прологарифмировать уравнение (7.29) и умножить на -1, то получим

- **$-pK_w = pH + pOH = 14.$**
(7.30)

- где pK_w – показатель ионного произведения воды; pH – водородный показатель или кислотность раствора; pOH – показатель гидроксид-ионов.
- Величина pH используется для определения характера реакции раствора. Если $pH = 7$, то реакция нейтральная; если $pH < 7$, то реакция среды кислая; если $pH > 7$, то реакция щелочная.

Произведение растворимости


В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается равновесие между осадком (твёрдой фазой) электролита и ионами электролита в растворе,



Поскольку в растворах электролитов состояние ионов определяется их активностями, то константа равновесия последнего процесса имеет вид:

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{Ba}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}}}{a_{\text{BaSO}_4}}$$

- Активность твёрдого сульфата бария есть величина постоянная, a , следовательно, произведение $K_{\text{д}} a_{\text{BaSO}_4}$ тоже является при данной температуре константой.
- Отсюда следует, что произведение активностей ионов так же представляет собой постоянную величину, называемую **произведением растворимости (ПР)**:
- $a(\text{Ba}^{+2})a(\text{SO}_4^{-2}) = \text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,08 \cdot 10^{-10}$

- 
- Исходя из значений P_R , можно вычислить растворимость малорастворимых электролитов в воде и растворах, содержащих другие электролиты. Значения P_R для большинства электролитов – табличные величины.

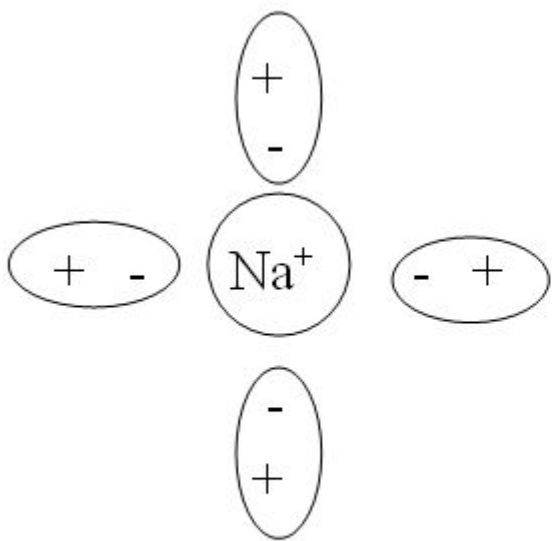
Свойства сильных электролитов

- Электролиты, практически полностью диссоциирующие в водных растворах, называются **сильными электролитами**. К сильным электролитам относятся большинство солей, которые уже в кристаллическом состоянии построены из ионов (они хорошо растворяются в воде), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (щелочи), некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4).

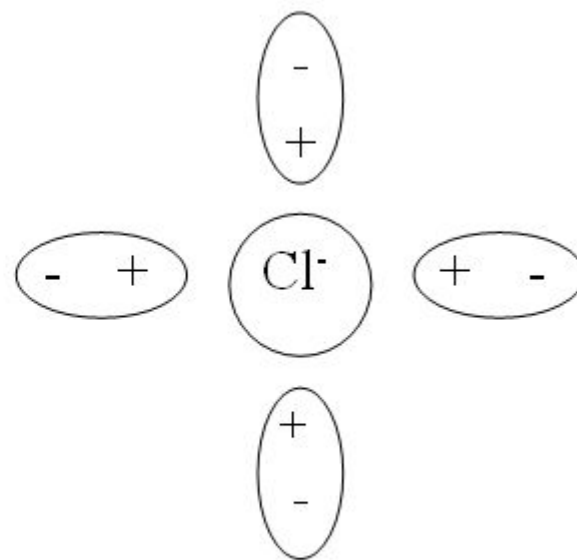
Теория сильных электролитов

- Разработана П. Дебаем и Э. Хюккелем (1923). Согласно этой теории, в растворах сильных электролитов действуют электростатические силы притяжения между разноименными ионами и силы отталкивания – между одноименными.
- Вокруг каждого иона образуется **ионная атмосфера**, состоящая из ионов противоположного знака. Каждый из ионов этой атмосферы находится в окружении другой ионной атмосферы. Поэтому раствор сильного электролита можно рассматривать как **систему равномерно распределенных по всему объему раствора разноименных ионов**, каждый из которых находится в центре силового поля создаваемого окружающими ионами.

- По определению, для сильных электролитов **истинная степень диссоциации $\alpha = 1$** . В их растворах не обнаружено недиссоциированных молекул. Несмотря на это экспериментальные методы исследования степени диссоциации (самый простой основан на измерении электропроводности растворов) дают значения этой величины меньше 1.
- Экспериментальное значение степени диссоциации сильного электролита называется **кажущейся степенью ЭД (α_k)**, причем всегда
- **$\alpha_k < \alpha = 1$ (α - истинная степень ЭД).**
- Кажущаяся степень ЭД зависит от концентрации сильного электролита в растворе (чем больше концентрация, тем меньше α_k).
- **Несоответствие между α и α_k** объясняется взаимодействием сольватированных ионов электролита с образованием ионных пар.
- Например, явления происходящие в водном растворе хлорида натрия. Как и любой другой сильный электролит, твердый NaCl переходит в раствор только в виде ионов (Na^+ и Cl^-). Ионы эти гидратированы (окружены диполями молекул воды):



Na^+ (aq)



Cl^- (aq)

Внешняя поверхность гидратной оболочки имеет тот же по знаку заряд, что и центральный ион. Сольватированные катион и анион в результате столкновения друг с другом могут образовывать **неустойчивую квазичастицу**: $\text{Na}^+(\text{aq}) \cdot \text{Cl}^-(\text{aq})$. Эта квазичастица называется ионной парой. Ионные пары довольно легко разрушаются при соударении с другими частицами. Описанные выше явления можно изобразить в виде схемы:



- Для описания состояния ионов в растворе пользуются их активностью, т. е. условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах ($a = \gamma C$). Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры.
- В области разбавленных растворов (концентрация ниже $0,1$ моль/дм³) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе и мало зависят от природы растворенных веществ.
- **Правило ионной силы.** Согласно этому правилу, ионы с одинаковыми зарядами, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. **Ионной силой раствора (I)** называется полусумма произведений концентраций всех ионов присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:
- $$I = 0,5 \sum C_i z_i^2 \quad (7.36)$$

-
- Например, ионная сила раствора хлорида алюминия с концентрацией 0.01 моль/дм³, диссоциирующего
 - $\text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{+3} + 3\text{Cl}^-$,
 - $I = 0,5(0,01 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 1) = 0,06$

-
- Для разбавленных растворов, ионная сила которых не превышает 0,01, коэффициент активности ионов связан с ионной силой раствора следующим соотношением:

- $\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{I} \quad (7.37)$

-
- Коэффициенты активности широко используются в практике и теоретических расчетах, но сами по себе не раскрывают природу процессов, протекающих в реальных системах. Они просто позволяют, используя простейшие соотношения, быстро и легко рассчитать реальные свойства разбавленных растворов сильных электролитов.
 - Таким образом, поведение растворов слабых электролитов описывается законом разведения Оствальда, а разбавленных растворов сильных электролитов – моделью ионной атмосферы Дебая-Хюккеля. Однако общая теория растворов, охватывающая все виды растворов электролитов и весь диапазон концентраций, до сих пор не создана.