

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) (ω) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (выражается в процентах или в долях единицы)**
- 2. Молярная доля (χ) – 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 (ΔH) и объемных (ΔV) 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 ΔH_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 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_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 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 χ_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.

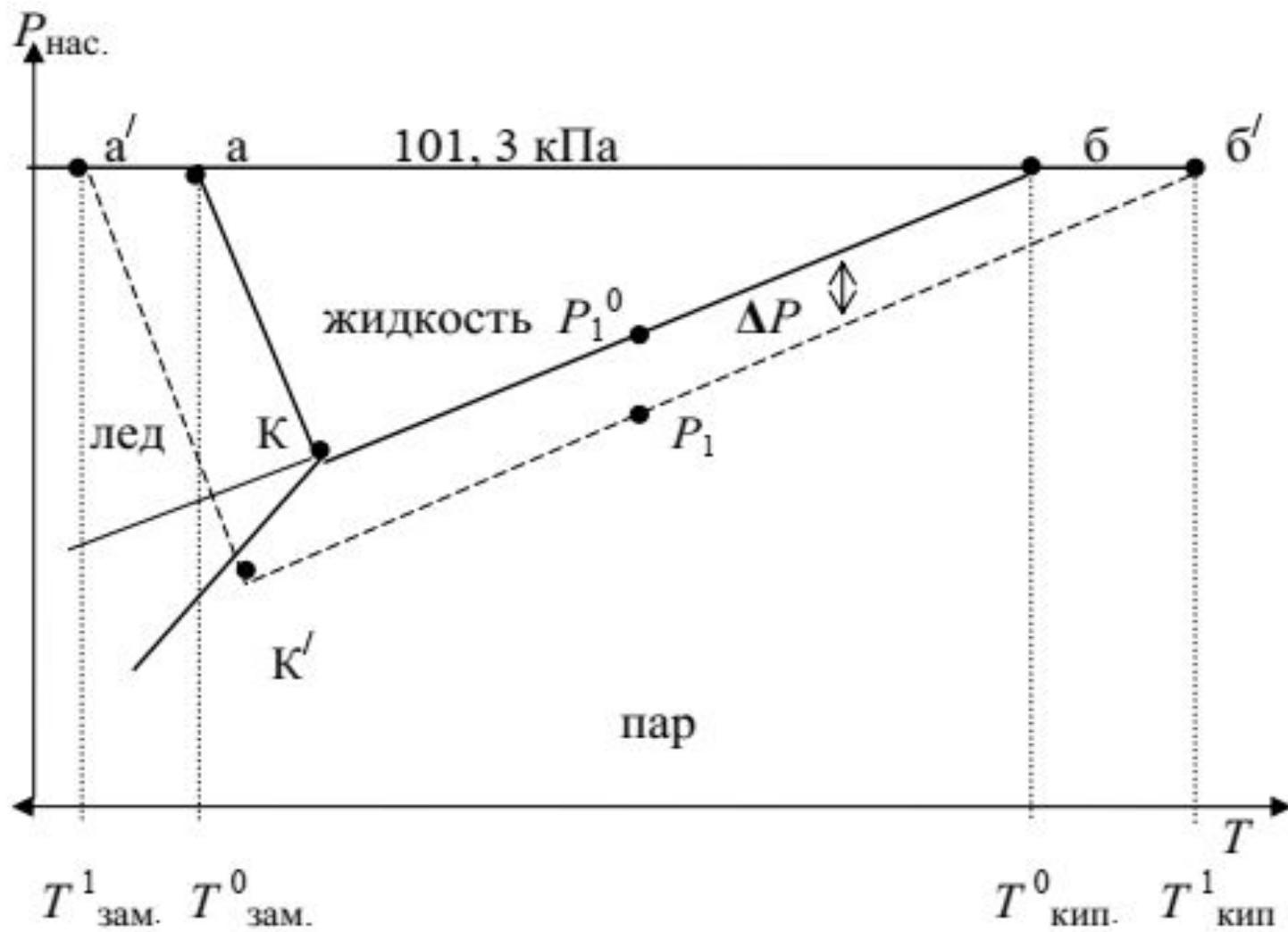


Диаграмма состояния воды (схема) и влияние на нее растворения нелетучего вещества (прерывистые линии)

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 K' .

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

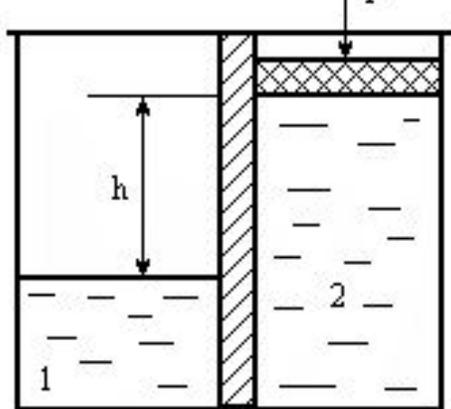
Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора.

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 (H_2O), 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.

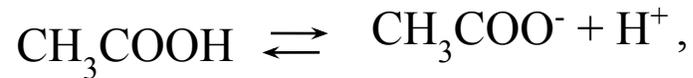
Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень электролитической диссоциации (α)**:

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

По величине α 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 α увеличивается с уменьшением концентрации (C).

Коллигативные свойства (ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$) 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.

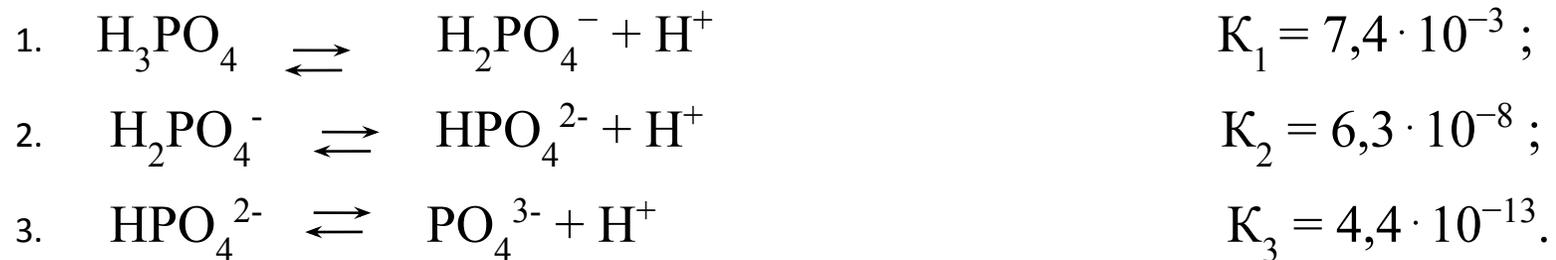
В соответствии с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы H^+ и соответствующие анионы; основания – на ионы OH^- и катионы; соли – на анионы и катионы.

Сила любого электролита определяется степенью диссоциации α или связанной с ней константой диссоциации K_d .

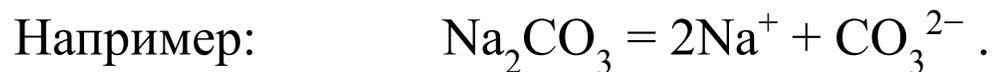
При этом сила электролита зависит и от концентрации.

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 (Na_2CO_3 , NaCl , K_2SO_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 H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы 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 Ag_2CO_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 (AgCl , 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

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

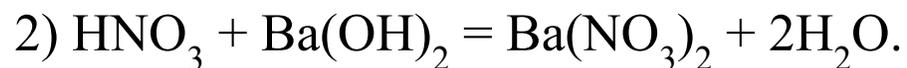
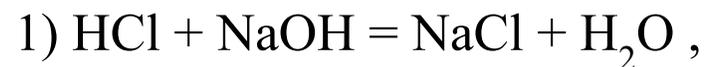
Из выражения для ПР следует, что при увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР.

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 Cl^- и Na^+ .

Действительно, в растворе HCl , NaOH и NaCl – сильные электролиты, то есть существуют в виде ионов:



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



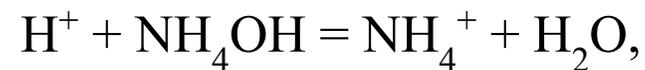
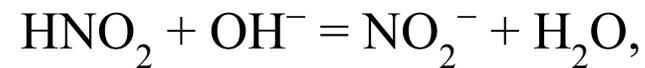
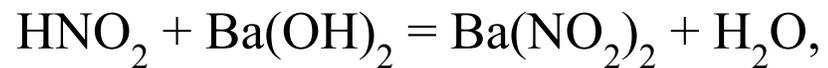
которая имеет место в приведённых выше реакциях нейтрализации сильных кислот сильными основаниями.

Движущей силой этой реакции является образование слабодиссоциирующей молекулы H_2O .

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

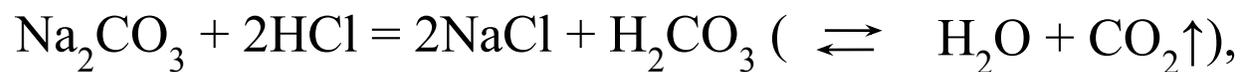
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}$$

в которых, кроме образования воды, играет роль диссоциация слабодиссоциирующего соединения HNO_2 и NH_4OH – 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 Ba^{2+} , Sr^{2+} , 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 Эⁿ⁻.

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 H₂O, и тем более чем H₃N.

4. В случае кислородных кислот общей формулы H_nXO_m можно сформулировать несколько правил:

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

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 HClO₄, HNO₃, H₃PO₄ и H₃BO₃ величина (m – n) равна 3, 2, 1 и 0, соответственно, поэтому сила кислот в этом ряду резко уменьшается (K₁ от 10¹⁰ в HClO₄ до примерно 10⁻¹⁰ в H₃BO₃);

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

Например, H_3AsO_3 – слабая кислота, H_3SbO_3 – амфотерное соединение, H_3BiO_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.