

РАСТВОРЫ

Системы, в которых одно вещество распределено (диспергировано) в другом – называются дисперсными.

Сплошная фаза - *дисперсная среда*.

Прерывистая фаза (частицы) - *дисперсная фаза*.

Если дисперсные частицы больше молекул, то дисперсная система неустойчива и становится неоднородной: распределенное вещество в зависимости от его плотности поднимается или выпадает в осадок. Этот процесс называется седиментацией.

Виды дисперсных систем

1) Грубодисперсные (взвеси). $r_{\text{частиц}} > 1 \text{ мк} (10^{-4} \text{ см})$.

Взвеси делятся на суспензии и эмульсии.

Дисперсная система, состоящая из жидкости, в которой распределено твердое вещество, называется суспензией, (например, краски).

Если в одной жидкости распределены мелкие капельки другой жидкости, то такая система называется эмульсией. (например, молоко, майонез).

2) Тонкодисперсные (коллоидные) системы (коллоидные растворы) $r_{\text{частиц}} = 1 - 0,1 \text{ мк}$.

3) Растворы, или истинные растворы – $r_{\text{частиц}} < 0,1 \text{ мк}$.

Строение коллоидных частиц



Лиофильные (гидрофильные) коллоиды - растворитель взаимодействует с ядрами частиц.

Лиофобные (гидрофобные) коллоиды - растворитель не взаимодействует с ядром частицы.

Поверхностная энергия

Для границы раздела:

- 1) жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело применяют термин межфазная энергия.
- 2) жидкость – газ (пар) используют термин удельная поверхностная энергия, называемая, поверхностным натяжением (σ).

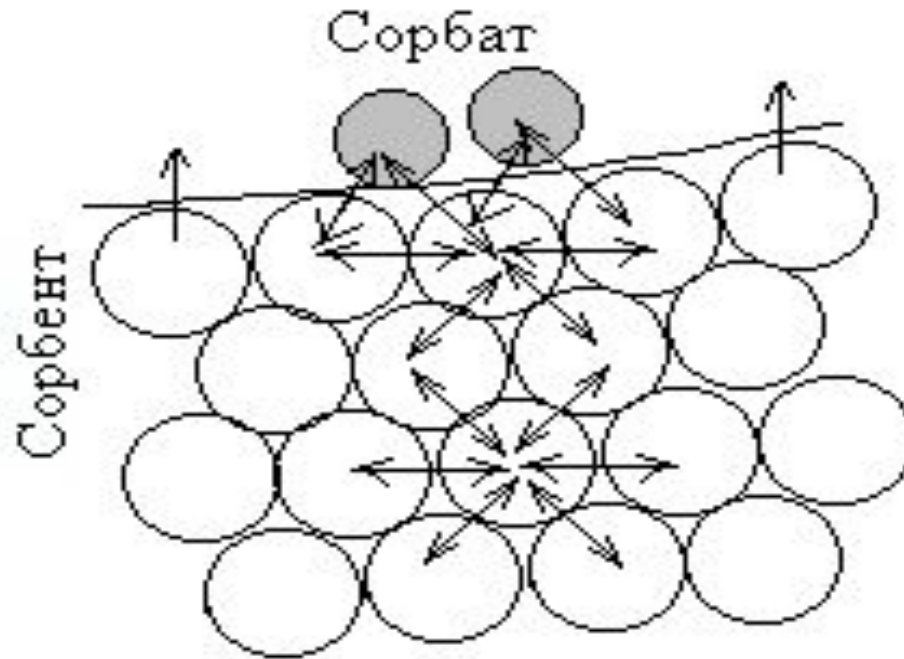
Поверхностная энергия: $\Delta G = \sigma \cdot S$.

Процесс поглощения одного вещества поверхностью или объёмом другого – это **сорбция**.

Вещество, частицы которого поглощаются, (газ, жидкость или растворенный компонент) называется **сорбат**, а поглотитель – чаще всего твердое тело, но может быть и жидкость – **сорбент**.

Изменение (обычно повышение) концентрации вещества на границе раздела фаз называется **адсорбцией**.

Если вещество поглощается всем объёмом другого вещества - это **абсорбция**.



Вещества активно сорбируясь на поверхности могут изменять свойства поверхности в нужном направлении (уменьшать –ПАВ, увеличивать ПнеАВ, не изменять –ПиноАВ)

Удельной поверхностью - площадь, приходящейся на единицу массы сорбента.

$$S_0 = S/m$$

S – площадь поверхности сорбента,

m – масса сорбента.

$$m = \rho V$$

ρ - так называемая насыпная плотность,

V – объём,

$$S_0 = S/\rho V$$

Адсорбционная способность тем больше, чем меньше линейные размеры частиц сорбента.

Различают физическую адсорбцию и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции:

- 1) Возникают непрочные межмолекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса).
- 2) Теплота адсорбции невелика $\Delta H^0_{298}=(0-20)$ кДж/моль.
- 3) Адсорбция обратима.

При химической адсорбции:

1) Возникают прочные химические связи.

2) Энергия хемосорбции значительна

$\Delta H \sim 100$ кДж/моль.

3) Хемосорбция может распространяться вглубь, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

В зависимости от типа адсорбирующихся частиц различают молекулярную и ионную адсорбцию.

Изотерма адсорбции.

Процесс отрыва частиц сорбата от поверхности сорбента, т.е. явление, обратное адсорбции, называется десорбцией.

Степень заполнения поверхности адсорбента:

$$\Theta = \Gamma / \Gamma_{\text{макс}}$$

Доля свободной площади поверхности сорбента-
(1- Θ)

$$V_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} * C * (1 - \Theta)$$

$k_{\text{адс}}$ – константа скорости адсорбции.

$$V_{\text{десорб}} = k_{\text{десорб}} * \Theta$$

$k_{\text{десорб}}$ – константа скорости десорбции.

C – концентрация сорбата в объёме.

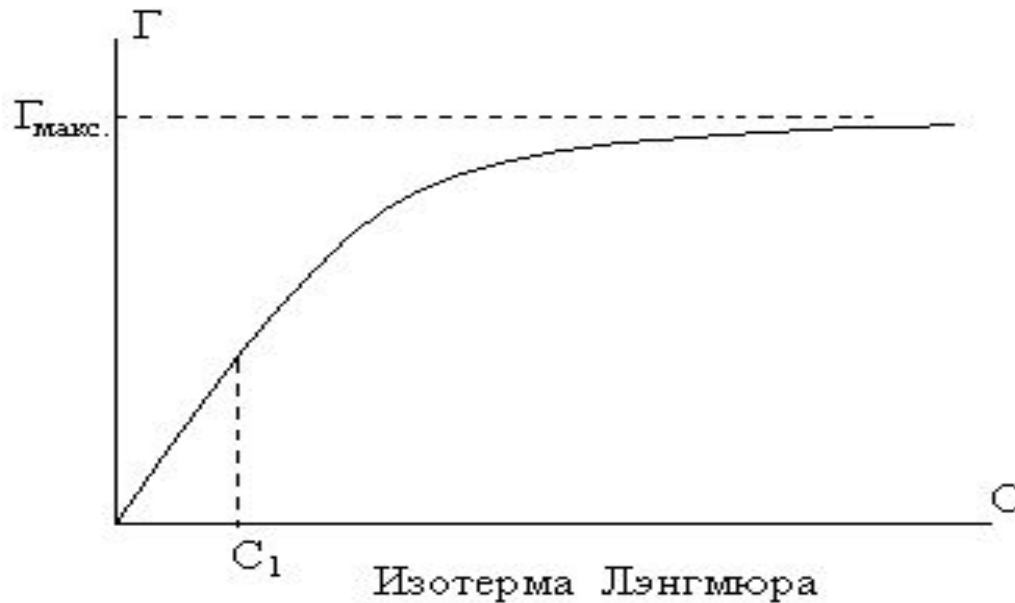
В условиях равновесия $V_{\text{адс}} = V_{\text{десорб}}$

$$K_{\text{адс}}/K_{\text{десорб}} = K_c = \Theta / C(1 - \Theta)$$

K_c - константа адсорбционного равновесия при заданной температуре.

Уравнение изотермы адсорбции:

$$\Theta = K_c * C / (1 + K_c * C) \quad \Gamma = \Gamma_{\text{макс}} * K_c * C / (1 + K_c * C)$$



В области малых равновесных концентраций:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \cdot K_c \cdot C$$

Жидкостная – адсорбция твердой неподвижной фазой из потока раствора жидкости.

Газовая – адсорбция веществ из потока газа – применяется в двух основных вариантах:

а) ***газо-адсорбционная*** – адсорбция твердой неподвижной фазой.

б) ***газо-жидкостная*** – адсорбция веществ из газового потока нелетучей высокомолекулярной жидкостью.

Раствор - это многокомпонентная однофазная система переменного состава.

Раствор - это продукт физического или химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества, при котором растворенное вещество диспергируется до молекул или ионов.

Состоит из растворителя и растворенного вещества.

Растворитель – компонент раствора, который не меняет в процессе растворения своего агрегатного состояния.

Виды растворов по фазовому состоянию растворителя:

1) газообразный, 2) твердый, 3) жидкий.

Газовые растворы - физическая смесь не взаимодействующих веществ (воздух).

Давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов.

$$P = \sum p_i$$

Пример: воздух

$$P_{O_2} = 21 * 760 / 100 = 159,6 \text{ мм. рт. ст.}$$

$$P_{N_2} = 78 * 760 / 100 = 590,6 \text{ мм. рт. ст.}$$

При высоких давлениях повышается растворимость в газах твердых веществ. При высоких давлениях и низких температурах газовые растворы могут расслаиваться, растворимость становится не бесконечной.

Твердые растворы

Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения.

Твердые растворы замещения образуются, если:

- а) кристаллические решетки растворителя и растворенного вещества одноптипны;
- б) размеры частиц компонентов близки;
- в) близки химические свойства компонентов (одинаков тип химической связи).

Твердые растворы замещения есть во всех типах кристаллических решеток, которые мы рассматривали

**Кристаллическая
решетка**

Ковалентная

Ионная

Металлическая

Молекулярная

**Твердые растворы
замещения**

Si-Ge, Se-Te

KCl-KBr, K₂SO₄-K₂BeF₄

Ag-Au, Au-Pt

Br₂-I₂

Компоненты в таких растворах имеют неограниченную растворимость друг в друге.

Твердые растворы внедрения образуют два компонента, когда частиц одного компонента не превышает $2/3$ размера частиц другого, путем проникновения меньших по размеру частиц в междоузлия кристаллической решетки, образованной более крупными частицами.

Например: углерод в железе, водород в палладии. Компоненты в таких растворах имеют ограниченную растворимость друг в друге.

По типу растворителя растворы бывают:
протонные и апротонные.

Растворитель протонный, если его молекулы способны отщиплять ион H^+ (H_2O , HCN и др.).

Такие вещества называются протогенными, они вступают в реакции с веществами, присоединяющими H^+ (протофильными – "люблю" "протон").

Апротонные не образуют ион H^+ .

Например, бензол, ацетон и др.

Жидкие растворы.

По исходному фазовому состоянию растворяемого вещества делятся:

- 1) Газ в жидкости – раствор CO_2 в воде;
- 2) Жидкость в жидкости – раствор кислоты;
- 3) Твердое вещество в жидкости – растворы солей.

Взаимодействие между растворителем и растворенным веществом сопровождается диссоциацией и ионизацией.

Диссоциация – это процесс разделения под действием растворителя ионов, уже имеющих в растворяемом веществе. **Ионизация** – процесс образования ионов под действием растворителя.

Теплота растворения вещества равна:

$$Q_{\text{раств}} = Q_2 - Q_1$$

Q_1 - энергия, необходимая для разрушения структуры растворенного вещества;

Q_2 -энергия, выделяющаяся при взаимодействии растворителя и растворенного вещества.

Для разных веществ она различна.

Если $Q_1 > Q_2$, процесс растворения эндотермический.

Если $Q_1 < Q_2$, процесс растворения экзотермический.

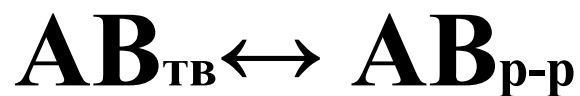
Раствор остается истинным, если размер частиц растворенного вещества не превышает 1 нм.

Сольватная теория раствора:

1) Растворение - физический процесс, т.к. сопровождается тепловым эффектом.

2) Растворение — химический процесс, т.к. сопровождается изменением объема.

3) Растворы механические смеси, т.к. не имеют постоянного химического состава.



*Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием (осаждением) вещества, называется **насыщенным**, а концентрация такого раствора – **растворимостью**.*

Растворимость бывает полная (спирт – вода), ограниченная (соль – вода) или практически нерастворимость (мел – вода).

Растворимость газов уменьшается с увеличением температуры.

закон Генри: Растворимость газов в жидкости пропорциональна их парциальному давлению над жидкостью.

$$s_{\text{Г}} = k \cdot P$$

k - коэффициент, зависит от вида растворителя и от температуры.

Растворимость твердых веществ увеличивается с увеличением температуры, за исключением некоторых.

При понижении температуры насыщенного раствора в определенных условиях растворенное вещество может не выпадать в осадок и концентрация раствора может оказаться выше, чем насыщенного раствора при данной температуре. Такой раствор называется *пересыщенным*.

Насыщенный раствор – стабильная система, пересыщенный – нестабильная система.

Идеальные растворы, в которых не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы.

Образование этих растворов не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H = 0$) и каждый компонент ведет себя независимо от других компонентов.

К идеальным растворам по свойствам приближаются очень разбавленные растворы.

Коллигативные свойства растворов.

Свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ **коллигативными** или ***коллективными***.

Давление пара над раствором

Жидкость \leftrightarrow Пар $\Delta G = 0$.

P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем. $N_1 = 1$ – мольная доля растворителя.

Концентрация растворителя уменьшается при внесении нелетучего растворенного вещества, $N_1 < 1$.

Равновесие *Жидкость* \leftrightarrow *Пар* нарушается и начинает идти процесс ослабления воздействия, т. е. конденсация.

Первый закон Рауля

$$P_1 < P_0; \quad P_1 = P_0 N_1$$

Давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя.

$$N_1 = 1 - N_2$$

$$P_1 = P_0(1 - N_2) = P_0 - P_0 N_2$$

N_2 -мольная доля растворенного вещества

$$(P_0 - P_1) / P_0 = N_2$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе. Это две формулировки закона Рауля.

Для электролитов первый закон Рауля:

$$(P_0 - P_1) / P_0 = i \cdot N_2$$

i – изотонический коэффициент, учитывают увеличение числа частиц из-за диссоциации.

$$i = 1 + (k - 1) \cdot \alpha$$

k – число частиц, на которые распадается молекула электролита.

α – степень диссоциации.

Второй закон Рауля.

Повышение температуры кипения или уменьшения температуры кристаллизации раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.

$$\Delta t_{\text{кип}} = C_m * E$$

E – эбулиоскопическая константа

$$E = RT^2_{1(\text{исп})}/1000\Delta H_{1\text{исп}}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = C_m * K$$

K – криоскопическая константа

$$K = RT^2_{1(\text{зам})}/1000\Delta H_{1\text{зам}}$$

$$C_m = m_{\text{р.в.}} * 1000 / M_{\text{р.в.}} * m_{\text{р-ля}}$$

Вторая формулировка второго закона Рауля: *Повышение температуры кипения и понижение температуры застывания растворов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.*

Для электролитов второй закон Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m$$
$$\Delta T_{\text{замерз}} = i \cdot K \cdot C_m$$

Осмотическое давление.

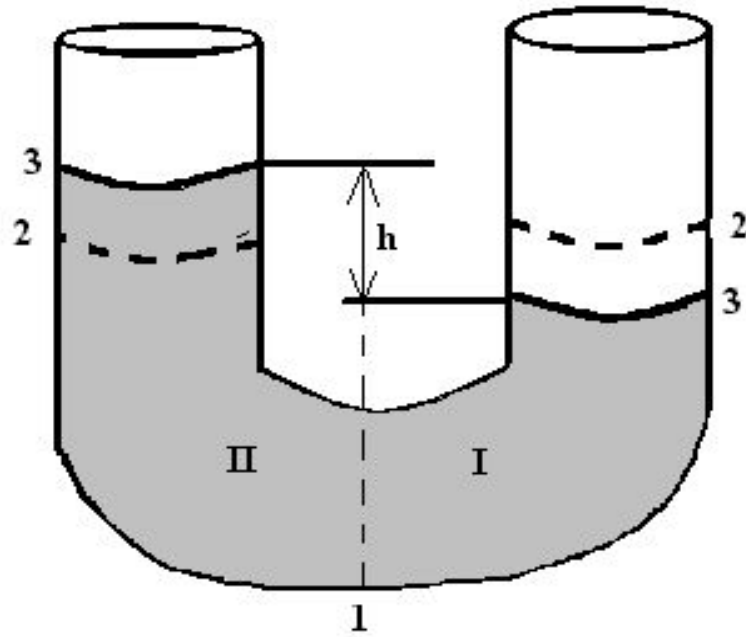


Схема возникновения осмоса

1-полупроницаемая перегородка

2-начальный уровень растворов I и II ($C_I > C_{II}$)

3-равновесный уровень растворов

$$\Pi_{осм} = C_M \cdot R \cdot T$$

$$\Pi_{осм} \cdot V = n \cdot R \cdot T - \text{закон Вант-Гоффа.}$$

Осмотическое давление -это давление, которое создавало бы растворенное вещество в объеме раствора V , если бы его молекулы были в газообразном состоянии.

Для электролитов закон Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} * V = i * n * R * T$$

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

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

Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются в разбавленных растворах неэлектролитов.

При увеличении концентрации возникают отклонения от законов идеальных растворов.

Влияние этих отклонений убирается, если концентрацию вещества заменить на активность.

Активность связана с концентрацией

$$a = f \cdot c.$$

f – коэффициент активности, учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе.

f = экспериментальная / теоретическая

Химические равновесия в растворах

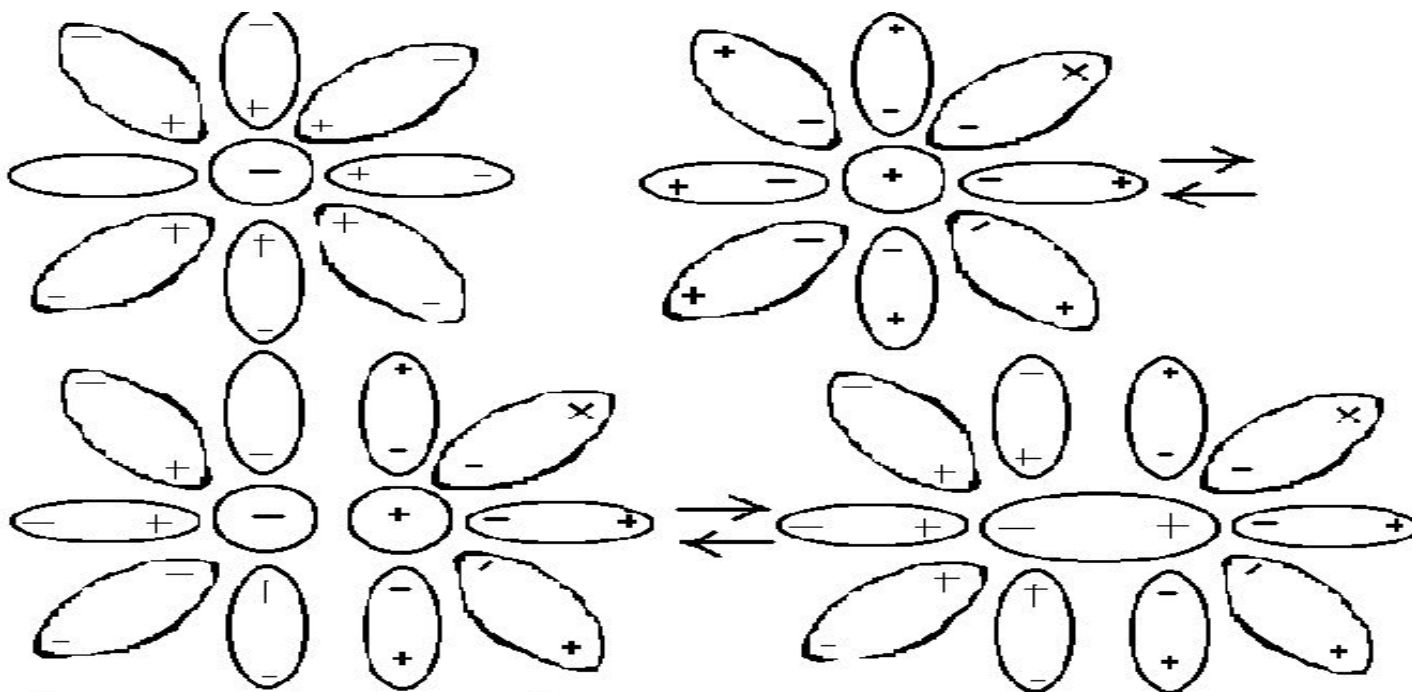


Схема взаимодействия полярной молекулы растворимого вещества с полярными молекулами растворителя (сольватация)

Химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем состоит из:

- 1) молекулярная диссоциация
- 2) электролитическая диссоциация

Первая стадия происходит из-за химического взаимодействия между молекулами растворенного вещества АВ и (n+m) молекулами растворителя S. Образуется сольватированная молекула АВ (n+m)S: $AB + (n+m)S = AB(n+m)S$.

Вторая стадия - сольват диссоциирует на сольватированные ионы:



Процесс сольватации может остановиться на любой стадии.

Если процесс сольватации останавливается на стадии молекулярной диссоциации, то система является раствором не электролита.

Если процесс сольватации протекает до стадии электролитической диссоциации, то система является раствором электролита.

Вещества придают раствору электролитическую проводимость, если они являются ионными кристаллами (NaCl), или молекулами способными распадаться на ионы (HCl), или вызывать ионизацию молекул растворителя ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

Проводимость в электролитах осуществляется гидратированными ионами M^+ и A^- . Электролиты считаются проводниками второго рода.

Теория Аррениуса.

1) Электролитическая диссоциация - распад растворенных веществ на ионы.

2) Ионы H^+ и OH^- - продукты **автодиссоциации воды**:



3) Кислоты образуют в растворе ионы H^+ :



4) Основания - образуют в растворе ионы OH^- :



5) Кислоты и основания, для которых степень распада на ионы имеет значение, близкое к единице, названы Аррениусом сильными (HNO_3 , NaOH), а остальные - слабыми (HNO_2 , NH_4OH).

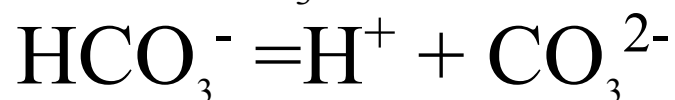
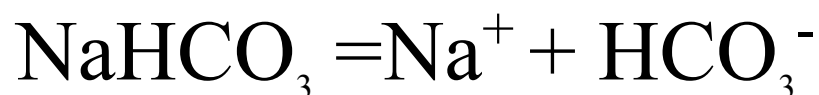
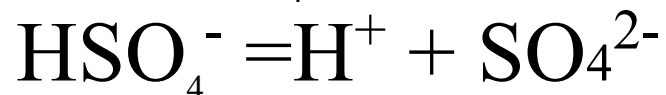
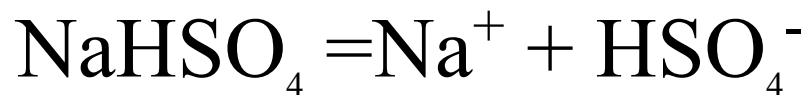
Недостатки теории Аррениуса.

- 1) Не объясняла, что в разбавленном растворе степень диссоциации слабой кислоты или основания становилась больше, чем в концентрированном.
- 2) Вода является лишь растворителем (средой) и химически не участвует в реакциях диссоциации кислот и оснований.

На самом деле после растворения их в воде протекает не просто распад на ионы, а химическая реакция между молекулами вещества и воды.

3) Не объясняла диссоциацию кислых солей.

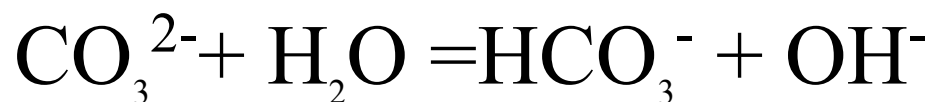
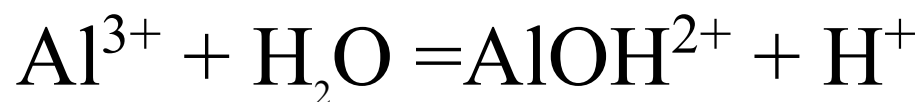
По Аррениусу:



При этом они должны иметь в растворе кислотную среду (избыток ионов H^+).

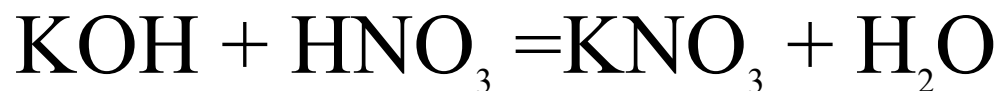
Эксперимент показал, что в растворе NaHSO_4 среда кислотная, а в растворе NaHCO_3 - щелочная, хотя избыточное содержание гидроксид-ионов OH^- отсутствует.

4) Не объясняла гидролиз солей, образованных слабыми кислотами или слабыми основаниями, например:



Подобные соли создают в растворе кислотную или щелочную среду, но кислотами или основаниями по Аррениусу они не являются.

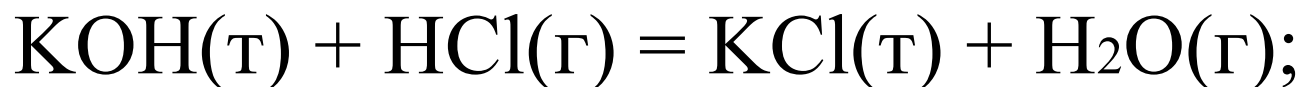
5) По Аррениусу реакции нейтрализации типа:



проходят только в водном растворе.

Но известно много реакций, схожих с реакциями нейтрализации, но протекающих или в неводных растворителях, или не в растворе.

Например:



Процесс распада вещества при его растворении на ионы называют электролитической диссоциацией.

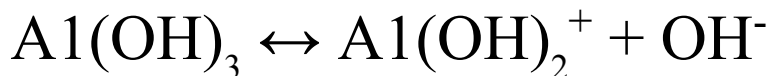
Теории электролитической диссоциации.

1) Теории механизма электролитической диссоциации:

1) Кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием только катионов H^+ :



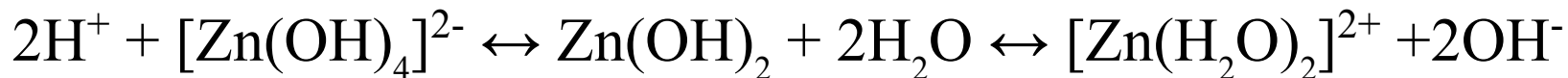
2) Электролит, диссоциирующий с образованием только анионов OH^- , называют основанием



3) Существуют электролиты, которые могут диссоциировать как кислоты, и как основания :



Это амфотерные электролиты, например:



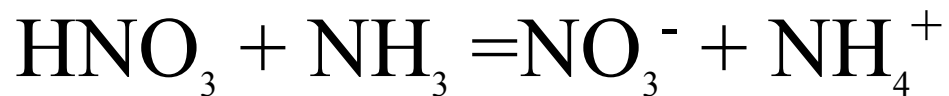
2) Протонная теория кислот и оснований.

Кислоту считают донором протонов, основание – акцептором протонов.

Основание + протон \leftrightarrow кислота.

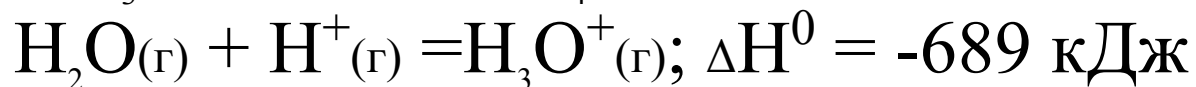
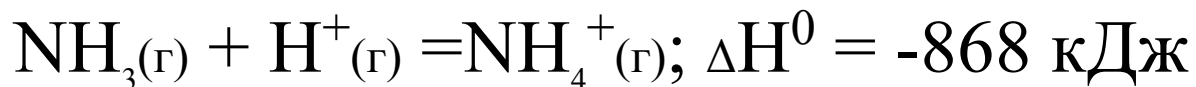
Основание и кислота, связанные этим соотношением называются сопряженными.

Например,



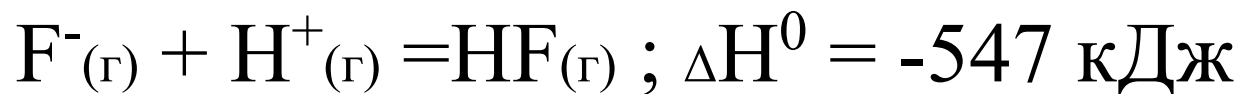
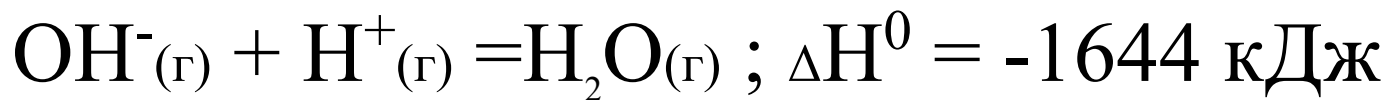
сопряженные пары $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ и $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Энергия, которая выделяется при присоединении протона к молекуле или иону является количественной характеристикой кислотно-основных свойств, и называется **протонным сродством**.



NH_3 - более сильный акцептор протона и более сильное основание, чем H_2O , а NH_4^+ , наоборот, более слабый донор протона и более слабая кислота, чем H_3O^+ .

В ряду жидких веществ: NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCN , H_2S , CH_3COOH , HNO_3 , H_2SO_4 , HF , HClO_4 сродство к протону убывает



OH^- - более сильное основание, чем F^- , а H_2O - более слабая кислота, чем HF .

В ряду анионов S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^- , OH^- , F^- , CN^- , CH_3COO^- , HS^- , NO_3^- , HSO_4^- , ClO_4^- сродство к протону убывает.

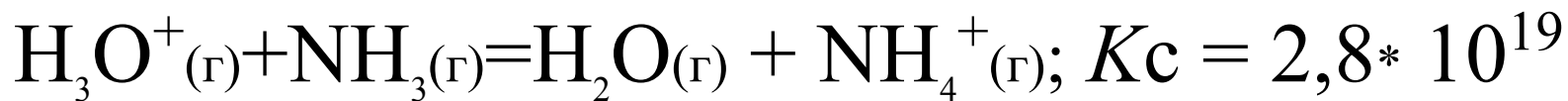
Протон никогда не появляется в химических реакциях как свободная частица.

Вода хорошо акцептирует протоны:



Конкуренция за обладание протоном делает кислотно-основную реакцию обратимой и приводит ее к состоянию протолитического равновесия с определенным значением константы равновесия K_c при $T = \text{const}$.

Протолитическое равновесие всегда смещено в сторону более слабых протолитов.

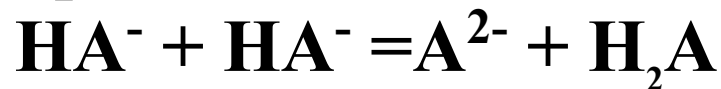


равновесие почти полностью смещено
вправо

Иногда протонсодержащая частица HA^- (молекула или ион) способна как отдавать, так и принимать протоны. Это протолиты носят название **амфолитов**.

Амфолит проявляет двойственные протолитические свойства

1) реакции автопротолиза:



кислота + основание \leftrightarrow основание + кислота

2) реакции с другим амфолитом:

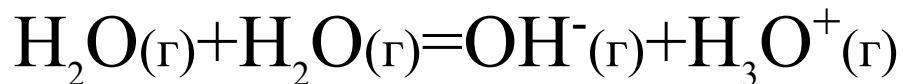


кислота + основание \leftrightarrow основание + кислота



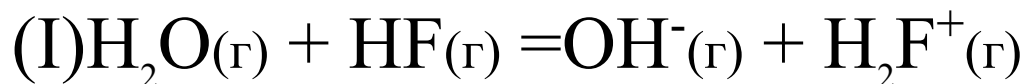
основание + кислота \leftrightarrow кислота + основание

Пример: 1) автопротолиз газообразной воды:

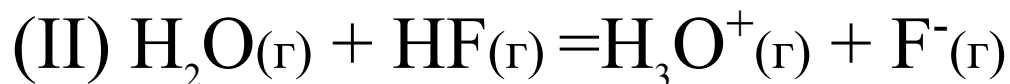


кислота + основание \leftrightarrow основание + кислота

2) взаимодействие двух амфолитов (H_2O и HF):



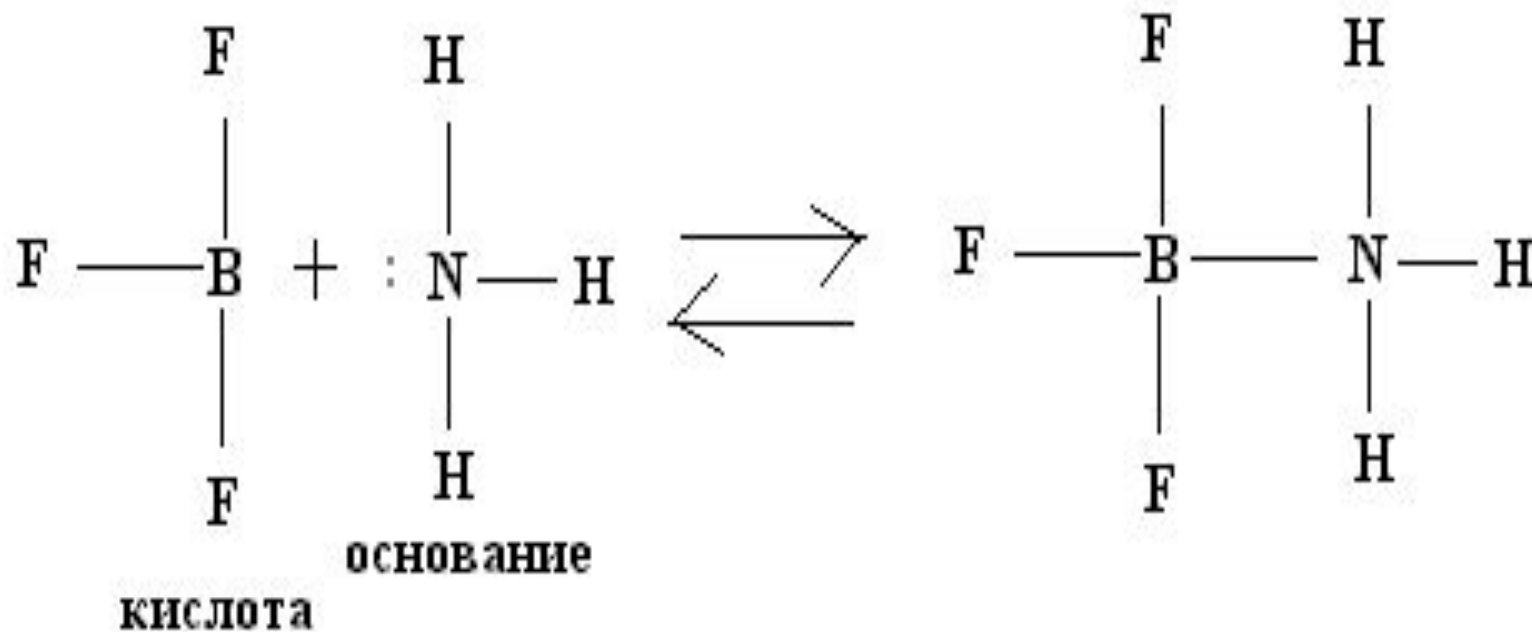
кислота + основание \leftrightarrow основание + кислота



основание + кислота \leftrightarrow кислота + основание

В протолитических реакциях все вещества, будь то реагенты или продукты, проявляют кислотные или основные свойства.

3) Электронная теория.



Кислота является акцептором, а основание – донором электронов.

Растворители, которые являются протолитами по отношению ко многим растворенным веществам, называются протонными растворителями.

Например: H_2O , NH_3 , HF , CH_3COOH и др.

Растворители, не обладающие кислотно-основными свойствами по отношению к большинству веществ, а служат для них лишь растворяющей средой называются апротонными растворителями.

Например: CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 и др.

Кислотные и основные растворители заставляют протолиты быть или только основаниями, или только кислотами.

Примеры кислотных растворителей:

HClO_4 , HF , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

Примеры основных растворителей:

NH_3 , N_2H_4 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) и др.

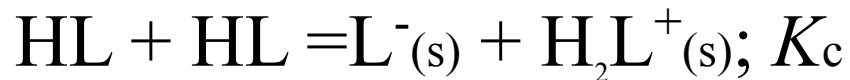
В среде кислотных и основных растворителей у протолитов с противоположной функцией сила примерно одинакова (сглажена) из-за высокой кислотности или основности самого растворителя.

Сглаживание силы протолитов называют нивелирующим действием растворителя.

Амфотерные растворители по отношению к одному большому набору протолитов проявляют кислотные свойства, а к другому большому набору протолитов - основные свойства.

Амфотерные растворители нивелирующего действия практически не проявляют, а обладают сильным дифференцирующим действием: увеличивают различие в силе большого числа кислот и большого числа оснований.

Амфотерные растворители (амфолиты) склонны к автопротолизу:



При этом образуются анион растворителя L^{-} .

Константа равновесия реакции автопротолиза HL:

$$K_c = [\text{L}^{-}] * [\text{H}_2\text{L}^{+}] / [\text{HL}]^2 = \text{Const} = f(T)$$

$$K_s = [\text{L}^{-}] * [\text{H}_2\text{L}^{+}] = \text{Const} = f(T)$$

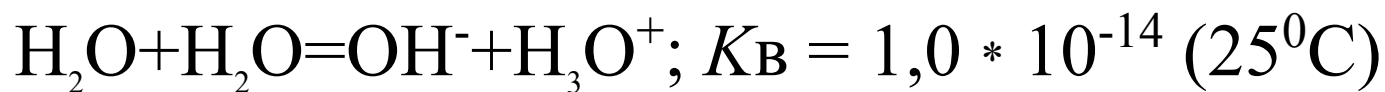
Величина K_s - **ионное произведение растворителя**, количественная характеристика реакции автопротолиза растворителя.

Например: уксусная кислота



$$K_s = 2,5 * 10^{-13} (20^{\circ}\text{C})$$

Ионное произведение воды обозначается $K_{\text{в}}$:



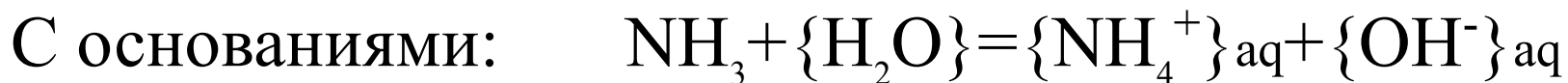
Значение $K_{\text{с}}$ остается постоянным в разбавленных ($C \leq 0,1\text{M}$) растворах.

Вода образует водородные связи, образуя сетку, пространственную структуру.

Поэтому вода амфотерный оксид взаимодействует и с кислотами и с основаниями:



Кислота

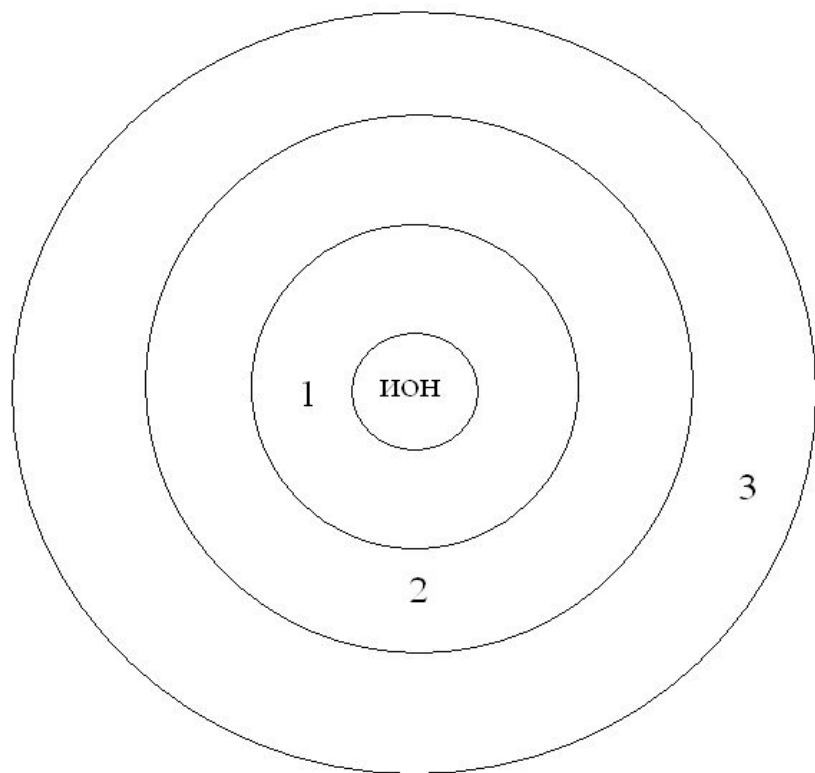


Основание

Молекулы воды влияют на структуру раствора, а растворенное вещество влияет на структуру воды (растворителя).

Ионы обладают электрическим полем, которое определяет электростатическое взаимодействие между ионом и молекулами воды.

Различают три области вокруг иона.

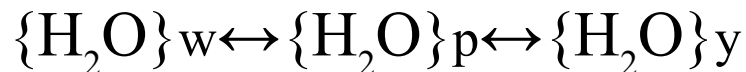


Зона 1 под действием поля иона молекулы воды ориентируются, как в кристалле.

Зона 3 сохраняет собственную структуру воды – шестигранные ассоциаты.

Зона 2 – переходная область – деструктурированная вода.

Между этими структурами имеет место равновесие:



Степень диссоциации α - отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул

$$\alpha = C_{\text{дисс}} / C_0$$

Электролиты делятся на две группы.

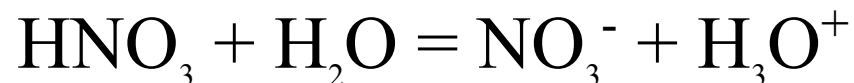
1) **Сильные электролиты** - электролиты, у которых $\alpha = 1$ и почти не зависит от концентрации раствора.

2) Электролиты, степень диссоциации которых в растворе меньше 1 и уменьшается с ростом концентрации, называются **слабыми электролитами.**

Сильные электролиты

Диссоциируют:

а) необратимо



Поэтому ни ион H_3O^+ , ни анионы сильных кислот в водном растворе не обладают основными свойствами (не присоединяют H^+):



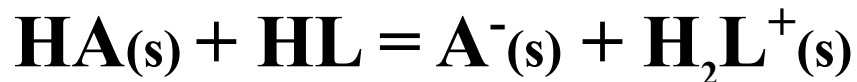
б) одноступенчато, т.е. распадаются сразу на все частицы, на которые возможна диссоциация.

Если не учитывать влияния аниона растворенного вещества, наибольшей по силе кислотой в растворителе HL будет всегда его катион H_2L^+ , так как:



$$K_c = [HL] * [H_2L^+] / [H_2L^+] * [HL] = 1$$

Все кислоты, обладающие меньшим сродством к протону, чем ион H_2L^+ , не выдержат конкуренции с ним и сглаживаются до уровня кислотности иона H_2L^+ . Они считаются такими же сильными кислотами, как и ион H_2L^+ . Протолитическое равновесие полностью сдвинуто в сторону продуктов протолиза, и процесс необратимым:



Частицы HA не смогут существовать в данном растворителе, и в растворе частицы HA превратятся в частицы A^- (отдадут протон – свойство кислоты).

Если не учитывать влияния катионов растворенного вещества, то наибольшим по силе основанием в растворителе HL будет его анион L⁻:



$$K_c = [\text{HL}] * [\text{L}^{-}] / \{[\text{L}^{-}] * [\text{HL}]\} = 1$$

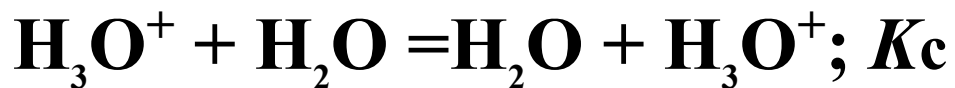
Все основания В, обладающие большим сродством к протону, чем ион L⁻сглаживаются в растворителе до уровня основности иона L⁻.

Они считаются такими же сильными основаниями, как и ион L⁻, реакция протекает необратимо:



Частицы В не смогут существовать в растворителе и в растворе превратятся в частицы HB⁺ (примут протон – свойство основания).

Самая сильная кислота в водном растворе ион оксония H_3O^+ :



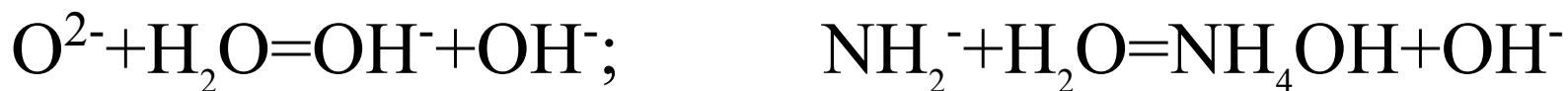
Самое сильное основание в водном растворе гидроксид-ион OH^- :



Сильными основаниями будут ионы:

CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- , O^{2-} , BaOH^+ , SrOH^+ , CaOH^+ и др.

В водном растворе они не существуют, так как их протолиз необратим:



Т.е. ионные кристаллы Na_2O и NaNH_2 полностью гидролизуются водой. Поэтому ни ион OH^- , ни продукты гидролиза других сильных оснований не обладают в водном растворе кислотными свойствами:



Кислотные свойства не проявляют катионы щелочных и щелочноземельных элементов:



К сильным электролитам относятся соли, щелочей, некоторые кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Все кислоты, для которых $K_{\text{к}} \geq 1 \cdot 10^{-1}$ считают сильными.

Для сильных электролитов при учете свойств растворов используют вместо концентрации — активность a_i .

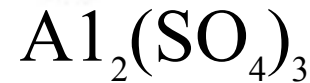
$$a_i = f_i \cdot C_i$$

f_i - коэффициент активности i -го иона.

Средний коэффициент активности

$$f_{\pm} = \sqrt[n+m]{f_A^{n \cdot m+} \cdot f_B^{m \cdot n-}}$$

Например, KCl



$$f_{\pm} = \sqrt{f_{K^+} \cdot f_{Cl^-}}$$

$$f_{\pm} = \sqrt[5]{f_{Al^{3+}}^2 \cdot f_{SO_4^{2-}}^3}$$

Правило ионной силы: ионы одинаковой зарядности, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой концентрацией имеют равные коэффициенты активности.

$$J = 0,5(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_nZ_n^2) = 0,5\sum C_iZ_i^2$$

Например, для HCl $J = 0,5(1^2 + 1^2)C_0 = C_0$.

для ZnSO₄ $J = 0,5(2^2 + 2^2)C_0 = 4C_0$.

для CaCl₂ $J = 0,5(2^2 + 1^2 + 1^2)C_0 = 3C_0$.

$$\lg f = -0,5Z^2*J^{1/2}$$

	J = 0,001	J = 0,01	J = 0,1
Однозарядные	f = 0,98	f = 0,92	f = 0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,21

Физический смысл f (коэффициента активности) и α (кажущейся степени диссоциации) - они моделируют степень диссоциации для сильных электролитов.

$$i = 1 + \alpha(k-1) \text{ или } \alpha = (i-1)/(k-1),$$

k -число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита.

Слабые электролиты

Диссоциируют: а) обратимо; б) ступенчато.

Это вода, ряд кислот, основания р-, d-, f- элементов.

Силу слабого электролита характеризует константа равновесия процесса.



*На каждой ступени по обычным правилам для электролитов вычисляется своя константа равновесия, которая в данном случае называется **константой диссоциации**.*

$K_{\text{дисс}}$ зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, от температуры и не зависит от концентрации раствора.

С увеличением температуры константа диссоциации увеличивается.

Чем меньше $K_{\text{дисс}}$, тем слабее электролит диссоциирует и устойчивее его молекулы

Связь константы и степени диссоциации.

Закон разбавления Освальда

А) для сильных электролитов:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 * C_0 / (1 - \alpha)$$

Б) для слабых электролитов:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дисс}} / C_M}$$

Степень диссоциации уменьшается при увеличении концентрации слабого электролита.

Процесс диссоциации процесс эндотермический, при увеличении температуры усиливается процесс диссоциации, а значит увеличивается степень диссоциации.

Произведение растворимости

Константа гетерогенного равновесия

раствор \leftrightarrow осадок

определяться произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента.

Для реакции: $A_n B_{m(T)} \leftrightarrow nA^{m+} + mB^{n-}$

$$K_c = \text{ПР}(A_n B_m) = a^n(A^{m+}) \cdot a^m(B^{n-})$$

Произведение активностей ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, есть величина постоянная, называемая произведением растворимости электролита (ПР).

ПР зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры и не зависит от концентрации ионов в растворе.

Зная ПР можно рассчитать растворимость и наоборот.

Пример. Определить ПР PbCl_2 при 298К, если его растворимость составляет $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.



отсюда $I = \frac{1}{2} (0,016 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,016 \cdot 1^2) = 0,048$.

По таблице $f(\text{Pb}^{2+}) = 0,407$ и $f(\text{Cl}^-) = 0,853$

$a(\text{Pb}^{2+}) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot f(\text{Pb}^{2+}) = 0,016 \cdot 0,407 = 0,0065$ моль/л

$a(\text{Cl}^-) = C(\text{Cl}^-) \cdot f(\text{Cl}^-) = 0,016 \cdot 2 \cdot 0,853 = 0,0273$ моль/л

$\text{ПР} = a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{Cl}^-)^2 = 0,0065 \cdot (0,0273)^2 = 4,8 \cdot 10^{-6}$.

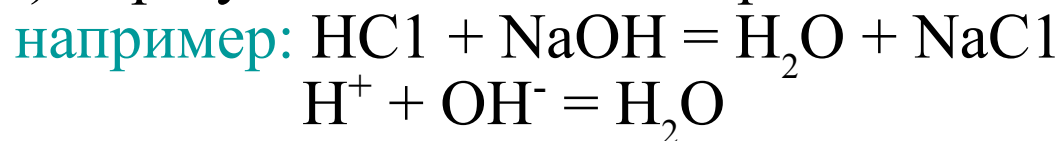
Осадок выпадает, если $\text{ПА} > \text{ПР}$.

Реакции ионного обмена

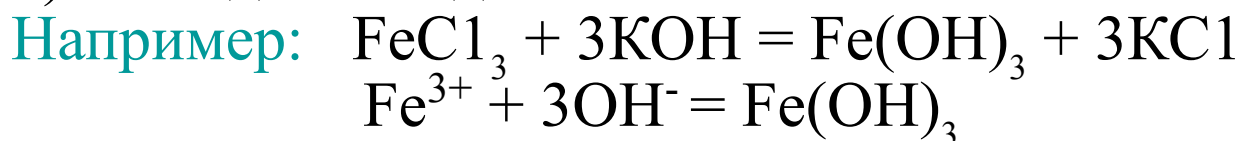
Реакции обмена ионами между различными электролитами, называются реакциями ионного обмена (РИО). Протекают без изменения СО.

Условия протекания РИО:

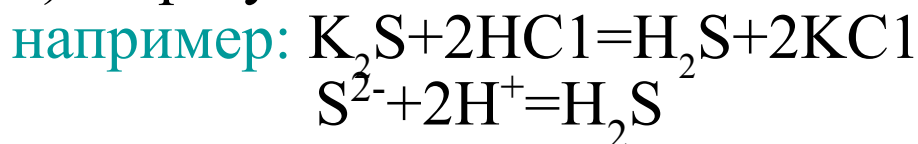
1) образуется слабый электролит



2) Выпадает осадок



3) Образуется газ



Реакция не протекает, т.к. не выполняются условия протекания реакций.

