

## Лекция № 12.

*Растворы неэлектролитов и электролитов. Классификация растворов. Энергетика образования растворов. Понятие об идеальных растворах. Закон Рауля для неэлектролитов и электролитов. Понятие об осмосе. Слабые электролиты. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень и коэффициент диссоциации. Константа диссоциации. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели -  $pH$ ,  $pOH$ .*

*Растворы неэлектролитов и электролитов.*

Мы рассмотрели строение и свойства химических веществ и общие характеристики химических процессов. Теперь мы переходим к описанию важнейших сложных химических систем – растворов.

Сложные химические системы могут быть получены из чистых химических веществ в результате дробления и перемешивания исходных фаз (диспергирования). Но даже при отсутствии целенаправленного диспергирования, при возникновении контакта веществ друг с другом неизбежно протекают процессы их смешения, приводящие к образованию дисперсных систем. Это - принципиальное следствие Второго Начала термодинамики, поскольку общая энтропия при смешении растет.

Дисперсные системы – это системы, состоящие из сплошной среды (называемой *дисперсионной средой*) с распределенным в ней веществом (*дисперсной фазой*), которое состоит из отдельных частиц с большой удельной поверхностью.

В случае, когда распределенная фаза диспергирована до молекулярно-ионного состояния, дисперсная система становится истинным раствором.

*Растворы – это гомогенные системы переменного состава, образованные не менее чем двумя компонентами.*

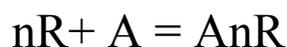
В случае истинных растворов дисперсионная среда называется *растворителем*, а доведенная до предельной степени дробления дисперсная фаза называется *растворенным веществом*.

Учитывая важнейшее практическое значение жидких растворов рассмотрим их более подробно.

Растворителем в них является тот компонент, который находится в жидкой фазе и, как правило, превалирует количественно. (Но есть и исключения – например, в 100 граммах воды при  $10^{\circ}C$  может раствориться 150 граммов аммиачной селитры! Вот почему этот окислитель не используется при изготовлении твердого ракетного топлива).

Процесс растворения твердого тела в жидкости является результатом явления *сольватации* – взаимодействия молекул растворителя с частицами *растворяемого вещества*. В результате этого взаимодействия возникают сольваты – образования молекулярных размеров, представляющие собой

ассоциаты частиц растворимого вещества (А) с молекулами растворителя (R):



В случае, когда растворителем является вода, процесс называется гидратацией, а ассоциаты – гидратами.

Процесс сольватации *может* приводить к распаду молекул растворимого вещества на заряженные частицы. В таких случаях говорят, что происходит **электролитическая диссоциация – распад растворенного вещества на ионы**. Полученный раствор называется электролитом.

### Классификация растворов.

По количеству компонентов растворы бывают **бинарными и многокомпонентными**.

Состав раствора количественно характеризуется множеством показателей. Вот некоторые из наиболее важных:

#### **А. Концентрации (размерные величины)**

1. **Молярная концентрация (молярность)** – количество молей растворенного вещества в *литре раствора*. [моль/л]
2. **Массовая концентрация** – масса растворенного вещества в литре раствора. [г/л]
3. **Моляльная концентрация (моляльность)** – количество молей растворенного вещества в *1000 граммах растворителя*. [моль/1000 г.р-рителя]
4. **Нормальная концентрация (нормальность)** – количество молей химического эквивалента растворенного вещества в литре раствора. [моль-экв/л]

#### **Б. Доли (безразмерные величины)**

1. **Молярная доля** – отношение числа молей растворенного компонента к общему числу молей раствора.
2. **Массовая доля** – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора.
3. **Объемная доля (для смесей газов и растворов ж-ж)** – отношение объема растворенного компонента к сумме объемов растворителя и растворенного вещества *до начала процесса растворения*.

Доли могут быть выражены и в процентах.

Подробнее о способах выражения составов растворов и связи между ними можно прочесть в учебнике [1] на стр. 42.

Важной характеристикой раствора является предельное количество растворяющегося в нем вещества. Эта характеристика называется *растворимостью* данного вещества в данном растворителе.

Эта величина измеряется в граммах растворенного вещества на 100г растворителя. Она изменяется в очень широких пределах. Например, растворимость ртути в воде ничтожна –  $5 \cdot 10^{-8}$  г/100гН<sub>2</sub>О, а растворимость иодида цинка – ZnI<sub>2</sub> – даже при 0 °С составляет 430 г/100гН<sub>2</sub>О, т.е. масса растворенного вещества более чем вчетверо превышает массу растворителя!).

Чем более похожи по характеру и энергетике химических связей растворитель и растворяемое вещество, тем растворимость, как правило, больше. Это утверждение обобщается правилом, известным ещё с «алхимических времен» - подобное растворяется в подобном.

Если содержание растворенного вещества в растворе меньше растворимости, то раствор называется *ненасыщенным*, если равно – *насыщенным*, а если больше, то – *пересыщенным*.

Последний тип растворов является термодинамически неустойчивым и, как правило, из него легко выделяется в осадок излишек растворенного вещества. Но из этого правила есть и исключения – например, сахарный сироп.

### Энергетика образования растворов.

С точки зрения термодинамики, образование раствора является самопроизвольным процессом, неизбежно протекающим при контакте фаз. Энергетической характеристикой процесса растворения является изменение энергии Гиббса в ходе этого процесса:

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s$$

где индекс s свидетельствует о том, что рассматривается процесс растворения (solution).

Энтальпия растворения  $\Delta H_s$  может быть как положительной, так и отрицательной. Это связано с тем, что при растворении происходят два процесса – эндотермический процесс разрушения связей в растворяемом веществе и экзотермический процесс образования сольватов.

И на практике мы встречаемся и со случаями, когда при растворении выделяется много тепла (например, при растворении серной кислоты в воде), и когда много тепла поглощается (например, при растворении роданида аммония NH<sub>4</sub>CNS).

Что же касается  $\Delta S_s$ , то изменение энтропии при образовании 1 моля идеального раствора данного состава определяется из соотношения:

$$\Delta S_s = - \sum_{k=1}^{k=n} R X_k \ln X_k$$

где  $X_k$  – мольная доля  $k$  компонента в растворе.

Поскольку при начале процесса растворения компонента  $k$   $X_k=0$ , то в первый момент  $\Delta S_s$  очень велико (много больше нуля). [Почему это так? ]

При этом  $\Delta G_s < 0$  при любом значении  $\Delta H_s$ .

Отсюда следует **важный вывод – абсолютно нерастворимых веществ нет.**

Однако на практике мы встречаемся с системами, в которых процесс растворения завершается (т.е. приходит к равновесию) и  $\Delta G_s$  становится равной нулю при очень низких концентрациях (например, ртуть в воде, бензол в воде).

Важно также понимать, что  $\Delta H_s$  не является величиной постоянной для системы «растворитель – раствор», а зависит от текущей концентрации раствора и количества добавляемого в систему растворяемого компонента.

### Понятие об идеальных растворах.

Во многих практически важных случаях в качестве термодинамической модели можно использовать представление об *идеальном растворе*.

**Идеальный раствор – это раствор, при образовании которого не изменяется внутренняя энергия системы ( $\Delta U_s = 0$ ), растворение не сопровождается тепловым эффектом ( $\Delta H_s = 0$ ) и остается постоянным объём системы ( $\Delta V_s = 0$ ).**

Эта модель является полной аналогией модели идеального газа. И, также, как модель идеального газа хорошо описывает газы при не очень высоких давлениях, она хорошо описывает свойства не очень концентрированных растворов твердых и жидких веществ.

Для газов, объем которых при переходе в раствор значительно уменьшается (имеется в виду объем чистого газа и объем раствора, содержащего то же количество компонента), зависимость растворимости от давления характеризуется **законом Генри**:

$$P_k = K_k X_k$$

где  $P_k$  – парциальное давление  $k$ -го газообразного компонента, находящегося над раствором,  $K_k$  – константа Генри для этого компонента.

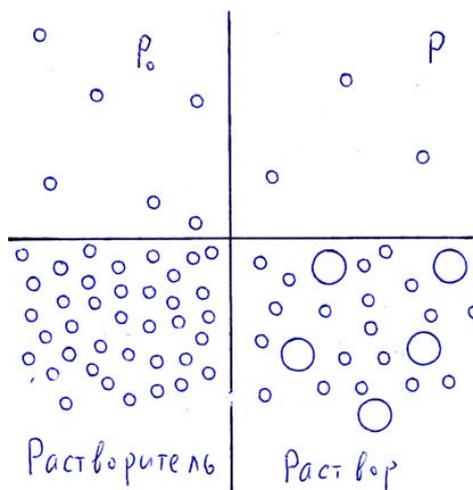
Влияние температуры на процесс растворения имеет сложный характер и зависит от знака теплового эффекта процесса растворения. Для экзотермического процесса растворения газов (в этом случае не нужно разрушать кристаллическую решетку и определяющий вклад в энтальпию растворения вносят процессы сольватации) с ростом температуры по принципу Ле-Шателье растворимость уменьшается. Для твердых тел

возможно как увеличение, так и уменьшение растворимости с ростом температуры.

### Закон Рауля для неэлектролитов

У идеальных растворов (как и у идеальных газов) некоторые свойства не зависят от природы растворенного вещества. Такие свойства получили название *коллигативных* (общих) свойств растворов.

Одним из важнейших коллигативных свойств идеальных растворов является давление насыщенного пара растворителя над раствором. Вследствие того, что при растворении нелетучего компонента в поверхностном слое жидкости концентрация молекул растворителя уменьшается, уменьшается и давление ее пара  $P$  по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем  $P_0$ :



Количественно это выражается *Законом Рауля*:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_k$$

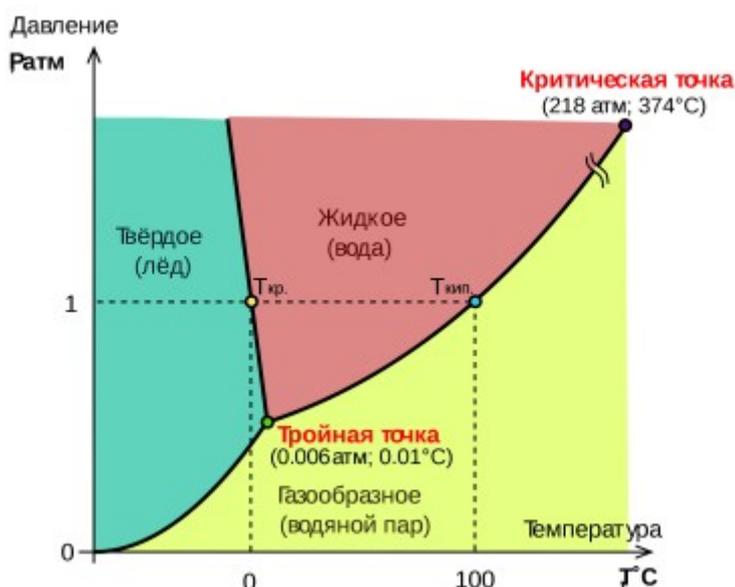
где  $\Delta P = P_0 - P$ , а  $X_k$  – мольная доля растворенного вещества.

Закон Рауля гласит: *отношение понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества к давлению пара чистого растворителя равно мольной доле растворенного вещества.*

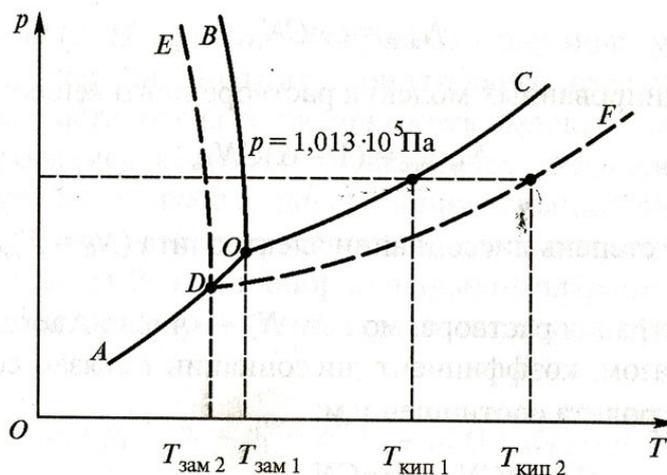
Проанализируем следствия из закона Рауля, определяющие изменение свойств растворов нелетучих компонентов по сравнению со свойствами чистого растворителя.

Вот как отразится закон Рауля на фазовой диаграмме самого распространенного растворителя – воды:

А). Фазовая диаграмма чистой воды



Б). Изменение фазовой диаграммы воды при растворении в ней нелетучего компонента.



Фазовая диаграмма чистого растворителя (сплошная линия) и раствора (пунктирная линия):

*АО* — линия равновесия между чистым твердым растворителем и его паром; *ОС* — линия равновесия между чистым жидким растворителем и его паром; *ОВ* — линия равновесия между чистым твердым растворителем и жидким растворителем; *DF* — зависимость давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества от температуры; *DE* — линия равновесия между чистым твердым растворителем и раствором данного состава; *О* — тройная точка (равновесие между твердым, жидким и парообразным растворителем);  $T_{кип 1}$  — температура кипения чистого растворителя при атмосферном давлении;  $T_{кип 2}$  — температура кипения раствора данного состава;  $T_{зам 1}$  — температура замерзания чистого растворителя;  $T_{зам 2}$  — температура замерзания раствора данного состава (различия утрированы для наглядности)

Следствиями Закона Рауля являются повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя ( $\Delta$

$T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип. 2}} - T_{\text{кип. 1}}$ ) и понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя ( $\Delta T_{\text{крист.}} = T_{\text{зам. 2}} - T_{\text{зам. 1}}$ ).

Количественно эти следствия описываются так:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E_{\text{кип.}} C_m$$

$$\Delta T_{\text{крист.}} = K_{\text{зам.}} C_m$$

где  $E_{\text{кип.}}$  – эбуллиоскопическая постоянная растворителя (для воды –  $E_{\text{кип.}} = 0,584$ , а для этилбромида – 6,43!)

$K_{\text{зам.}}$  – криоскопическая постоянная растворителя (для воды -  $K_{\text{зам.}} = 1,85$ , а для камфоры – 40!).

$C_m$  – моляльная концентрация раствора.

Подчеркнем, что эти соотношения правильно описывают явления только для растворов, не проводящих электрический ток, т.е. для растворов неэлектролитов.

### Понятие об осмосе.

Еще одно проявление коллигативных свойств растворов – явление осмоса.

Осмоз – это диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, из менее концентрированного в более концентрированный.

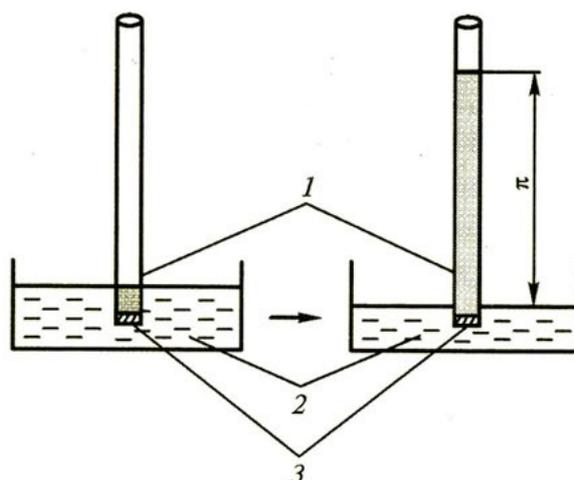


Схема осмоса:

1 — раствор; 2 — растворитель; 3 — полупроницаемая мембрана

Причина осмоса – во Втором законе термодинамики. Энтропия чистого растворителя  $S_{s0}$ , а растворителя в растворе  $S_{ss} = S_{s0} - R \ln X_s$ .

Где она больше? Понятно, что в растворе! Вот почему Второй закон гонит растворитель из области меньшей концентрации раствора (там больше

растворителя!) в область большей концентрации. При этом в области большей концентрации возникает *осмотическое давление*  $\Pi$ , равное, по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Pi = CRT$$

где  $\Pi$  равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить процесс, то есть создать условия осмотического равновесия;  $C$  – текущая молярная концентрация раствора. Это уравнение – полный аналог уравнения Клапейрона-Менделеева для идеальных газов.

Численное значение осмотического давления молярного раствора может достигать более 200 метров водяного столба!

Также, как и в случае следствий из Закона Рауля, уравнение Вант-Гоффа в этой форме справедливо только для неэлектропроводных растворов.

### Растворы электролитов.

До сих пор мы говорили о растворах, в которых растворяемое вещество присутствует в виде нейтральных частиц – молекул. Однако в природе очень распространенным является случай, когда в результате действия растворителя молекулы растворяемого вещества распадаются на ионы. Этот процесс называется *электролитической диссоциацией*, а получающиеся при этом растворы называются *растворами электролитов*.

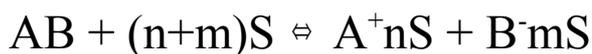
**Электролиты – это системы, содержащие способные к самостоятельному существованию ионы.** (Кроме растворов способностью проводить электрический ток за счет ионной проводимости обладают и расплавы электролитов). █

### Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень и коэффициент диссоциации. Константа диссоциации.

С точки зрения классической физики процесс электролитической диссоциации обусловлен тем, что среда растворителя с высоким значением диэлектрической проницаемости ослабляет электростатическое взаимодействие в ионных соединениях и увеличивает длину диполя полярных молекул. Это может приводить к распаду исходного вещества на ионы и порождать другие необычные эффекты. █

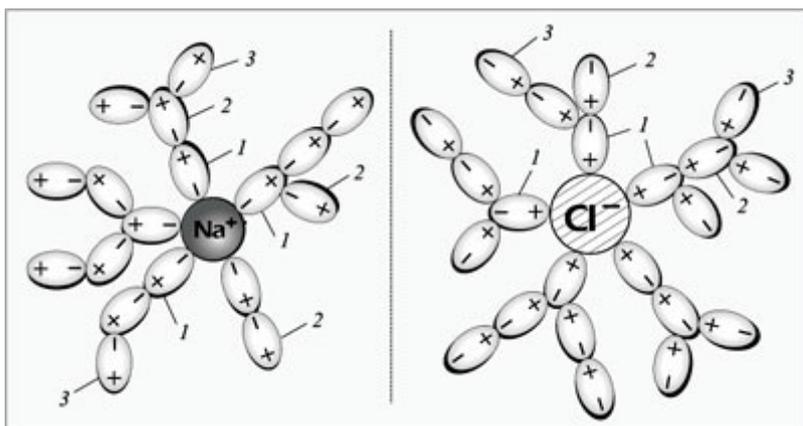
Молекулярно-кинетические представления уточняют механизм этого распада, вводя представление о сольватации – взаимодействии частиц растворителя с растворяемым веществом.

Схема процесса растворения вещества АВ в растворителе S с образованием сольватированных ионов раствора электролита может быть записана так:



Это – упрощенная картина. Очевидно, что каждый из ионов  $A^+nS$  и  $B^-mS$  будет электростатически притягивать из окружающего раствора ионы противоположного знака. В результате вокруг гидратированных ионов образуется ионная атмосфера.

Вот как выглядит результат этого процесса при растворении поваренной соли (1,2,3 – слои гидратной оболочки).



Образование гидратных оболочек сопровождается выделением значительных количеств энергии. █

Основание теории образования растворов электролитов положил С.Аррениус. Главным положением этой теории является утверждение о том, что **в растворах электролитов происходит процесс распада вещества на ионы, который называется электролитической диссоциацией.**

Поскольку электролитическая диссоциация является равновесным процессом, то для описывающей её схемы:



Можно написать выражение константы равновесия, называемой в этом случае *константой электролитической диссоциации*  $K_{e.d.}$ :

$$K_{e.d.} = \frac{[A^-][K^+]}{[AK]}$$

Другой количественной характеристикой этого процесса является понятие *степени электролитической диссоциации*  $\alpha$ .

Степень электролитической диссоциации  $\alpha$  – это отношение числа распавшихся на ионы частиц  $N_{dis}$  к общему числу перешедших в раствор молекул  $N_0$ :

$$\alpha = \frac{N_{dis}}{N_0}$$

Диссоциировать могут не только молекулы, но и ионы. Так, в растворе серной кислоты сначала молекула  $H_2SO_4$  диссоциирует на ионы  $H^+$  и  $HSO_4^-$  (это называется *первой ступенью* диссоциации), а потом и гидросульфат-ион диссоциирует на ионы  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$  (*вторая ступень* диссоциации).

При этом каждый вид диссоциирующих частиц ( $H_2SO_4$  и  $HSO_4^-$  в данном случае) имеет свою степень диссоциации  $\alpha$ , называемую степенью диссоциации по первой и второй ступени соответственно.

Для характеристики того, что распад на ионы может породить несколько частиц, вводится понятие *коэффициента диссоциации  $i$* , равного количеству частиц, в среднем возникающих при переходе в раствор одной молекулы растворенного вещества.

Если через  $n$  обозначить число ионов, образующихся при полной диссоциации растворенного вещества ( $n=2$  для  $NaCl$ ,  $n=5$  для  $Al_2(SO_4)_3$ ), то можно показать, что  $n$ ,  $\alpha$ , и  $i$  связаны соотношением:

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

Учет того факта, что число частиц в растворе за счет электролитической диссоциации может быть больше, чем число растворенных молекул, приводит к поправкам в формулах следствий из Закона Рауля и :

$$\Delta T_{кип.} = iE_{кип} C_m$$

$$\Delta T_{крист.} = iK_{зам} C_m$$

$$\pi = iCRT,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа, который равен коэффициенту диссоциации.

### Сильные и слабые электролиты.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации электролиты делятся на два основных класса – *сильные и слабые*.

Сильные электролиты распадаются в растворе полностью. Их истинная степень диссоциации  $\alpha = 1$ . Однако, в силу ряда причин, главной из которых является электростатическое взаимодействие ионов между собой, обнаруживаемая экспериментально кажущаяся степень диссоциации (особенно для концентрированных растворов) может понижаться до  $\alpha_{\text{каж}} \approx 0,3$ .

**К сильным электролитам относятся:**

- 1) Почти все соли;
- 2) Некоторые минеральные кислоты, такие как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , и некоторые другие;
- 3) Основания щелочных и щелочноземельных металлов, например,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

**К слабым электролитам относятся :**

- 1) Почти все органические кислоты, например муравьиная  $\text{HCOOH}$ , уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- 2) Некоторые минеральные кислоты, например,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}$ .
- 3) Многие гидроксиды металлов (кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов), например  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , а также гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

К слабым электролитам относится вода. |

Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели - pH, pOH.

Среди слабых электролитов как один из важнейших растворителей выделяется вода (при  $18^\circ\text{C}$  степень диссоциации воды равна  $1,5 \cdot 10^{-9}$ ).

Вода является одним из самых сложных объектов в химии, поскольку в ней наличествуют структурирующие водородные связи такой энергии, которая хотя и не обеспечивает строгой регулярности расположения молекул как в кристаллах, но все-таки не допускает и большого термодинамического хаоса. Картину усложняет то, что вода самопроизвольно диссоциирует на ионы, которые, в свою очередь, вступают во взаимодействие с молекулами воды и их ассоциатами. Это приводит к тому, что жидкая вода имеет очень сложную и динамичную структуру.

Однако для наших целей рассмотрим простейшую модель жидкой воды, состоящей только из молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

В этом случае диссоциацию воды можно описать схемой:



Запишем константу равновесия этого процесса. Выразим  $K_{\text{с.д}}$  через концентрации в виде  $K_{\text{д(С)}}$  (константа диссоциации, выраженная через молярную концентрацию):

$$K_{\text{д(С)}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Поскольку, как было сказано, степень диссоциации воды чрезвычайно мала, то молярная концентрация воды в воде  $C_{H_2O}$  практически неизменна (Сколько именно? Правильно,  $C_{H_2O} = 55,56$  моль/л) и потому может быть перенесена в левую часть как константа:

$$K_{d(C)} C_{H_2O} = K_{\text{вод}} = C_{H^+} C_{OH^-}$$

Константа  $K_{\text{вод}}$  называется *ионным произведением воды*. При 298 К оно равно  $10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>.

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\lg K_{\text{вод}} = \lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-} = -14$$

Поскольку по уравнению реакции диссоциации воды  $C_{H^+} = C_{OH^-}$ , то можно записать:

$$-\lg C_{H^+} = -\lg C_{OH^-} = 7.$$

Величина отрицательного логарифма молярной концентрации катионов водорода обозначается как рН ( $\text{pH} = -\lg C_{H^+}$ ) и называется *водородным показателем среды*.

Величина отрицательного логарифма молярной концентрации анионов гидроксила обозначается как рОН ( $\text{pOH} = -\lg C_{OH^-}$ ) и называется *гидроксидным показателем среды*.

Из сказанного очевидно, что

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Для нейтральной среды и чистой воды  $\text{pH} = 7$ , для кислой среды  $\text{pH} < 7$ , а для щелочной  $\text{pH} > 7$ .

Подчеркнем, что вода с таким значением рН – очень дорогой химический реактив. Обычная вода содержит в своем составе соли (минерализация) и растворенные газы (особенно влияет на рН содержание углекислого газа). Так, норматив на питьевую воду предусматривает для рН возможность колебания в довольно широких пределах:

В странах ЕС:	6,5 – 9,5
В США:	6,5 – 8,5
Рекомендация ВОЗ:	6,5 – 8,5
В России:	6,0 – 9,0

То есть «нормальные» вариации содержания катиона водорода в питьевой воде могут различаться в 100 (США) – 1000 (Россия) раз!

Но мы употребляем в пищу и гораздо более кислую воду. Так, если насытить воду углекислым газом при атмосферном давлении, рН полученной «газировки» будет равен 3,7; такую кислотность имеет примерно 0,0007%-ный раствор соляной кислоты. А желудочный сок (в среднем рН= 1,6) намного кислее!

### Дополнительный материал:

■ Растворы являются частным случаем более общего класса сложных сред – дисперсных систем.

Кроме собственно растворов, являющихся гомогенными системами, в окружающей нас реальности присутствуют и другие *дисперсные* системы, образованные фазами в твердом, жидком и газообразном агрегатном состоянии – эмульсии, золи, дымы, туманы и т.п.

Наиболее общей классификацией дисперсных систем является классификация, основанная на рассмотрении агрегатного состояния и дисперсионной среды и дисперсной фазы:

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию компонентов

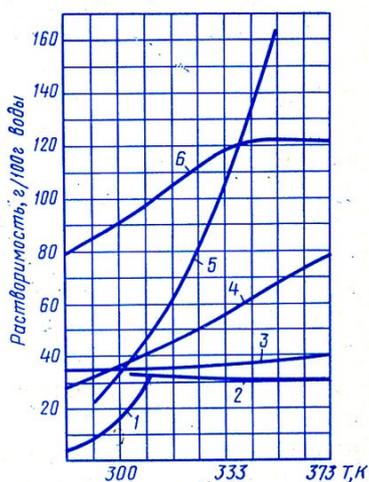
Дисперсионная среда	Распределенное вещество	Условное обозначение системы	Примеры гетерогенных дисперсных систем
Твердая	Твердое	т–т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, композиционные материалы, бетон
	Жидкое	ж–т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, почвы, грунты
	Газообразное	г–т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах
Жидкая	Твердое	т–ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, пасты, илы.
	Жидкое	ж–ж	Эмульсии: природная нефть, молоко, молочные соки растений, кремы.
	Газообразное	г–ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены
Газообразная	Твердое	т–г	Аэрозоли: пыли, дымы, порошки
	Жидкое	ж–г	Аэрозоли: туманы, в том числе промышленные, облака
	Газообразное	г–г	Гетерогенные системы отсутствуют

Одним из способов получения этих систем является *диспергирование* (дробление) некоторой монолитной фазы в дисперсионной среде.

Наличие в среде дисперсной фазы обнаруживается с помощью эффекта Тиндаля.

■ Легко показать, что  $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0$ ; Для этого введем переменную  $y=1/x$  и найдем предел по правилу Лопитала.

■ Данные для растворимости некоторых солей в воде приведены на следующей диаграмме:



Растворимость некоторых солей в воде:  
 1 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
 3 —  $\text{NaCl}$ ; 4 —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 5 —  $\text{KNO}_3$ ;  
 6 —  $\text{NaBr}$

Рассмотрим особенности описания электропроводности растворов электролитов и закономерности протекания тока через них.

Проводимость чаще всего характеризуется молярной проводимостью  $\lambda$ .

Для ее измерения берут две одинаковые металлические пластинки (электроды), располагают их параллельно друг другу, погружают в исследуемый раствор и измеряют сопротивление в цепи. После этого рассчитывают величину  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{10^{-3} l}{RSC}$$

где  $l$  – расстояние между электродами, м,  $R$  – сопротивление раствора, ом  $S$  – площадь электрода,  $\text{м}^2$ ,  $C$  – молярная концентрация раствора, моль/л.

Кроме того, проводимость может характеризоваться величиной удельной проводимости  $K$  (греческая буква «каппа») равной проводимости 1 кубического метра раствора, расположенного на расстоянии 1 м между двумя параллельными электродами площадью 1  $\text{м}^2$  каждый.

Связь между  $K$  и  $\lambda$  имеет вид:

$$K = 10^3 \lambda C$$

Подробнее об электропроводности электролитов можно прочесть в учебнике [1] на стр. 455 – 460.

Очень интересным примером диссоциации, сопровождающейся образованием многофазных систем, демонстрирует жидкий аммиак как растворитель.

Вот экспериментальный факт: разбавленные и концентрированные растворы щелочных металлов в жидком аммиаке не смешиваются друг с другом. Для водных растворов это редкое явление. Если же, допустим, в 100 г жидкого аммиака внести 4 г натрия при температуре  $-43^\circ \text{C}$ , то образующийся раствор сам собой расслоится на две жидкие фазы. Одна из них, более концентрированная, но менее плотная, окажется сверху, а разбавленный раствор с большей плотностью – внизу. Заметить границу между растворами легко: верхняя жидкость обладает металлическим бронзовым блеском, а нижняя имеет чернильно-синий цвет.

Свойства растворов щелочных металлов в жидком аммиаке сильно зависят от концентрации. В разбавленных растворах находятся катионы металла, а вместо анионов – электроны, которые, однако, не могут свободно передвигаться, так как связаны с молекулами аммиака. Именно такие связанные (сольватированные) электроны придают разбавленным растворам щелочных металлов в жидком аммиаке красивый синий цвет. Электрический ток такие растворы проводят плохо. Но с повышением концентрации растворенного металла, когда электроны приобретают способность перемещаться в растворе, электропроводность увеличивается исключительно сильно – иногда в триллионы раз, приближаясь к электропроводности чистых металлов! Разбавленные и концентрированные растворы щелочных металлов в жидком аммиаке сильно различаются и по другим физическим свойствам. Так, растворы с концентрацией более 3 моль/л называют иногда жидкими металлами: они имеют отчетливый металлический блеск с золотисто-бронзовым отливом. Иногда даже трудно поверить, что это растворы одного и того же вещества в одном и том же растворителе.

С помощью реакций в жидком аммиаке впервые проведены многие необычные превращения, например,  $2K + 2CO = K_2 C_2 O_2$ . Последнее соединение содержит тройную ацетиленовую связь и имеет строение  $K^+ O \equiv C^- CO^- K^+$ .

<http://www.krugosvet.ru/articles/111/1011104/1011104a1.htm>

■ Вот конкретные данные по энергии гидратации некоторых ионов:

Ион	Энергия гидратации, кДж/моль	Ион	Энергия гидратации, кДж/моль
H <sup>+</sup>	1076	Sr <sup>2+</sup>	1477
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	460	Ba <sup>2+</sup>	1339
Li <sup>+</sup>	502	Zn <sup>2+</sup>	2130
Na <sup>+</sup>	410	Al <sup>3+</sup>	4548
K <sup>+</sup>	329	F <sup>-</sup>	473
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	330	Cl <sup>-</sup>	330
Rb <sup>+</sup>	314	Br <sup>-</sup>	296
Cs <sup>+</sup>	264	I <sup>-</sup>	264
Mg <sup>2+</sup>	1887	OH <sup>-</sup>	339
Ca <sup>2+</sup>	1569	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	247

■ Можно показать, что измеряя величину молярной проводимости в предельно разбавленном растворе слабого электролита ( $\lambda^\infty$ ) и в его растворе данной концентрации можно экспериментально определить степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$$

В общем случае, включающем не только предельно разбавленные растворы слабых электролитов, но и другие растворы электролитов, это соотношение имеет вид:

$$\alpha f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda^\infty},$$

где  $f_\lambda$  - коэффициент электрической проводимости, связанный со скоростями движения катионов  $V_+$  и анионов  $V_-$  соотношением:

$$f_i = \frac{V_+ + V_-}{V_+^\infty + V_-^\infty}$$

Проводимость раствора электролита обеспечивается движением как катионов, так и анионов. Поэтому величина  $\lambda^\infty$  равна сумме молярных проводимостей катионов и анионов. Но эти величины в общем случае не обязательно равны. Ведь и заряды, и геометрические радиусы катионов и анионов различны. И в предельно разбавленных растворах, т.е. там, где движения катионов и анионов независимы друг от друга, справедливо соотношение:

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

Это соотношение называют законом Кольрауша.

■ Вот значения pH некоторых растворов:

Электролит в свинцовых аккумуляторах	<1,0
Желудочный сок	1,0—2,0
Кока-кола	2,1-2,4
Лимонный сок	2,5±0,5
Уксус	2,9
Яблочный сок	3,5±1,0
Пиво	4,5
Кофе	5,0
Шампунь	5,5
Чай	5,5
Кислотный дождь	< 5,6
Кожа здорового человека	~6,5
Слюна	6,35—6,85
Молоко	6,6-6,9
Кровь	7,36—7,44
Морская вода	8,0
Раствор пищевой соды	8,5
Мыло для рук	9,0—10,0
Нашатырный спирт	11,5
Отбеливатель	12,5
Каустическая сода	>13

<http://ru.wikipedia.org/wiki/pH>