

## Автор: Елена Ножко

**Растворы – это гомогенные смеси двух или нескольких веществ, содержание каждого из компонентов в которых может непрерывно изменяться.**

Растворы бывают:

1. **Жидкие** – растворение двух жидкостей или растворение газа или твердого тела в данной жидкости.
2. **Твердые** – однородные системы, состоящие из двух и более твердых компонентов.
3. **Газообразные** (смесь газов) – могут смешиваться при не слишком высоких давлениях в любых соотношениях независимо от своей химической природы.

**В зависимости от размеров частиц растворы делятся на истинные и коллоидные.** В истинных растворах, часто называемых просто растворами, растворенное вещество диспергировано до атомного, ионного или молекулярного уровня. При этом частицы растворенного вещества не видимы ни визуально, ни под микроскопом, свободно передвигаясь в среде растворителя.

**Истинные растворы – термодинамически устойчивые системы, неограниченно стабильные во времени.**

Они характеризуются гомогенностью состава и отсутствием поверхности раздела между растворенным веществом и растворителем. Размер растворенных частиц (ионов и молекул) меньше  $10^{-9}$  м (1 нм).

Растворы веществ с молярной массой меньше 5000 г/моль называются растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молярной массой больше 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

**По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС подразделяют на два класса – растворы электролитов и неэлектролитов.**

Большинство ВМС – полимеры, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок или мономерных

звеньев, соединенных между собой химическими связями. **Растворы ВМС называются растворами полиэлектролитов.** К полиэлектролитам относятся поликислоты (гепарин, полиадениловая кислота, полиаспарагиновая кислота и др.), полиоснования (полилизин), полиамфолиты (белки, нуклеиновые кислоты).

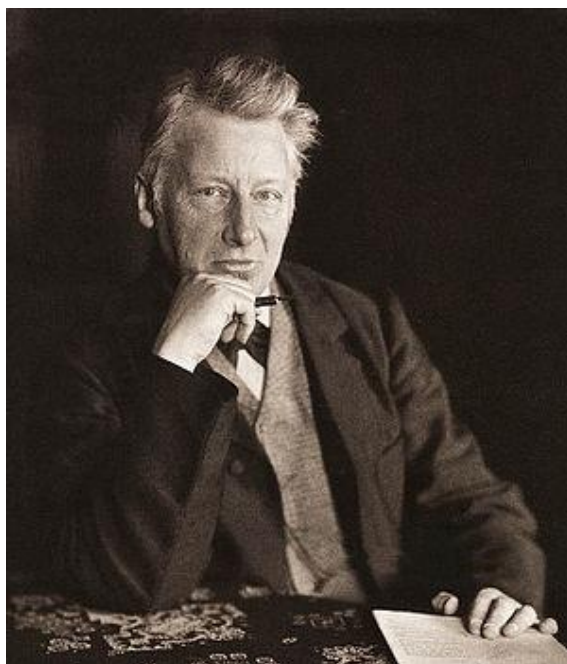
**Движущими силами образования растворов являются энтропийный и энтальпийный факторы.**

При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается  $\Delta S < 0$ , а при растворении кристаллов возрастает ( $\Delta S > 0$ ). Чем сильнее взаимодействие растворенного вещества и растворителя, тем больше роль энтальпийного фактора в образовании растворов. Знак изменения энтальпии растворения определяется знаком суммы всех тепловых эффектов процессов, сопровождающих растворение, из которых основной вклад вносят разрушение кристаллической решетки на свободные ионы ( $\Delta H > 0$ ) и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя (сольтивация,  $\Delta H < 0$ ). При этом независимо от знака энтальпии при растворении (абсолютно нерастворимых веществ нет) всегда  $\Delta G = (\Delta H - T \cdot \Delta S) < 0$ , т.к. переход вещества в раствор сопровождается значительным возрастанием энтропии вследствие стремления системы к разупорядочиванию. Для жидких растворов (расплавов) процесс растворения идет самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) до установления динамического равновесия между раствором и твердой фазой.

*///В химической практике наиболее важны растворы, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии называют просто растворами. Наиболее широко применяемым неорганическим растворителем является вода. Растворы с другими растворителями называются неводными.*

Известны две теории растворов: физическая и химическая.

**Физическая теория растворов** была предложена Якобом Г. Вант-Гоффом (1885 г.) и Сванте А. Аррениусом (1883 г.). Согласно этой теории, растворитель рассматривают как химически индифферентную среду, в которой равномерно распределены частицы (молекулы, ионы) растворенного вещества. При этом предполагается отсутствие межмолекулярного взаимодействия, как между частицами растворенного вещества, так и между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Частицы растворенного вещества равномерно распределяются путем диффузии во всем объеме растворителя. Физическая теория удовлетворительно описывает свойства лишь идеальных растворов, в которых частицы растворителя и частицы растворенного вещества практически не взаимодействуют между собой.



**Якоб Хендрик (Хенри) Вант-Гофф** (нидерл. *Jacobus Henricus (Henry) van 't Hoff*; 30 августа 1852, Роттердам — 1 марта 1911, Берлин) — нидерландский химик, один из основателей стереохимии и химической кинетики, **первый лауреат Нобелевской премии по химии** (1901) с формулировкой «в знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах».



**Св́анте А́вгуст Арре́nius** (швед. *Svante August Arrhenius*; 19 февраля 1859, имение Вик, недалеко от Уппсалы — 2 октября 1927, Стокгольм) — шведский физико-химик, автор теории электролитической диссоциации, **лауреат Нобелевской премии по химии (1903)**. Помимо Нобелевской премии, Аррениус был отмечен многочисленными наградами и званиями. Среди них медаль Дэви Лондонского королевского общества (1902), первая медаль Уилларда Гиббса Американского химического общества (1911), медаль Фарадея Британского химического общества (1914). Он был членом Шведской королевской академии наук, иностранным членом Лондонского королевского общества и Германского химического общества, являлся иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук (с 1903), почётным членом Академии наук СССР (с 1925).

**Химическая, или сольватная, теория** растворов предложена Д. И. Менделеевым (1887 г.). Менделеев, посвятивший исследованиям растворов более 40 лет, первым указал, что в реальном растворе может существовать взаимодействие между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя, в результате чего образуются нестабильные соединения переменного состава, называемые сольватами или гидратами, если растворителем служит вода. При образовании сольватов главную роль играют непрочные межмолекулярные силы, в частности водородные связи.

### **Растворы газов в жидкостях**

Растворимость газов в жидкостях зависит от их природы, природы растворителя, температуры и давления. Как правило, растворимость газа больше, если растворение сопровождается химическим взаимодействием его с растворителем, и меньше, если при этом химического взаимодействия не происходит. Например, в 1 л воды при нормальных условиях растворяется 0,0002 г водорода не взаимодействующего с водой, и 875 г аммиака, который реагирует с водой с образованием гидроксида аммония. Зависимость растворимости газов от природы растворителя иллюстрируют следующие справочные данные: при одинаковых условиях в 1000 г воды растворяется 87,5 г  $\text{NH}_3$ , а в 100 г этилового спирта – только 25 г.

Растворимость газов в значительной мере зависит от температуры. **При повышении температуры растворимость их уменьшается, а при понижении увеличивается.** Так при  $0^\circ\text{C}$  в 100 мл воды растворяется  $171 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ , при  $20^\circ\text{C}$  – только  $87,8 \text{ см}^3$ . Поэтому длительным кипячением можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости, а насыщение жидкостей газом целесообразно проводить при низких температурах.

Растворимость газа зависит также от давления, определяемая **законом Генри:**

**Масса растворенного газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над раствором.**

$$C = k \cdot p, (1)$$

где  $C$  – концентрация газа в растворе,  $k$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости и газа,  $p$  – давление газа над раствором.

Закон Генри справедлив только для разбавленных растворов в условиях низких давлений. Газы, вступающие во взаимодействие с растворителем-

водой ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ), закону Генри не подчиняются. Их растворимость также увеличивается с повышением давления, но по более сложному закону.

*///Проявление закона Генри иллюстрируется образованием обильной пены при откупоривании бутылки с газированной водой или бутылки с шампанским; здесь происходит резкое уменьшение растворимости газа при понижении его парциального давления. Этот же закон объясняет возникновение кессонной болезни. На глубине 40 м ниже уровня моря общее давление составляет 600 кПа и растворимость азота в плазме крови в 9 раз больше, чем на поверхности моря. При быстром подъеме водолаза с глубины растворенный азот выделяется в кровь пузырьками, которые закупоривают кровеносные сосуды, что может привести к тяжелым последствиям.*

Растворимость газа уменьшается при наличии в растворе третьего компонента. Так, в растворах электролитов газы растворяются значительно хуже, чем в чистой воде. Например, в 1 г воды при  $0^\circ\text{C}$  растворяется  $3 \cdot 10^3 \text{ м}^3$  хлора, а в 1 г насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  растворяется в 10 раз меньше, поэтому при хранении хлора над жидкостью воду заменяют на раствор хлорида натрия.

### **Взаимная растворимость жидкостей**

В отличие от растворимости газов в жидкостях растворение жидкости представляет собой более сложный процесс. При смешивании двух жидкостей они могут:

- растворяться друг в друге в любых соотношениях;
- практически не растворяться;
- растворяться ограниченно.

Взаимная растворимость жидкостей зависит, прежде всего, от их химического строения. Еще алхимиками было замечено, что "подобное растворяется в подобном", т.е. полярное обычно растворимо в полярном, а неполярное – в неполярном. По этой причине вода (полярная жидкость) – хороший растворитель для полярных жидкостей (этилового спирта, уксусной кислоты и т. д.) и совсем не растворяет неполярные жидкости (бензол, керосин, растительные масла и т.п.). Если жидкости отличаются друг от друга по полярности, то они ограниченно растворимы друг в друге. При ограниченной растворимости каждая из жидкостей переходит в другую до определенного предела, в результате образуется двухслойная система.

## Коллигативные свойства растворов нелетучих 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.

**Коллигативными свойствами** называются свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества нелетучего растворенного вещества, но не от природы растворенного вещества.

**Нелетучими** считают такие вещества, давление пара которых ничтожно мало по сравнению с давлением пара растворителя.

**К коллигативным свойствам относятся:**

- понижение давления пара над раствором;
- повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем;
- понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем;
- осмотическое давление.

### Закон Рауля для неэлектролитов. Эбулиоскопия и криоскопия

Одним из важнейших коллигативных свойств идеальных растворов является изменение давления насыщенного пара растворителя над раствором вследствие того, что при растворении нелетучего компонента в растворителе в поверхностном слое жидкости концентрация молекул растворителя уменьшается. При этом уменьшается и давление пара растворителя ( $P$ ) над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем ( $P_0$ ) (рис. 1).

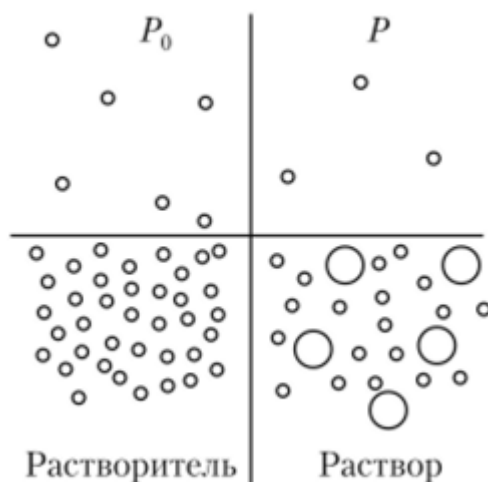


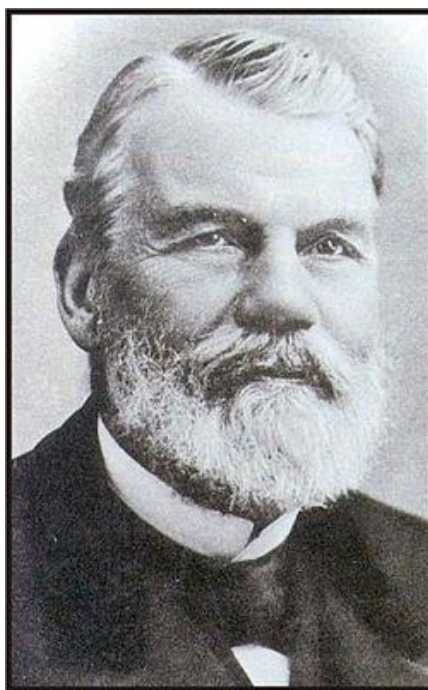
Рис. 1 – Изменение количества молекул растворителя, создающих давление пара над чистым растворителем и над раствором

Явление было описано в 1884 г. французским химиком Франсуа Мари Раулем (1830—1901). Количественно оно выражается законом, который называется **законом Рауля**:

**Отношение понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества к давлению пара чистого растворителя равно мольной доле растворенного вещества.**

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_k \quad (2)$$

В формуле  $\Delta P = P_0 - P$  — абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором;  $\Delta P/P_0$  — относительное понижение давления пара растворителя над раствором;  $X_k$  — мольная доля растворенного вещества.



**Франсуа Мари Рауль** (фр. *François-Marie Raoult*; 10 мая 1830, Фурн-ан-Веп, Нор — 1 апреля 1901, Гренобль) — французский химик и физик. Член-корреспондент Парижской академии наук (1890), иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (1899).

Проанализируем следствия из закона Рауля, определяющие изменение свойств растворов нелетучих компонентов по сравнению со свойствами чистого растворителя. Рассмотрим, как отразится закон Рауля на фазовой диаграмме (графической зависимости фазового состава от температуры и давления) самого распространенного растворителя — воды. На рис. 2 изображена фазовая диаграмма чистой воды. На рис. 3 отражено изменение фазовой диаграммы воды при растворении в ней нелетучего компонента.

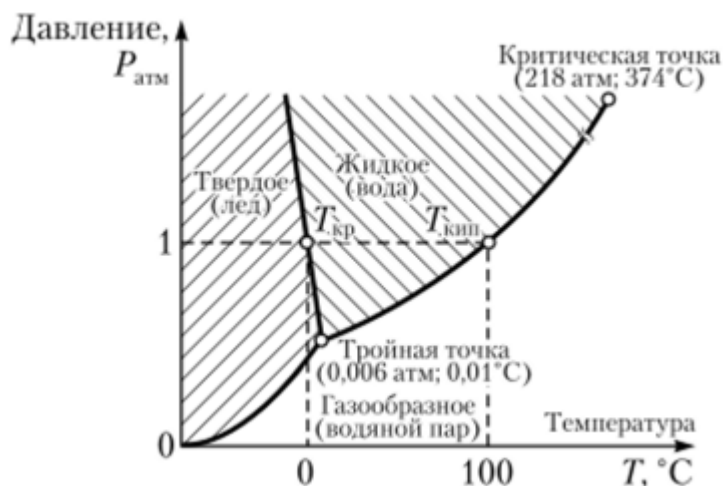


Рис. 2 – Фазовая диаграмма чистой воды

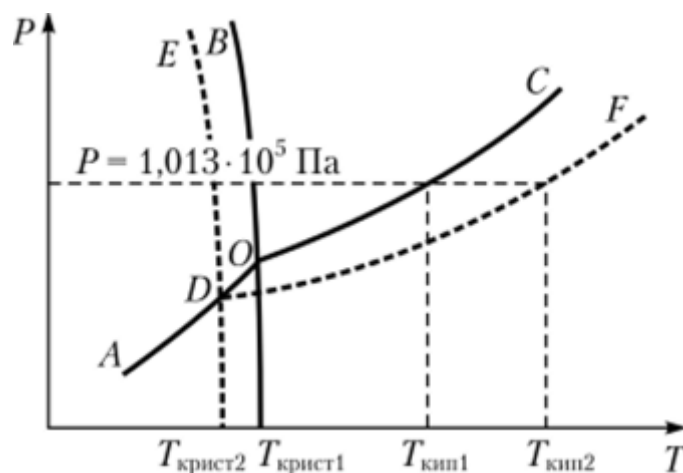


Рис. 3 – Фазовая диаграмма чистого растворителя (сплошная линия) и раствора (пунктирная линия):

$AO$  — линия равновесия между чистым твердым растворителем и его паром;  $OC$  — линия равновесия между чистым жидким растворителем и его паром;  $OB$  — 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;  $O$  — тройная точка (равновесие между твердым, жидким и парообразным растворителем);  $T_{кип1}$  — температура кипения чистого растворителя при атмосферном давлении;  $T_{кип2}$  — температура кипения раствора данного состава;  $T_{крис1}$  — температура кристаллизации чистого растворителя;  $T_{крис2}$  — температура кристаллизации раствора данного состава

Как очевидно из диаграммы, **следствиями закона Рауля являются:**

- **повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя:**



$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип2}} - T_{\text{кип1}}; \quad (3)$$

• **понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя:**

$$\Delta T_{\text{крист}} = T_{\text{крист1}} - T_{\text{крист2}}. \quad (4)$$

Количественно эти следствия описываются так:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} C_m; \quad \Delta T_{\text{крист}} = K_{\text{крист}} C_m, \quad (5)$$

где  $E_{\text{кип}}$  — эбулиоскопическая постоянная растворителя (для воды величина  $E_{\text{кип}} = 0,584$  при растворении 1 моля вещества в 1000 г растворителя);  $K_{\text{крист}}$  — криоскопическая постоянная растворителя (для воды  $K_{\text{крист}} = 1,85$  при растворении 1 моля вещества в 1000 г растворителя);  $C_m$  [моль/1000 г р-ля] — моляльная концентрация раствора:

$$C_m = m_{\text{в-ва}} \cdot 1000 / (M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}). \quad (6)$$

Здесь  $m_{\text{в-ва}}$  — масса растворенного вещества;  $M_{\text{в-ва}}$  — молярная масса растворенного вещества;  $m_{\text{р-ля}}$  — масса растворителя.

Следствия закона Рауля лежат в основе **эбулиоскопии и криоскопии** — методов определения молярной массы веществ по измерению температуры кипения или кристаллизации их растворов:

$$M_{\text{в-ва}} = K_{\text{крист}} \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot 1000 / (\Delta T_{\text{крист}} \cdot m_{\text{р-ля}}). \quad (7)$$

### Понятие об осмосе

**Осмоз** (греч. — толчок, давление) — диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, из менее концентрированного в более концентрированный (рис. 4).

Явление осмоса открыл в 1748 г. французский физик Жан Антуан Нолле (1700—1770). *Полупроницаемая мембрана* — это мембрана, пропускаю-

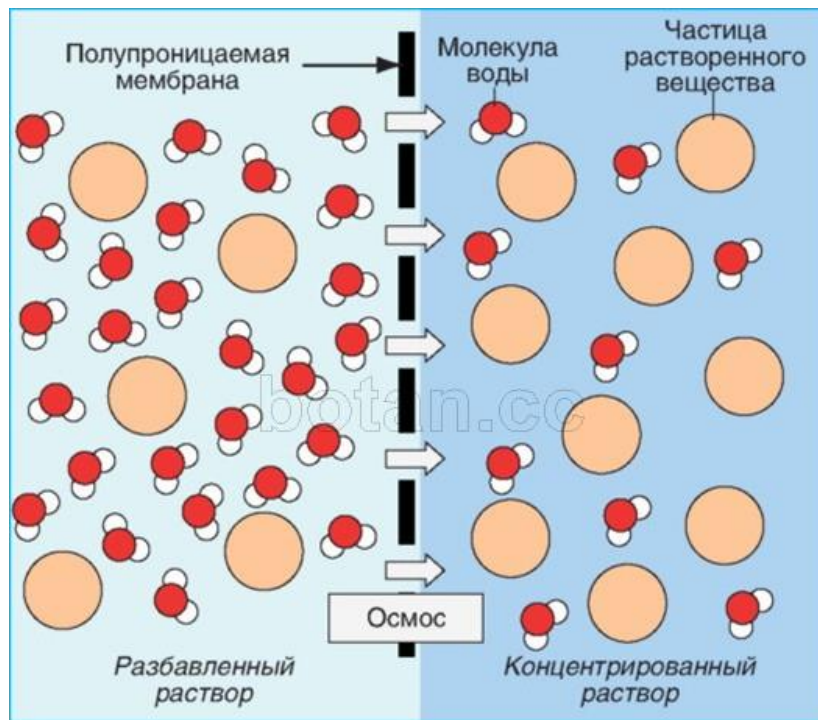


Рис. 3. Схема процесса осмоса

///Первоначально в качестве таких мембран использовались животные ткани (бычьи и свиные мочевые пузыри). В настоящее время практическое значение имеют полимерные мембраны.



**Жан-Антуан Нолле** (фр. *Jean Antoine Nollet*; 1700—1770) — французский священник (аббат) и физик (член Парижской академии наук с 1739 года). В своей работе сотрудничал с французским естествоиспытателем Рене Реомюром. Был автором трудов по физике, включая учебники. В 1748 году Ж.-А. Нолле открыл диффузию жидкостей и осмос.

Объяснение осмоса основывается на втором законе термодинамики. Растворитель, стремясь уравновесить давление, создаваемое движением частиц по обе стороны мембраны, перемещается через мембрану из той области, где больше растворителя, в область, где растворителя меньше. При

этом в области с большей концентрацией раствора возникает **осмотическое давление  $\pi$** . В случае идеальных растворов оно описывается **уравнением**

**Вант-Гоффа:** 
$$\pi = CRT, \quad (8),$$

где  $C$  — молярная концентрация раствора;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Это уравнение — полный аналог уравнения Клапейрона — Менделеева для идеальных газов. Принципиальное различие состоит в том, что осмотическое давление создается веществами, находящимися внутри растворов. Для того чтобы получить при расчете давление в атмосферах, нужно выразить  $R$  в единицах [л • атм / моль • К)]. В этих единицах значение  $R = 82,05 \cdot 10^{-3}$ .

*///Осмотическое давление является важным физиологическим фактором, поскольку мембраны растительных и животных клеток являются полупроницаемыми. Именно осмотическое давление доставляет почвенные воды к кронам деревьев, оно же обеспечивает и механизмы водообмена отдельных клеток. Величина осмотического давления может быть весьма высокой.*

## **Растворы электролитов**

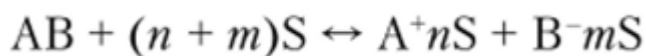
В природе очень распространенным является случай, когда в результате действия растворителя молекулы растворяемого вещества распадаются на ионы. Этот процесс называется **электролитической диссоциацией**, а получающиеся при этом растворы называются растворами электролитов. Появившиеся заряженные частицы-ионы создают возможность для прохождения тока через раствор. Электролиты — системы, содержащие способные к самостоятельному существованию ионы, поэтому растворы электролитов проводят электрический ток. Наличие свободных заряженных частиц обуславливает хорошую электропроводность растворов электролитов. Кроме растворов электролитов способностью проводить электрический ток обладают и расплавы электролитов.

### **Теория электролитической диссоциации Аррениуса**

Основание теории образования растворов электролитов положил Сванте Аррениус, именем которого и названа теория. Главное положение этой теории:

**В растворах электролитов под действием полярных молекул растворителя происходит распад вещества на ионы, который называется электролитической диссоциацией.**

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



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 (рис.5). Образование гидратных оболочек сопровождается выделением значительных количеств энергии. Поскольку электролитическая диссоциация является равновесным процессом, то для описывающей ее схемы



можно написать выражение для константы равновесия, называемой в этом случае константой электролитической диссоциации  $K_{эд}$ :

$$K_{эд} = \frac{[A^-] \cdot [K^+]}{[AK]}$$

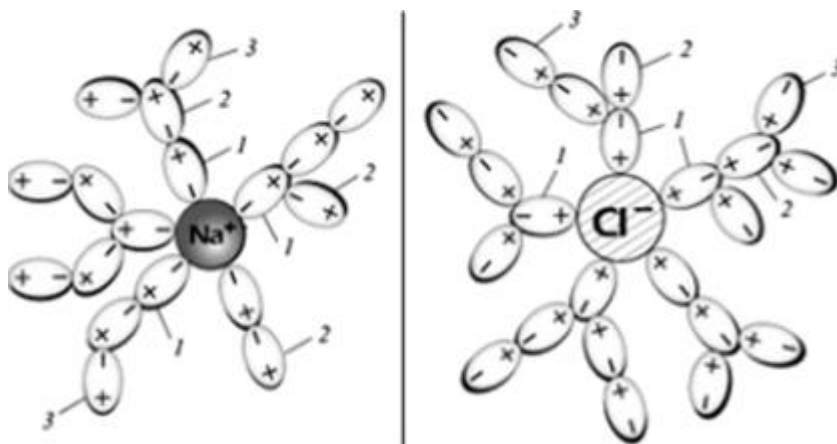


Рис. 5 – Процесс электролитической диссоциации поваренной соли: 1,2,3 — слои гидратной оболочки

Другой количественной характеристикой этого процесса является степень электролитической диссоциации — отношение числа распавшихся на ионы частиц к исходному числу молекул в растворе:

$$\alpha = \frac{N_{дисс}}{N_0} \quad (9)$$

Для характеристики того, что распад на ионы может порождать несколько частиц, вводится понятие **изотонический коэффициент  $i$** . Он связан со степенью диссоциации соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (10)$$

### Сильные и слабые электролиты

По характеру реакции электролитической диссоциации — необратимая или обратимая — электролиты делятся на два основных класса: **сильные и слабые**. Сильные электролиты распадаются в растворе полностью и необратимо, а 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  $\alpha_{\text{каж}} \sim 0,3$ .

Экспериментально степень диссоциации слабого электролита определяют по измерениям величины его молярной проводимости в предельно разбавленном растворе и в растворе данной концентрации.

### Коллигативные свойства растворов электролитов

Так как число частиц в растворе за счет электролитической диссоциации может быть больше, чем число растворенных молекул, необходимо введение поправок в формулах закона Рауля и осмотического давления по Вант-Гоффу:

$$\Delta T_{\text{кип}} = iE_{\text{кип}} C_m; \quad \Delta T_{\text{крист}} = iK_{\text{крист}} C_m; \quad \pi = iCRT, \quad (13, 14, 15)$$

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

**Растворы, обладающие равными осмотическими давлениями, называются изотоническими.**

Поскольку  $i > 1$  всегда, из приведенных формул очевидно, что и повышение температуры кипения, и понижение температуры кристаллизации, и осмотическое давление растворов при равной концентрации растворенных веществ у электролитов больше, чем у неэлектролитов.

*///Насколько значительными могут быть эффекты следствий из закона Рауля для растворов электролитов, очевидно из такого примера. В*

Антарктиде на леднике Тейлора наблюдается странное явление — «Кровавый водопад» (рис.6). Из ледниковой трещины время от времени (с интервалом от одного до трех лет) вытекает поток воды, не замерзающей при температуре до  $-10^{\circ}\text{C}$ . На воздухе поток воды быстро окрашивается в красный цвет. Исследование показало, что эта вода в четыре раза более соленая, чем океаническая, и содержит большое количество солей. Эта соленая вода содержится в подледном озере под полукилометровой толщей льда, которое осталось после затопления этого участка и последующего оледенения несколько миллионов лет назад. Вымораживание воды привело к повышению концентрации солей, а сложный метаболизм микробов, живущих в этом озере без доступа кислорода, включает механизм восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  из почвы до  $\text{Fe}^{2+}$  в процессе усвоения ими органических останков доледниковой биоты и использование этого механизма в современной экосистеме. Микроорганизмы могут выживать в подледниковой среде в течение миллионов лет без поступления углерода извне. Благодаря высокому содержанию железа и солей экосистема микроорганизмов «Кровавого водопада» является важным местом для проведения экзобиологических исследований и может служить аналогом условий, существующих под полярными ледовыми шапками на Марсе.

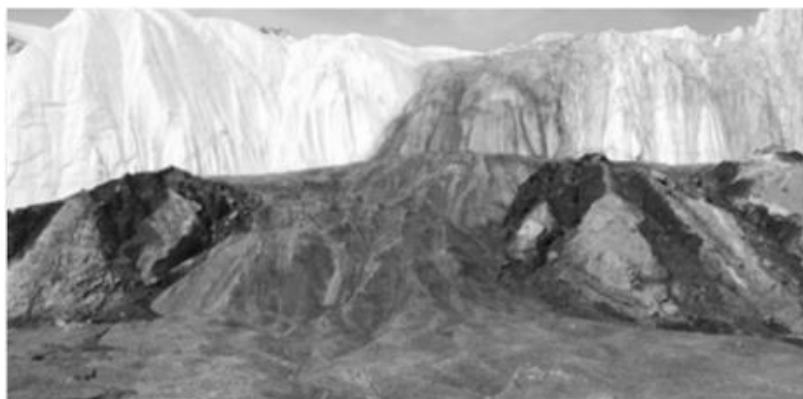


Рис. 6 – «Кровавый» водопад» в Антарктиде

### Понятие о теории сильных электролитов

В сильных электролитах при высоких концентрациях происходят процессы, приводящие к отклонениям от законов идеальных растворов. Причина этого — образование **ионных атмосфер** вокруг каждого иона, находящегося в растворе. Нобелевский лауреат Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884—1966) и Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель (1896—1980) в 1923 г. предложили теорию сильных электролитов, основанную на двух постулатах:

- 1. Сильный электролит в разбавленных растворах полностью диссоциирует.

- 2. Каждый ион **сольватирован**, т.е. окружен оболочкой из ионов противоположного знака. Это окружение называется **ионной атмосферой**.

Ионная атмосфера — центральное понятие в теории сильных электролитов. По определению известного физико-химика Валентина Александровича Киреева (1899—1974), **ионная атмосфера** — **повышенная концентрация ионов противоположного знака в объеме, окружающем данный ион в растворе**. Образуется вследствие действия электрического поля, создаваемого ионом. Суммарный заряд ионной атмосферы равен по величине и противоположен по знаку заряду этого иона. Понятие «ионной атмосферы» дает возможность упростить расчет взаимодействия между ионами в растворе. Вместо электрических полей, создаваемых каждым из ионов, рассматривают непрерывное поле ионной атмосферы. Каждый из ионов, входящий в ионную атмосферу данного иона, рассматривается как центральный ион, обладающий своей ионной атмосферой. В сильных электролитах в ионную атмосферу входит значительное количество противоионов, образовавшихся при электролитической диссоциации (рис. 7)



Рис. 7 — **Перекрывание ионных атмосфер в растворах сильных электролитов**

Мерой интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе, в теории Дебая — Хюккеля служит *ионная сила*. Эта величина выражает количественно «непрерывное поле ионных атмосфер» и позволяет производить расчеты взаимодействия между ионами в растворе без учета их химической индивидуальности. Формулу для ионной силы  $I_c$  вывел Генри Льюис:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i C_{m_i} Z_i^2, \quad (16)$$

где  $C_{\text{ш}}$  — моляльные концентрации ионов в растворе;  $Z$  — заряды.

Природа нового химического взаимодействия является электростатической. Это взаимодействие значительно усложняет описание поведения ионов в растворе. Для того чтобы сохранить математический аппарат и законы, сформулированные для идеальных растворов, вводится понятие активности (эффективной концентрации)  $a$ .

**Активность иона  $a$  — это величина, подстановка которой в термодинамические соотношения идеальных растворов вместо концентрации делает пригодными эти соотношения для описания реальных растворов.**

Активность связана с концентрацией соотношением<sup>^</sup>

$$\gamma = a/C, \quad (17)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности, который может быть рассчитан по уравнению Дебая—Хюккеля ( $Z$  — заряд иона):

$$\lg \gamma = -0,51Z^2\sqrt{I_c}. \quad (18)$$

**!!! Все приведенные формулы дают правильные результаты только для относительно разбавленных растворов сильных электролитов.**

На практике коэффициенты активности чаще всего определяются экспериментально при изучении коллигативных свойств растворов электролитов — эбулиоскопии, криоскопии, осмоса. Поскольку в уравнения, описывающие эти процессы, по определению активности она входит вместо концентрации, измерения понижения температуры замерзания, повышения температуры кипения и осмотического давления растворов дают прямую информацию об активностях.





**Пётр Йозеф Вильгельм Дебай** (нидерл. *Peter Joseph Wilhelm Debye*, нидерл. *Petrus Josephus Wilhelmus Debije*; 24 марта 1884, Маастрихт, Нидерланды — 2 ноября 1966, Итака, США) — нидерландский физик и физикохимик, лауреат **Нобелевской премии по химии (1936)** и других наград, член многих академий наук и научных обществ.



**Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель** (нем. *Erich Armand Arthur Joseph Hückel*; 9 августа 1896, Берлин — 16 февраля 1980, Марбург) — немецкий физик и химик, один из основоположников квантовой химии, создатель теории сильных электролитов (совместно с П. Дебаем).