

РАСТВОРЫ

Растворами называются гомогенные системы, содержащие не менее двух веществ. Могут существовать растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке — растворенным веществом.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразными растворами являются воздух и другие смеси газов.

К жидким растворам относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями.

Твердыми растворами являются многие сплавы, а также стекла. Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в которых растворителем является жидкость. Наиболее распространенным растворителем из неорганических веществ, конечно же, является вода. Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и др.

В процессе растворения частицы (ионы или молекулы) растворимого вещества под действием хаотически движущихся частиц растворителя переходят в раствор, образуя в результате беспорядочного движения частиц качественно новую однородную систему. Способность к образованию растворов выражена у разных веществ в различной степени. Одни вещества способны смешиваться друг с другом в любых количествах (вода и спирт), другие — в ограниченных (хлорид натрия и вода).

Сущность процесса образования раствора можно показать на примере растворения твердого вещества в жидкости. С точки зрения молекулярно-кинетической теории растворение протекает следующим образом: при внесении в растворитель какого-либо твердого вещества, например, поваренной соли, частицы ионов Na^+ и Cl^- , находящиеся на поверхности, в результате колебательного движения, увеличивающегося при соударении с частицами растворителя, могут отрываться и переходить в растворитель. Этот процесс распространяется на следующие слои частиц, которые обнажаются в кристалле после удаления поверхностного слоя. Так постепенно частицы, образующие кристалл (ионы или молекулы), переходят в раствор. На рис. 6.1 дана наглядная схема разрушения ионной кристаллической решетки NaCl при растворении в воде, состоящей из полярных молекул.

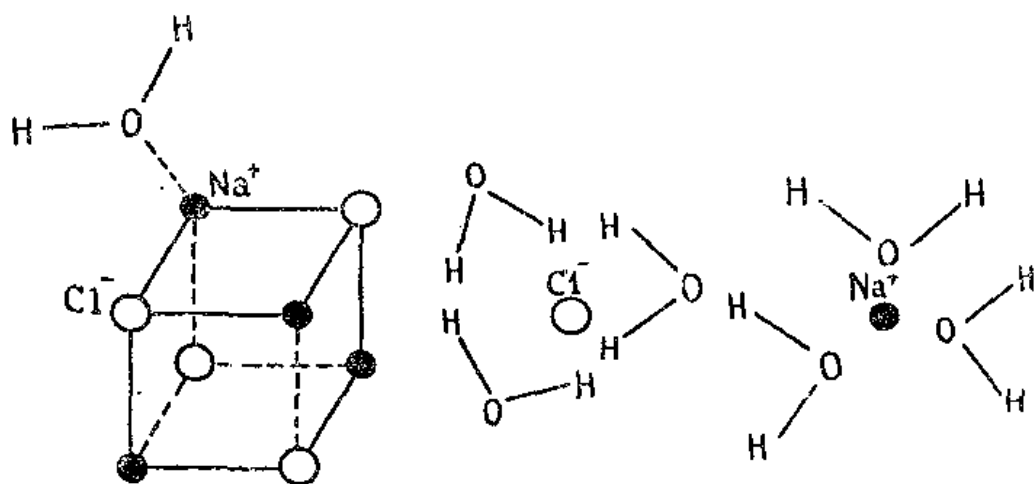


Рис. 6.1. Схема растворения кристаллической решетки NaCl в воде.

Частицы, перешедшие в раствор, вследствие диффузии распределяются по всему объему растворителя. С другой стороны, по мере увеличения концентрации частицы (ионы, молекулы), находящиеся в непрерывном движении, при столкновении с твердой поверхностью еще не растворившегося вещества могут задерживаться на ней, т.е. растворение всегда сопровождается обратным явлением — кристаллизацией. Может наступить такой момент, когда одновременно выделяется из раствора столько же частиц (ионов, молекул), сколько их переходит в раствор — наступает равновесие.

По соотношению преобладания числа частиц, переходящих в раствор или удаляющихся из раствора, различают растворы *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные*. По относительным количествам растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на *разбавленные и концентрированные*.

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т.е. раствор, находящийся в равновесии с растворимым веществом, называют *насыщенным*, а раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества, — *ненасыщенным*.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное (для данных условий) количество растворенного вещества. Следовательно, насыщенным раствором является такой раствор, который находится в равновесии с избытком растворенного вещества. Концентрация насыщенного раствора (растворимость) для данного вещества при строго определенных условиях (температура, растворитель) — величина постоянная

Раствор, содержащий растворенного вещества больше, чем его должно быть в данных условиях в насыщенном растворе, называется *пересыщенным*. *Пересыщенные растворы* представляют собой *неустойчивые, неравновесные системы*, в которых наблюдается самопроизвольный переход в равновесное состояние. При этом выделяется избыток растворенного вещества и раствор становится насыщенным. Насыщенный и ненасыщенный растворы нельзя путать с *разбавленным* и *концентрированным*. Разбавленные растворы — растворы с небольшим содержанием растворенного вещества; концентрированные растворы — растворы с большим содержанием растворенного вещества. Необходимо подчеркнуть, что понятие разбавленный и концентрированный растворы являются относительными, выражающими только соотношение количеств растворенного вещества и растворителя в растворе. Поэтому иногда встречаются определения «крепкий», «слабый» растворы в том же самом значении. Можно сказать, что эти определения возникли из практической необходимости. Так, говорят: концентрированный (крепкий) раствор H_2SO_4 или разбавленный (слабый) раствор H_2SO_4 , но сказать однозначно, какой концентрации раствор серной кислоты нужно считать концентрированным, а какой — разбавленным, точно нельзя.

Сравнивая растворимость различных веществ, мы видим, что насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными, а хорошо растворимых веществ — хотя и ненасыщенные, но довольно концентрированными.

Например, при 20°C в 100 г воды растворяется 0,00013 г карбоната кальция CaCO_3 . Раствор CaCO_3 при этих условиях является насыщенным, но весьма разбавленным (его концентрация очень мала). С другой стороны, если при 20°C растворить в 100 г воды 30 г поваренной соли, то этот раствор будет ненасыщенным, но весьма концентрированным (растворимость NaCl при 20°C равна 35,8 г в 100 г воды).

И последнее о классификации растворов. В зависимости от того, электронейтральными или заряженными частицами являются компоненты раствора, их подразделяют на *молекулярные* (растворы *неэлектролитов*) и *ионные* (растворы *электролитов*). Одна из характерных особенностей растворов электролитов заключается в том, что они проводят электрический ток.

Известны две основные 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 рассматривается как химически индифферентная среда, 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 растворителя и растворенного вещества вследствие процессов диффузии перемешиваются и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Как выяснилось впоследствии, физическая теория удовлетворительно описывает поведение лишь малой группы растворов, так называемых *идеальных растворов*, в которых частицы растворителя и частицы растворенного вещества действительно практически не взаимодействуют между собой. Примерами идеальных растворов являются многие *газовые растворы*.

Не реагирующие между собой газы смешиваются друг с другом в неограниченных соотношениях. Газовые смеси подчиняются газовым законам, как и индивидуальные газы. Физические свойства такой смеси (плотность, теплоемкость, давление и др.) вычисляются

как *аддитивные* (*addition* — сложение) из свойств компонентов, ее составляющих.

Например, *общее давление газовой смеси по закону Дальтона* (1800 г.) *равно сумме парциальных давлений ее компонентов*:

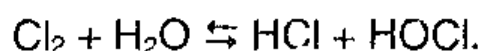
$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n, \quad (6.1)$$

где $P_{\text{общ}}$ — общее давление газовой смеси; P_1, P_2, \dots, P_n — парциальные давления компонентов 1, 2, ..., n . Парциальным давлением данного газа в смеси называют давление, которое производил бы газ, если бы он занимал объем смеси.

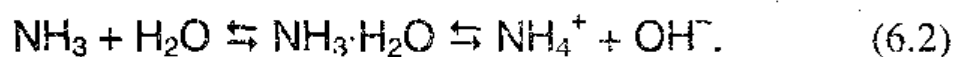
Химическая или сольватная теория растворов предложена Д.И. Менделеевым (1887 г.). Менделеев, посвятивший исследованиям растворов более сорока лет, первым указал, что в *реальном* растворе могут существовать не только частицы растворенного вещества и растворителя (примерами таких растворов являются растворы H_2 , O_2 , N_2 в воде, парафинов в жидких углеводородах), но часто может происходить химическое или физическое взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем. Это легло в основу разработанной им теории растворов.

Суть этой теории состоит в том, что между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя происходит взаимодействие, в результате которого образуются нестойкие соединения переменного состава называемые *сольватами* или *гидратами*, если растворителем является вода. Главную роль в образовании сольватов играют непрочные межмолекулярные силы и, в частности, водородная связь. Так, рассматривая механизм растворения вещества на примере растворения NaCl в воде, мы показали, что положительные и отрицательные ионы, имеющиеся в кристаллической решетке, могут по законам электрического взаимодействия притягивать или отталкивать полярные молекулы растворителя. Например, положительно заряженные ионы Na^+ могут быть окружены одним или несколькими слоями полярных молекул воды (гидратация ионов), отрицательно заряженные ионы Cl^- также могут взаимодействовать с молекулами полярного растворителя, но ориентация диполей воды вокруг ионов Cl^- будет отличаться от ориентации вокруг ионов Na^+ (см. рис. 6.1).

Кроме того, довольно часто растворяемое вещество может и химически взаимодействовать с растворителем, например хлор, растворяясь, реагирует с водой (хлорная вода)



Аммиак, растворяясь в воде, одновременно образует гидроксид аммония (точнее гидрат аммиака):



Как правило, при растворении поглощается или выделяется тепло и происходит изменение объема раствора. Объясняется это тем, что при растворении вещества происходят два процесса: разрушение структуры растворяемого вещества и взаимодействие частиц растворителя с частицами растворенного вещества. Оба эти процесса сопровождаются различными изменениями энергии. Для разрушения структуры растворяемого вещества требуется затрата энергии, тогда как при взаимодействии частиц растворителя с частицами растворенного вещества происходит выделение энергии. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов процесс растворения вещества может быть эндотермическим или экзотермическим. Теп-

ловые эффекты при растворении различных веществ различны. Так, при растворении серной кислоты в воде выделяется значительное количество теплоты, аналогичное явление наблюдается при растворении в воде безводного сульфата меди (экзотермические реакции). При растворении в воде нитрата калия или нитрата аммония температура раствора резко понижается (эндотермические процессы); а при растворении в воде хлорида натрия температура раствора практически не меняется.

Исследование растворов различными методами показало, что в водных растворах образуются соединения частиц растворенного вещества с молекулами воды — *гидраты*. В случае сульфата меди присутствие гидратов легко обнаружить по изменению цвета: безводная соль белого цвета, растворяясь в воде, образует раствор синего цвета.

Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора входит в состав его кристаллов. *Кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду, называются кристаллогидратами*, а вода, входящая в структуру таких кристаллов, называется *кристаллизационной*. Состав кристаллогидратов выражают, обычно указывая при формуле вещества число молекул кристаллизационной воды, приходящееся на одну его молекулу. Так, формула кристаллогидрата сульфата меди (медного купороса) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Как и раствор сульфата меди, кристаллогидрат имеет синий цвет. Часто одно вещество способно образовывать кристаллогидраты различного состава в зависимости от того, сколько молекул кристаллизационной воды входит в его со-

став. Например, хлорид кобальта способен образовывать несколько кристаллогидратов общего состава $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x может принимать значения 6, 4, 2, 1. Причем, в зависимости от числа молекул кристаллизационной воды, кристаллогидрат обладает различным цветом. Так, раствор CoCl_2 обладает розово-красным цветом (гидратированные ионы Co^{2+}). Кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — также розово-красного цвета; $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — красного цвета; $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — сине-фиолетового; $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — темно-синего; безводная соль CoCl_2 — бледно-синего цвета.

Таким образом, *растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и смесями*. С одной стороны растворы, как и химические соединения, однородны. Образование растворов сопровождается, как правило, тепловым эффектом, что свидетельствует о взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя. С другой стороны, в растворах нет строгого стехиометрического соотношения между растворенным веществом и растворителем, т.е. растворы не подчиняются закону постоянства состава, кроме того, они могут быть разделены на составные части (например, при упаривании раствора хлорида натрия можно выделить из раствора NaCl).

Зависимость растворимости различных веществ от природы растворителя, температуры и давления

количественным выражением способности

вещества раствориться в растворителе при данных условиях является концентрация его насыщенного раствора, т.е. растворимость. Растворимость веществ в различных растворителях, например в воде, колеблется в широких пределах. Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть *легкорастворимым*; если менее 1 г вещества — *малорастворимым*; наконец, вещество считается *практически нерастворимым*, если в 100 г воды переходит менее 0,1 г вещества. К легко-растворимым веществам относятся поваренная соль (при 20 °C в 100 г воды растворяется 35,8 г NaCl), медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20,7 г), аммиак NH_3 (67,9 г); труднорастворимые вещества — гипс CaSO_4 (0,195 г), гашеная известь Ca(OH)_2 (0,165 г); практически нерастворимые — сульфат бария BaSO_4 (0,00023 г), хлорид серебра

AgCl (0,00015 г), карбонат кальция CaCO_3 (0,00013 г). *Абсолютно нерастворимых веществ не существует*.

От чего же зависит растворимость вещества? На растворимость веществ в общем случае оказывает влияние *природа растворяемого вещества и природа растворителя, температура, давление*.

Влияние природы растворителя и растворяемого вещества.

Известно, например, что молекулярные кристаллы, структурными единицами которых являются молекулы с ковалентным неполярным типом связи (сера и др.), практически нерастворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решетки настолько велика, что не компенсируется теплотой сольватации.

В настоящее время еще нет полной теории растворов, разработанной в такой степени, чтобы можно было в любом случае определить свойства раствора по свойствам его компонентов и составу.

Очень давно опытным путем установлено правило, согласно которому *подобное растворяется в подобном*. Так, вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альдегиды) типом связи хорошо растворимы в полярных растворителях, например, в воде. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле, например, на порядок выше, чем в воде, так как молекулы O_2 и C_6H_6 неполярны.

Растворимость газов в жидкостях может меняться в очень широких пределах. Так, например, в 100 объемах воды при $20^\circ C$ растворяется 1,54 объема азота, 2 объема водорода, 2,3 объема оксида углерода (II), 3 объема кислорода, 88 объемов оксида углерода (IV). В этих же условиях в 1 объеме воды растворяется свыше 400 объемов хлороводорода и 700 объемов аммиака. Большую растворимость аммиака объясняют химическим взаимодействием с водой (см. уравнение (6.2)), а хлороводорода — его диссоциацией на ионы под действием диполей воды. Влияние природы растворителя можно проиллюстрировать следующим примером: при $0^\circ C$ и давлении 1 атм в 100 г воды растворяется 89,5 г NH_3 , в метиловом спирте он растворяется в количестве 42 г, а в этиловом — только 25 г.

Растворимость жидкостей в жидкостях очень сложным образом зависит от их природы. Можно выделить три класса жидкостей, различающихся способностью к взаимному растворению.

1. Жидкости, практически не растворяющиеся друг в друге (например, $H_2O - Hg$, $H_2O - C_6H_6$).

2. Жидкости, неограниченно растворяющиеся друг в друге (например, $H_2O - C_2H_5OH$, $H_2O - CH_3COOH$).

3. Жидкости, ограниченно растворяющиеся друг в друге ($H_2O - C_2H_5OC_2H_5$, $H_2O - C_6H_5NH_2$). Например, эфир ($C_2H_5OC_2H_5$) растворяется в воде в небольшом количестве. При добавлении к воде больших количеств эфира образуются два слоя (две фазы): верхний — эфирный и нижний — водный. Верхний слой представляет собой насыщенный раствор воды в эфире и содержит 1,2% воды и 98,8% эфира, нижний слой — насыщенный раствор эфира (6,5%) в воде (93,5%).

Растворимость твердых веществ в жидкостях в первую очередь определяется характером химических связей в их кристаллических решетках. Выше уже было отмечено, что молекулярные (или атомные) кристаллы, структурными единицами которых являются атомы или молекулы с ковалентным неполярным типом связи, практически не растворимы в воде (например, графит, алмаз, сера).

Неорганические соли имеют различную растворимость в воде. Так, все соли азотистой и азотной кислот хорошо растворимы в воде. Подавляющее большинство фторидов, бромидов и иодидов также хорошо растворимы в воде. Средние соли угольной кислоты, за исключением солей аммония и щелочных металлов, нерастворимы в воде, а все гидрокарбонаты растворимы. Из сульфатов нерастворимыми или малорастворимыми являются соли щелочноземельных металлов, серебра и свинца. Среди фосфатов растворимыми являются соли аммония, натрия и калия. Большинство солей аммония и щелочных металлов являются растворимыми.

Все сказанное выше наглядно иллюстрируется таблицей растворимости кислот, оснований и солей в воде

Влияние температуры на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ. *С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается.* Изменение растворимости при этом происходит неравномерно и у каждого вещества по-разному.

Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости NaNO_3 или KNO_3 показывают, что с ~~повышением~~ температуры растворимость этих солей быстро увеличивается. Растворимость же поваренной соли лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, о чем свидетельствует почти горизонтальная кривая ее растворимости.

Так же, как и для твердых веществ, в большинстве случаев *взаимная растворимость жидкостей увеличивается с увеличением температуры*. Очень сложный характер носит температурная зависимость растворимости ограниченно смешивающихся жидкостей. С изменением температуры ограниченная растворимость может перейти в неограниченную и наоборот.

Температура, выше или ниже которой жидкости смешиваются между собой в неограниченных количествах, получила название критической температуры растворения.

В отличие от большинства твердых веществ и жидкостей растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Известно, что если оставить в теплом помещении стакан с холодной

водой, то через некоторое время внутренние стенки стакана покрываются пузырьками воздуха. Объясняется это тем, что скорость отрыва молекул растворенного газа от жидкости увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем скорость, с которой молекулы газа ударяются о поверхность жидкости и растворяются в ней.

Таким образом, с повышением температуры растворимость газов в жидкостях уменьшается

Влияние давления. В отличие от твердых веществ и жидкостей, на растворимость газов очень сильно влияет давление, под которым находится газ. Действительно, при данной температуре и давлении газ растворяется в жидкости до тех пор, пока скорость отрыва молекул газа от поверхности не станет равной скорости, с которой молекулы газа проникают в жидкость, — тогда устанавливается состояние равновесия, жидкость становится насыщенной газом. Если же давление газа увеличить, например, в два раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при этом новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул газа, очевидно, тоже должна увеличиться в два раза.

Способы выражения концентрации (состава) растворов

Количественный состав раствора чаще всего выражается с помощью понятия «концентрации», под которым понимается содержание растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема.

Договорились растворенное вещество обозначать через X , а растворитель — через S .

Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и мольную долю.

Массовая доля — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Для бинарного раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m(S)} = \frac{m(X)}{m}, \quad (6.4)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества X ; $m(X)$ — масса растворенного вещества X , г; $m(S)$ — масса растворителя S , г; $m = [m(X) + m(S)]$ — масса раствора, г.

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например: $\omega = 0,01$ или $\omega = 1\%$).

Молярная концентрация (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора:

$$C(X) = \nu(X) / V, \quad (6.5)$$

где $C(X)$ — молярная концентрация растворенного вещества X , моль/л; $\nu(X)$ — количество растворенного вещества X , моль; V — объем раствора, л.

Как следует из (6.5), молярная концентрация выражается в моль/л. Эта размерность иногда обозначается M , например: запись $2M$ $NaOH$ означает, что речь идет о растворе гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/л.

Мольная доля растворенного вещества — безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$N(X) = \frac{\nu(X)}{\nu(X) + \nu(S)}, \quad (6.6)$$

где $N(X)$ — мольная доля растворенного вещества X ; $\nu(X)$ — количество растворенного вещества X , моль; $\nu(S)$ — количество вещества растворителя S , моль.

Нетрудно представить, что сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя равна 1:

$$N(X) + N(S) = 1. \quad (6.7)$$

При решении многих задач полезно переходить от молярной концентрации к массовой доле, мольной доле и т.д. Например, молярная и процентная концентрации взаимосвязаны так:

$$C(X) = 10 \cdot \omega(X) \cdot \rho / M(X), \quad (6.8)$$

$$\omega(X) = C(X) \cdot M(X) / (10 \cdot \rho), \quad (6.9)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества, выраженная в %; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, г/моль; $\rho = m/(1000V)$ — плотность раствора, г/мл.

Очень часто концентрацию *насыщенного* раствора, наряду с вышеперечисленными характеристиками, выражают через так называемый *коэффициент растворимости* или просто *растворимость* вещества.

Отношение массы вещества, образующего *насыщенный* раствор при данной температуре, к массе растворителя называют *коэффициентом растворимости*:

$$k_s = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}. \quad (6.10)$$

Растворимость вещества s показывает максимальную массу вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя:

$$s = (m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}) \cdot 100. \quad (6.11)$$