

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

Х И М И Я РАСТВОРОВ

краткий курс

Санкт-Петербург

2026

В пособии представлен краткий курс по химии растворов для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений, проходящих обучения по направлениям подготовки 15.03.01 «Машиностроение», 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств», 15.03.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств», 15.03.06 «Мехатроника и робототехника», 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов», 22.03.02 «Металлургия», 23.03.01 «Технология транспортных процессов», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», 29.03.04 «Технология художественной обработки материалов», 15.04.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» и др. Издание может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы химии.

Рис. 27. Табл. 12. Библиогр.: 11 назв.

Оглавление

1. Основные понятия.....	5
2. История вопроса.....	8
2.1. Физическая теория.....	8
2.2. Химическая теория.....	10
2.3. Развитие теорий кислотно-основного взаимодействия.....	11
2.4. Современные представления о процессе растворения.....	15
2.5. Термодинамика процесса растворения.....	16
3. Уникальные свойства воды.....	17
3.1. Строение молекулы.....	17
3.2. Водородные связи.....	19
3.3. Плотность воды.....	21
3.4. Температуры кипения и плавления воды.....	23
3.5. Диаграмма состояния воды.....	24
4. Способы выражения концентрации растворов.....	26
5. Свойства разбавленных растворов.....	29
5.1. Диффузия в растворах.....	29
5.2. Осмотическое давление.....	30
5.3. Давление насыщенного пара растворителя над раствором.....	32
5.4. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.....	34
6. Растворы неэлектролитов и растворы электролитов.....	36
6.1. Закон разбавления Оствальда.....	39
6.2. Электропроводность.....	41
7. Самоионизация воды.....	43
7.1. Ионное произведение воды.....	44
7.2. Определение рН растворов.....	44
7.3. Буферные растворы.....	45
8. Реакции ионного обмена.....	46

8.1.	Образование малорастворимых соединений.....	48
8.2.	Гидролиз солей.....	50
8.3.	Комплексообразование.....	52
9.	Виды растворителей.....	53
9.1.	Вода – универсальный растворитель.....	53
9.2.	Варианты классификации растворителей.....	55
9.3.	Влияние растворителей на силу кислот и оснований.....	57
9.4.	Элюотропный ряд растворителей.....	62
10.	Дисперсные системы.....	63
10.1.	Коллоидные растворы.....	65
10.2.	Растворы высокомолекулярных соединений.....	68
10.3.	Твердые растворы.....	73
11.	Библиографический список.....	78

1. Основные понятия

Растворы имеют огромное значение в жизни человека, животных и растений. Большинство процессов, протекающих в земной коре и на ее поверхности связаны с растворами. Ни одно промышленное производство не обходится без участия растворов. В природе и в жизни человека растворы играют очень большую роль, без них жизнь не могла бы существовать.

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия, количественные соотношения между которыми могут меняться в широких пределах. Растворы являются лишь частным случаем дисперсных систем.

Растворителем обычно называют компонент, который в чистом виде находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Если до растворения оба компонента находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается тот компонент, количество которого больше. Наиболее часто используемым растворителем является, конечно, вода. Водные растворы исследуются и описываются наиболее подробно.

Однородность растворов на молекулярном уровне, мгновенная структура (которая зависит от типа растворителя, растворенного вещества, температуры и концентрации) делает их сходными с химическими соединениями. Тепловые эффекты (положительные или отрицательные) при растворении некоторых веществ также свидетельствует о химическом взаимодействии растворителя и растворенного вещества. Кроме этого, о химической природе растворения свидетельствует то, что при растворении в воде многих безводных веществ (например, бесцветного безводного сульфата меди) и последующего выпаривания полученного раствора досуха, получается не безводное вещество, а кристаллогидрат, содержащий одну или несколько структурно-связанных молекул воды (в данном случае ярко синий медный купорос – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Однако состав раствора может изменяться в широких пределах, что делает их сходными с механическими смесями, более того в свойствах растворов можно выделить свойства его отдельных компонентов, что нехарактерно для химических соединений. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями.

Растворимостью называют способность вещества растворяться в растворителе (воде). Растворимость определяется концентрацией его насыщенного раствора при данной температуре и обычно выражается через количество граммов растворенного вещества, образующего насыщенный раствор в 100 г растворителя (воды).

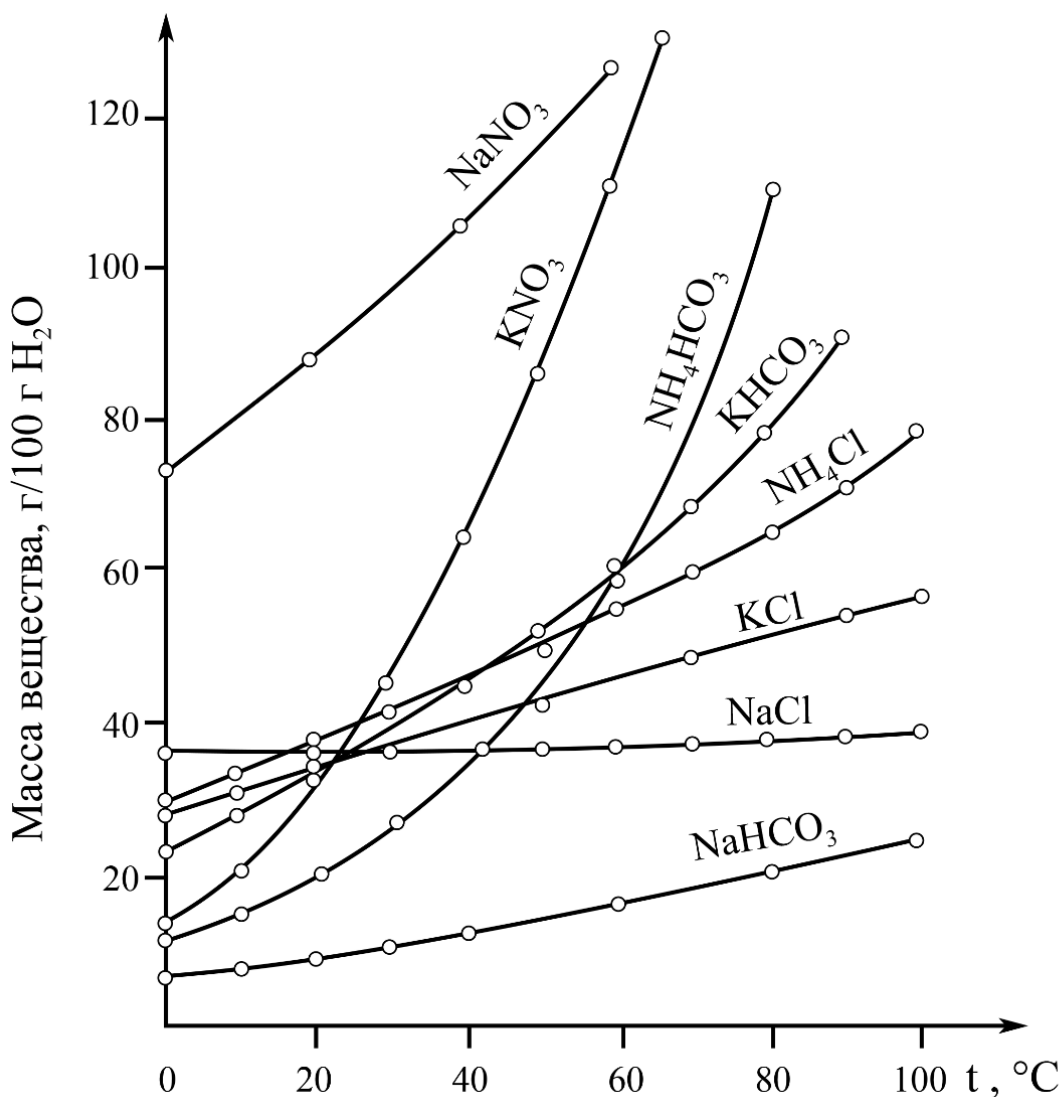


Рисунок 1. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.

На рис. 1 представлена температурная зависимость растворимости веществ. Очевидно, что при повышении температуры растворимость солей возрастает. Так, например, в случае нитрата калия, при 50°C в 100 г воды растворяется не более 85 г этой соли – это насыщенный раствор. Если этот раствор охладить до 0°C, концентрация насыщенного раствора нитрата калия при этой температуре составляет около 15 г в 100 г воды, то $85 - 15 = 70$ г данной соли выпадают в осадок и будут лежать на дне сосуда.

Рассмотрим подробнее процесс растворение твердого вещества в воде: с поверхности твердого вещества отрываются отдельные частицы (атомы, ионы или молекулы) и начинают равномерно распределяться по всему объему растворителя благодаря диффузии; но при этом по возрастающей начинает происходить и обратный процесс – осаждение или кристаллизация, при котором частицы уже перешедшие в раствор снова притягиваются и оседают на исходное твердое вещество. Эти процессы сначала протекают с разной скоростью, но при повышении концентрации растворенного вещества в растворе эти скорости выравниваются (при фиксированной температуре и фиксированном объеме растворителя!!!). Раствор по составу станет близок к **насыщенному**, то есть такому, в котором скорость растворения равна скорости кристаллизации, а сам раствор при этом находится в равновесии с растворенным веществом.

Ненасыщенным раствором является такой раствор, в котором растворенного вещества меньше, чем в насыщенном. В ненасыщенном растворе при данных условиях предел растворимости не достигнут. Именно с такими растворами человек имеет дело чаще всего.

Пересыщенным называют раствор, в котором растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе при данной температуре. Получают его медленным осторожным охлаждением раствора, насыщенного при более высокой температуре. Пересыщенные растворы нестабильны, и, хотя они могут сохраняться продолжительное время, в них возможно самопроизвольное выделение избытка растворенного вещества (по

отношению его содержания в растворе насыщенном) в виде осадка при внесении любой твердой частицы, при перемешивании, при постукивании по стенкам сосуда или воздействию ультразвука.

2. История вопроса

До наших дней не сохранилось сведений о представлениях ученых Древнего мира относительно растворов и процессах растворения. Скорее наоборот, философы искали способы получения чистой воды из растворов. Так, Гиппократ (460-370 годы до н.э.) заложил понятие о питьевой воде: стоячие воды в болоте или пруду он считал вредными для здоровья. Аристотель (384-322 годы до н.э.) предложил способ очищения морской воды с помощью кипячения.

В Средние века алхимиков также не интересовала теория растворов, они предпочитали практику. Арабский алхимик Джабир ибн Хайян (721-815 гг) описал практические процедуры: перегонку, возгонку, растворение, кристаллизацию. Эти способы разделения смесей и очистки веществ используются и в современной химии. Позднее итальянский алхимик кардинал Джованни Фиданца (1121-1274 гг) при попытке получения универсального растворителя получил раствор нашатыря в азотной кислоте, который оказался способным растворять золото. Однако, практика никак не опиралась на теорию.

2.1. Физическая теория

Физическая теория образования растворов развивалась с 1870 по 1880 годы. Ее основоположники и последователи – Я. Г. Вант-Гофф, С. А. Аррениус, В. Оствальд и В.Ф. Алексеев.

С позиций физической теории растворы определялись как простые механические смеси, а растворитель представлял собой инертное вещество. В теории были следующие допущения:

- Растворение представляли, как чисто физический процесс, то есть, попросту диффузия молекул растворяемого вещества в объём жидкого

растворителя, с равномерным распределением их по всему объёму раствора.

- Допускалось, что молекулы растворённого вещества не взаимодействуют с молекулами растворителя и друг с другом, ведут себя подобно молекулам газа в идеальном состоянии, поэтому отсутствует тепловой эффект процесса растворения. Изменение энергии Гиббса в процессе растворения происходит только за счёт увеличения энтропии процесса смешения.
- Законы, сформулированные для идеальных газов, применимы и для разбавленных растворов, поведение которых относят к поведению идеальных растворов. Это положение было подтверждено исследованиями Вант-Гоффа, который в 1885 году на многих примерах экспериментально показал, что идеальными будут такие растворы, образование которых из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии и в любых соотношениях, не сопровождается изменением объёма и тепловым эффектом.
- Свойства растворов электролитов были объяснены Аррениусом в 1887 году на основе теории электролитической диссоциации. До него полагали, что диссоциация молекул солей электролитов, кислот, щелочей в воде на ионы происходит лишь под действием электрического тока, а не является самопроизвольным распадом молекул электролитов на ионы.
- Для растворов электролитов при расчёте их свойств, по предложению Вант-Гоффа, в классические законы идеальных растворов стали вводить в качестве поправки изотонические коэффициенты, которые учитывали изменение количества частиц в растворах в результате их диссоциации.

Таким образом, физическая теория не описывала свойства растворов, при образовании которых выделяется или поглощается энергия в форме теплоты, не объясняла поведение и свойства растворов электролитов.

Кроме того, физическая теория растворов и теория электролитической диссоциации не учитывали взаимодействие молекул и ионов друг с другом и

с молекулами растворителя, поэтому механизм процесса растворения полярных веществ в воде оставался не описан.

2.2. Химическая теория

Химическая теория растворов была сформулирована Д.И. Менделеевым в период 1865–1887 гг. и развивалась его последователями (Д.П. Коноваловым, И.А. Каблуковым и Н.С. Курнаковым).

Менделеев считал, что растворы образуются вследствие получения непрочных химических соединений молекул растворённого вещества с молекулами растворителя. Эти непрочные соединения имеют определённый химический состав, влияющий на свойства растворов.

Это положение принципиально отличало химическую теорию от физической. Построение химической теории опиралось на экспериментальные исследования изменения плотности водных растворов серной кислоты и этилового спирта в зависимости от состава.

При анализе графиков зависимостей первой производной плотности водно-спиртового раствора по числу молей спирта, Менделеевым были отмечены особые точки в форме переломов кривых. Эти переломы указывали на образование непрочных химических соединений, в которых содержится определённое количество молекул воды и спирта. Спиртово-водные соединения были названы гидратами, при их образовании выделялась энергия в форме теплоты. Эти наблюдения и являлись доказательством взаимодействия растворённого вещества с молекулами растворителя.

Менделеев Д.И. признавал роль физических процессов, участвующих в образовании растворов. Однако он резко критиковал физическую теорию, в частности, теорию Аррениуса, не учитывающую химические взаимодействия между растворённым веществом и растворителем.

В дальнейшем Н.С. Курнаков подтвердил, что в процессе растворения одних веществ в других образуется набор химических соединений переменного состава. Им было показано на примере водных растворов многих

солей, что при растворении их в воде с повышением концентрации соли могут создаваться полигидраты молекул соли с молекулами воды.

Однако, химическая теория не учитывала механизм образования идеальных растворов, а также отклонения в свойствах реальных растворов от свойств идеальных растворов.

Впоследствии выяснилось, что Аррениус и Вант Гофф, Оствальд и Менделеев были каждый по-своему правы. Их взгляды на образование растворов дополняли друг друга. Этот процесс является сложным физико-химическим явлением, в котором проявляются как физические, так и химические взаимодействия.

2.3. Развитие теорий кислотно-основного взаимодействия

В 1877 году шведским химиком Аррениусом сформулирована первая кислотно-основная теория. Определение: если вещество при растворении в воде высвобождает ион водорода (протон, H^+), значит это кислота. Если же при растворении в воде высвобождается гидроксид-ион (OH^-), то это основание.

Эта теория вполне удовлетворительно описывает кислотно-основные взаимодействия в водных растворах. При этом, кислотой по Аррениусу является соединение, которое в водном растворе при диссоциации дает один или несколько протонов ($HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$), соответственно основание диссоциирует с образованием одной или нескольких гидроксогрупп ($LiOH \rightleftharpoons Li^+ + OH^-$). Количественная мера силы кислот и оснований – степень или константа диссоциации. Тем не менее, эта теория неудовлетворительно работает применительно к неводным средам или к случаям, когда растворитель вообще отсутствует.

Кроме этого, по Аррениусу процесс нейтрализации – это взаимодействие протонов кислоты и гидроксогрупп основания с образованием воды. А между тем, практически любую кислоту можно частично или полностью нейтрализовать солью, которая образована сильным основанием и другой, относительно слабой, кислотой.

Вода по этой теории только растворитель, который только способствует процессу диссоциации, в то время как вода полноценный участник химических процессов и образует, например, гидратированные ионы (например, H_3O^+ и многие другие), что не учитывается.

Количество амфотерных соединений в теории Аррениуса относительно невелико и ограничивается гидроксидами вида $\text{Me}(\text{OH})_x$, диссоциацию которых можно представить следующей схемой: $\text{Me}(\text{OH})_x \rightleftharpoons [\text{Me}(\text{OH})_{x-1}]^+ + \text{OH}^-$ или $\text{Me}(\text{OH})_x = \text{H}_x\text{MeO}_x \rightleftharpoons x\text{H}^+ + [\text{MeO}_x]^{-x}$. На практике амфотерными свойствами обладают вода, плавиковая, уксусная, азотная, серная и другие кислоты, а также соединения, в составе которых имеются ионы HSO_3^- , HCO_3^- , HS^- , H_2PO_4^- и др.

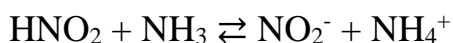
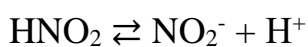
В 1923 году датским учёным Й. Брэнстедом и английским учёным Т. Лоури предложена протолитическая теория. Определение: кислота — это вещество, которое в данной реакции отщепляет протоны, а основание — это вещество, которое способно принимать протоны. Иными словами, протолитическая теория не требует, чтобы кислоты или основания диссоциировали.

При этом каждой кислоте соответствует основание, согласно схеме: кислота \rightleftharpoons основание + H^+ . Это так называемая сопряженная пара, причем в такой паре сильной кислоте соответствует слабое основание и наоборот — кислоте слабой в паре соответствует основание сильное. Например, в протолитической теории серная кислота — также является кислотой, т.к. диссоциирует по первой ступени по схеме $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$. А вот гидросульфат-ион может быть, как кислотой ($\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), так и основанием ($\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$). Ион гидроксония H_3O^+ — кислота, сопряженная основанию H_2O ($\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$); нитрат-ион NO_3^- — основание, сопряженное азотной кислоте HNO_3 ($\text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_3$).

Поскольку свободные протоны в растворах не существуют, они мгновенно переходят от какой-либо кислоты к какому-либо основанию, т.е. в растворе в результате двух процессов устанавливается следующее равновесие:

кислота1 + основание2 \rightleftharpoons основание1 + кислота2.

Так, реакция нейтрализации азотистой кислоты аммиаком можно представить следующим образом:



HNO_2 (кислота1) + NH_3 (основание2) \rightleftharpoons NO_2^- (основание1) + NH_4^+ (кислота2).

В этом случае азотистая кислота лишается протона и является кислотой; аммиак протон принимает и является основанием; соответственно нитрит-ион – основание, т.к. протон принимает; а ион аммония – кислота, т.к. протон может отдать.

Таким образом, в рамках протолитической теории реакция нейтрализации сводится к передаче протона от кислоты к основанию.

Более общая по сравнению с теорией электролитической диссоциации протолитическая теория существенно расширила понятия «кислота» и «основание», объяснила своеобразную относительность этих понятий, а также предложила новую трактовку кислотно-основных взаимодействий.

В 1923 году американский ученый Гилберт Ньютон Льюис сформулировал одну из современных теорий кислот и оснований – электронную теорию (или просто «теорию Льюиса»). Определение: кислота — это химическое соединение, способное принимать электронную пару (акцептор) с последующим образованием ковалентной связи, а основание — это соединение, способное отдавать электронную пару (донор).

Это определение не стыковалось с концепцией свойств гидроксильных ионов, которую предложили авторы протолитической теории, но зато освобождало понятие «кислота» от такого ограничения, как возможность отдавать протон. Кислотами Льюиса могут быть такие нейтрально заряженные молекулы, как серный ангидрид, углекислый газ, хлориды цинка и алюминия, фторид бора, H^+ , катионы металлов (Ag^+ , Fe^{3+} , Nb^{5+} и т.д.); соответственно основания Льюиса – вода, аммиак, спирт, амины, OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- и др.

Однако для кислот Льюиса невозможно предложить такое понятие, как «сила», поскольку их кислотность зависит от природы основания.

Насколько легко протекает кислотно-основная реакция в основном зависит от их силы, но также вводится понятие «жесткость» или «мягкость» кислоты или основания. Эти свойства не измеряются, а только качественно описываются:

мягкие основания – это атомы-доноры электронов с низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью, способные легко окисляться т.к. их валентные электроны удерживаются слабо;

жесткие основания – это атом-доноры с высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, окисляются они с трудом, т.к. их валентные электроны удерживаются прочно;

мягкие кислоты – атомы-акцепторы с большим радиусом и низким положительным зарядом, обладают высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью, имеют р- или d-неподеленные электронные пары на валентных орбиталях;

жесткие основания – атомы-акцепторы с малым радиусом и высоким положительным зарядом, низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью, они не имеют на валентных орбиталях неподеленных электронных пар.

Теория Льюиса находит свое применение в самых различных областях химии – в неорганической, органической и физической химии, поскольку с единых позиций описывает не только стабильность, прочность и полярность молекул, но и их реакционную способность в различных фазах, в том числе и в твердой. В частности, с ее помощью можно объяснить образование трех связей в молекуле аммиака, ее полярность и угловое строение.

Предложенные в рамках теории формулы включают в себя различные способы представления различных молекул: наиболее часто встречается «точечная структура Льюиса», в которой атомы обозначены символами, а электроны точками.

Кроме того, как сыграть важную роль в кислотно-основной концепции, теория Льюиса способна предсказывать реакционную способность молекул, исходя из распределения в них электронов. В частности, высокополярные молекулы (вода, например), будут обладать повышенной реакционной способностью к неполярным соединениям. Подобные знания используются в органическом синтезе, важную роль в котором играют электронные структуры молекул.

Теория Льюиса сложна и многообразна, но с ее помощью с единых позиций можно описать целый ряд экспериментальных фактов, которые родственные ей теории описать не в состоянии, что делает ее важным инструментом химиков-теоретиков и химиков-экспериментаторов. В сочетании с современными методами спектроскопии и теоретической химии, теория Льюиса позволяет глубже постигать саму природу химических взаимодействий, разрабатывать и получать новые соединения и вещества с набором наперед заданных физико-химических и механических свойств.

2.4. Современные представления о процессе растворения

Современные теории, объясняющие свойства растворов, основываются в большинстве своем на модельных подходах. Существуют различные описания процессов образования растворов – кинетическое (теория Френкеля), термодинамическое, кристаллохимическое и др. Так, квантово-химические расчёты свойств растворов, основанные на методах Хартри-Фока, позволяют связать состав, природу, структуру и тип взаимодействия частиц в растворе.

Все больше развиваются формальные модельные методы расчёта свойств растворов на основе теории и критериев подобия, составляются эмпирические уравнения для решения различных практических задач. К таким критериям относят критерии Рейнольдса, Прандтля и др. Существует групповой метод, основанный на расчёте термодинамических свойств растворов по групповым составляющим. Он позволяет определять коэффициенты активности, теплоты смешения и другие параметры растворов.

Из-за различных подходов создание единой теории растворов наталкивается на значительные трудности. Однако точно известно, что свойства растворов зависят от концентрации, природы растворённого вещества и растворителя, что отражается в величине сил межмолекулярных взаимодействий веществ в растворах. Эти взаимодействия могут иметь как физическую природу (силы Ван-дер-Ваальса), так и сложную физико-химическую природу: водородную и ионно-молекулярную связь, комплексы с переносом заряда и др.

2.5. Термодинамика процесса растворения

С точки зрения термодинамики вещество может самопроизвольно растворяться в жидкости в изобарно-изотермических условиях (при постоянных значениях давления и температуры) только в том случае, если процесс растворения сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Изменение энергии Гиббса в процессе растворения равно:

$$\Delta G_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{раств.}} - T\Delta S_{\text{раств.}}$$

Изменение энтальпии системы при растворении веществ (энтальпийный фактор) складывается из её изменения в результате эндотермического процесса разрушения структуры вещества, то есть фазовый переход ($\Delta H_{\text{фаз.п.}}$) и её изменения в результате экзотермического процесса сольватации его частиц растворителем, гидратация в случае, когда растворителем является вода ($\Delta H_{\text{гидрат.}}$)

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{фаз.п.}} + \Delta H_{\text{гидрат.}}$$

Если $\Delta H_{\text{фаз.п.}} > \Delta H_{\text{гидрат.}}$, то процесс растворения является эндотермическим, и в соответствии с принципом Ле Шателье растворимость вещества будет возрастать при нагревании. Это характерно для твёрдых веществ с ионной кристаллической решёткой.

Если $\Delta H_{\text{фаз.п.}} < \Delta H_{\text{гидрат.}}$, то процесс растворения является экзотермическим, и в соответствии с принципом Ле Шателье растворимость вещества будет возрастать при уменьшении температуры. Это характерно, как правило, для твёрдых веществ с молекулярной кристаллической решёткой и

для жидкостей, имеющих малопрочные межмолекулярные связи, например, сахарозы, спиртов, глицерина, серной кислоты.

При растворении газов $\Delta H_{\text{фаз.п.}} = 0$, поэтому процесс растворения газов в большинстве случаев экзотермичен и усиливается при охлаждении.

Если $|T\Delta S_{\text{раств.}}| > |\Delta H_{\text{раств.}}|$, то $\Delta G_{\text{раств.}} < 0$, следовательно, энтропийный фактор особенно при повышенных температурах будет способствовать растворению твёрдых и жидких веществ, так как происходит переход системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние, сопровождающееся увеличением энтропии.

Напротив, при растворении газов в жидкости происходит переход в более упорядоченное состояние, сопровождающееся уменьшением энтропии, поэтому то $\Delta G_{\text{раств.}} < 0$ только при выполнении соотношения $|T\Delta S_{\text{раств.}}| < |\Delta H_{\text{раств.}}|$, чему и способствует понижение температуры.

Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока в системе не установится состояние равновесия, при котором $\Delta G = 0$, — такой раствор считают насыщенным.

3. Уникальные свойства воды

Греческий ученый Фалес из Милета считал воду основой всего земного, на протяжении столетий никто не высказывал сомнений, что вода – единое неделимое вещество. В 1783 году А. Лавуазье экспериментально подтвердил, что вода – не простой элемент, а сложное вещество. Для этого вместе с математиком Лапласом в присутствии группы французских ученых он синтезировал воду из «горючего воздуха» и «дефлогистированного воздуха», то есть из водорода и кислорода соответственно. Масса образовавшейся воды была равна массе кислорода и водорода, участвующих в реакции.

3.1. Строение молекулы воды

На сегодняшний день известно, что молекулы воды имеют угловое строение, ядра атомов водорода и кислорода образуют равнобедренный треугольник. Длина связей О-Н составляет 0,1 нм, расстояние между атомами

водорода – 0,15 нм, угол при вершине треугольника Н-О-Н составляет 104,5°. Атом кислорода имеет на внешнем электронном уровне шесть электронов, два из них образуют ковалентные связи с атомами водорода, оставшиеся четыре электрона представляют собой две неподелённые электронные пары. Таким образом, на атоме кислорода наблюдается избыток электронов – отрицательный заряд, на атомах водорода – недостаток электронной плотности – положительный заряд. То есть, можно сказать, что молекула воды представляет собой диполь, правда, не линейной, а угловой формы. На рисунке 2 показано строение молекулы воды.

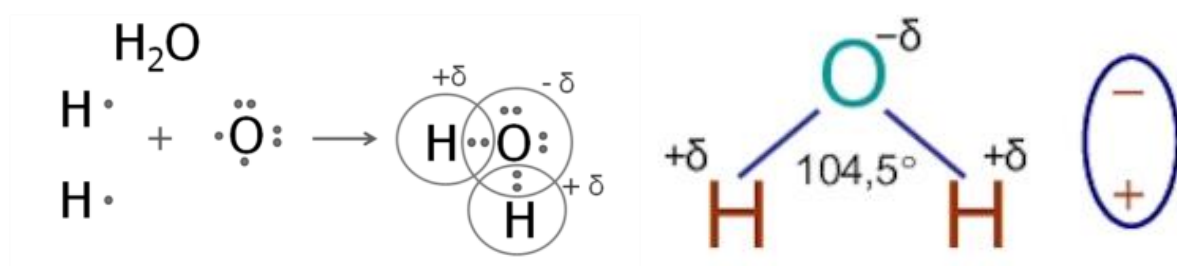


Рисунок 2. Строение молекулы воды

С точки зрения метода валентных связей в молекуле воды две sp^3 -гибридизованные орбитали атома кислорода участвуют в образовании двух ОН-связей. На двух других sp^3 -гибридизованных орбиталях расположены две несвязывающие электронные пары.

Метод молекулярных орбиталей описывает модель молекулы воды, как $(\sigma_s^{св.})^2 (\sigma_z^{св.})^2 (\sigma_x^{св.})^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z^{разр.})^0 (\sigma_s^{разр.})^0$, то есть восемь электронов располагаются на двух связывающих и двух несвязывающих орбиталях, разрыхляющие орбитали остаются пустыми (рис. 3.)

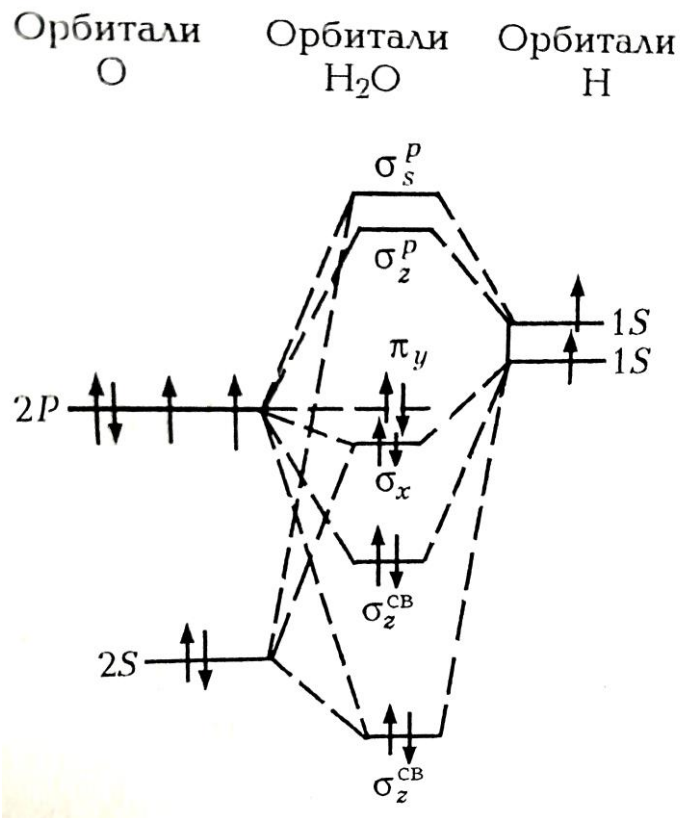


Рисунок 3. Описание молекулы воды методом молекулярных орбиталей

Молекула воды чрезвычайно устойчива, поскольку атомы кислорода и водорода связаны друг с другом посредством образования электронных пар.

Молярная масса воды в виде пара отвечает формуле и составляет 18 г/моль. При исследовании жидкой воды и растворов оказалось, что ее молярная масса значительно больше. Это свидетельствует о том, что происходит ассоциация молекул воды. Иными словами, жидкая вода состоит не только из простых молекул H_2O , но и из более сложных образований $(\text{H}_2\text{O})_x$, где $x = 2, 3, 4$ и более. Эти молекулярные ассоциаты постоянно меняют свой количественный состав (x), возникают и распадаются, что можно описать простой схемой: $x \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_x$. При нагревании жидкой воды степень ассоциации в ней (x) понижается.

3.2. Водородные связи

Известно, что в случаях, когда в молекуле водород соединен с каким-либо элементом с повышенной электроотрицательностью (фтором, кислородом, хлором), он представляет из себя уникальную частицу – протон. Протон имеет точечные размеры и практически не имеет электронного облака

вокруг себя. Это позволяет тому концу молекулы, в которой находится протон, очень близко подобраться к соседней молекуле с той стороны, где находится элемент с повышенной электроотрицательностью. В случае молекул воды, каждый протон одной молекулы связан не только с собственным кислородом, но и с кислородом соседней молекулы. Таким образом образуется межмолекулярная водородная связь. Это частный, наиболее сильный случай других межмолекулярных взаимодействий. Межмолекулярные водородные связи длиннее, но слабее внутримолекулярных связей.

Наиболее сильные межмолекулярные водородные связи образуются между соединениями водорода с фтором и кислородом; более слабые – у соединений азота; совсем слабые – у соединений серы и хлора.

Таким образом, водородные связи устанавливаются между атомами водорода и неподеленными электронными парами атомов кислорода. Первоначальная связь водорода и кислорода сохраняется, каждый водород получается стянутым двумя связями с двумя кислородами – ковалентной и водородной. Таким образом могут быть связаны две, три и большее количество молекул воды (рис. 4). Прочность водородных связей меньше, чем у ковалентных, поэтому они легче рвутся и легче образуются.

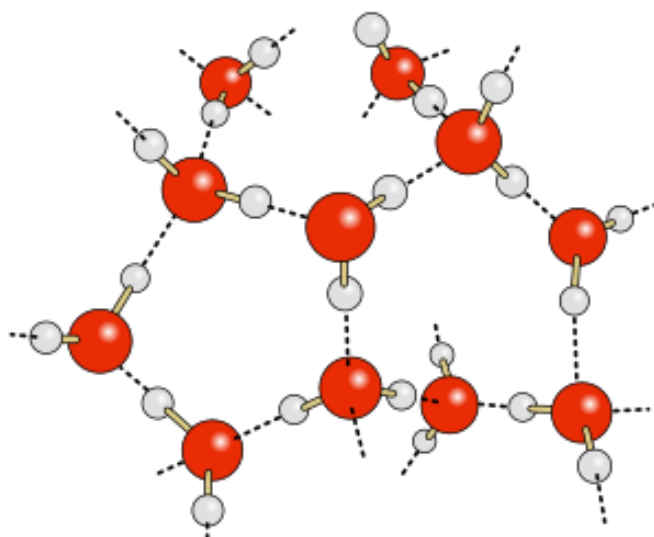


Рисунок 4. Схема образования водородных связей (атомы кислорода крупнее атомов водорода).

Каждая молекула воды оказывается связанной с четырьмя соседними молекулами. Это сохраняется и в гексагональной структуре льда. Атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода, расположенными в вершинах тетраэдра – двумя «своими» и двумя принадлежащими соседним молекулам. При этом каждый атом водорода затрачивает на связь с кислородом только половину заряда. Тетраэдры, содержащие по пять молекул воды, послойно связаны с другими аналогичными тетраэдрами общими углами, а с расположенным выше слоем – вершинами, образуя сравнительно пористую гексагональную структуру льда (рис. 5.).

Среднее расстояние между атомами кислорода соседних молекул воды для льда составляет 0,276 нм, в жидкой воде при +15°C – 0,290 нм, а при +83°C – 0,305 нм. Таким образом, расстояние между атомами кислорода соседних молекул увеличивается. При плавлении льда разрывается около 15 % водородных связей, при дальнейшем нагревании они продолжают разрываться. Показано, что они полностью разрываются только при нагревании водяного пара до +600°C.

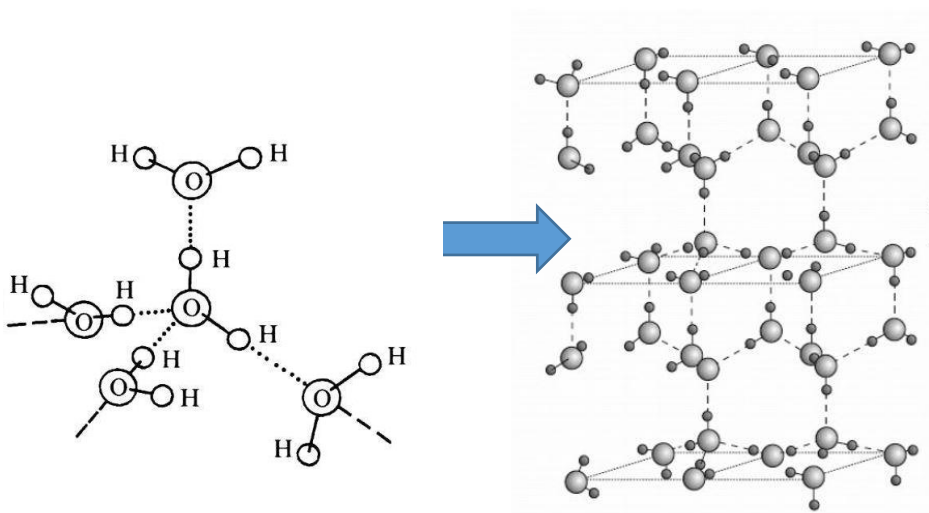


Рисунок 5. Структура льда

3.3. Плотность воды

Вода обладает уникальными физическими свойствами. Такие аномалии объясняются существованием в ней межмолекулярных водородных связей в

жидком и твердом состоянии. Рассмотрим в качестве такого параметра плотность. Плотность воды при переходе из твердого состояния в жидкое не уменьшается, а возрастает, в отличие от других веществ. При + 4 °С плотность воды достигает максимума и лишь потом начинает уменьшаться при дальнейшем нагревании (рис. 6.).

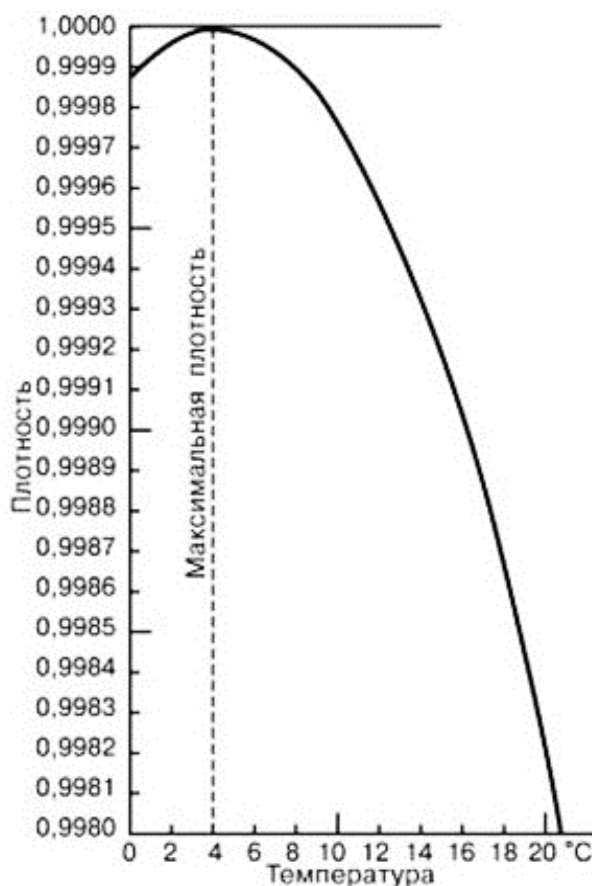


Рисунок 6. Зависимость плотности воды от температуры

Из рисунка 6 видно, что плотность льда ниже плотности воды, именно благодаря этому вода подо льдом даже в самый сильный мороз остается жидкой, и различные формы жизни водоемов (водные растения и животные) сохраняются.

Несмотря на указанную аномалию, вода может служить эталоном плотности при +4°С, когда 1 см³ имеет массу 1 г.

При замерзании объем воды возрастает примерно на 11%, что имеет громадное значение как в природе, так и в технике. Именно этим явлением объясняется разрушительная сила замерзающей воды в трещинах горных

пород, откалывающая иногда огромные глыбы, а также разрывы прочных водопроводных труб в сильные морозы.

3.4. Температуры кипения и плавления воды

Температура воды – количественная величина, характеризующая тепловое состояние воды, определяющаяся интенсивностью движения образующих ее атомов и молекул.

Кипение – процесс интенсивного испарения жидкости, который протекает не только с ее свободной поверхности, но и по всему объему внутри образующихся пузырьков пара. Для воды температура кипения составляет $+100^{\circ}\text{C}$ при давлении в 1 атм. Плавление – переход воды из твердой фазы в жидкую, при давлении в 1 атм для воды температура плавления принята за 0°C .

Экспериментально наличие этих связей проявляется и подтверждается аномально высокими значениями температур кипения и плавления воды по сравнению с близкими по природе водородными соединениями на основе аналогов кислорода – серы, селена и теллура. На рисунке 7 представлены зависимости температуры кипения (1) и температуры плавления (2) водородных соединений этих элементов от молекулярной массы. Видно, что при уменьшении массы этих молекул происходит понижение температур кипения и плавления, но для молекул воды это, однако, не выполняется. Если продолжить ход указанной температурной зависимости от H_2Te через H_2Se и H_2S к H_2O , можно ожидать, что температура кипения воды составляет около -65°C , а температура плавления льда – около -85°C . В действительности эти значения $+100^{\circ}\text{C}$ и 0°C , соответственно. Объясняется это в первую очередь наличием сильных межмолекулярных водородных связей в воде (как в жидком, так и твердом состоянии) и их отсутствием в H_2S , H_2Se и H_2Te в конденсированных состояниях.

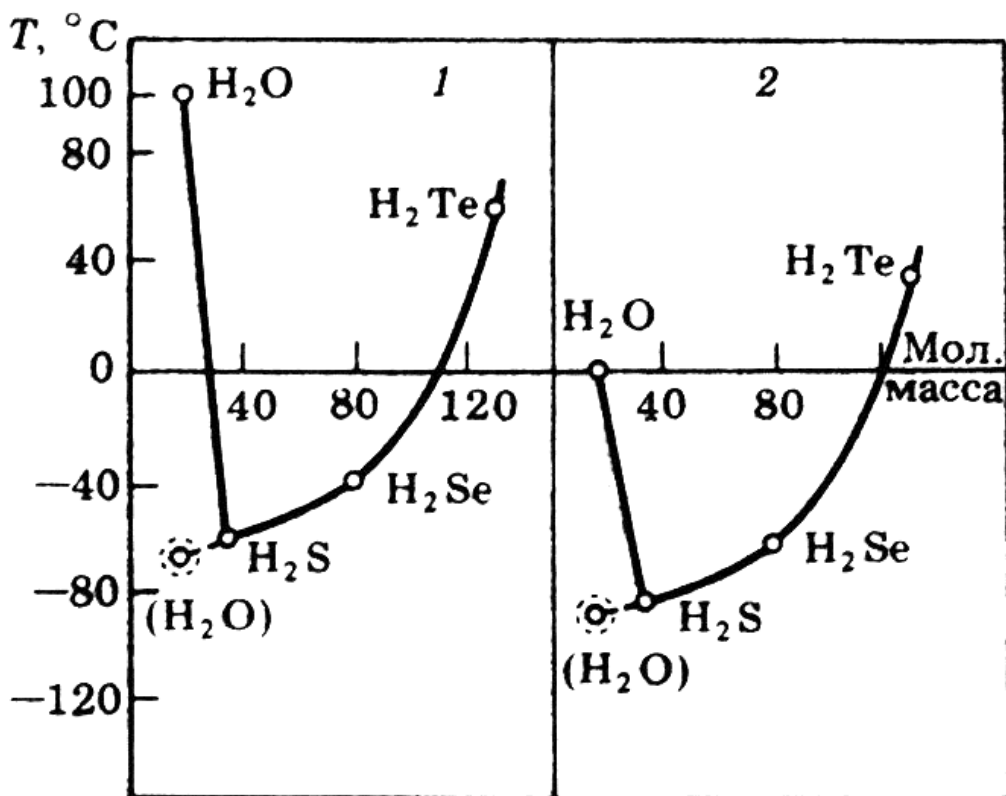


Рисунок 7. Зависимость температуры кипения (1) и температуры плавления (2) водородных соединений элементов шестой группы главной подгруппы от молекулярной массы.

Такие высокие значения температур кипения и плавления также объясняются наличием водородных связей.

Межмолекулярными связями обусловлена и аномально высокая теплоемкость воды, что также имеет большое значение для природы на нашей планете. Поглощая огромное количество теплоты, сама вода существенно не нагревается. Способность воды накапливать большие запасы тепловой энергии позволяет сглаживать резкие температурные колебания в разное время суток. Вследствие этого, вода является основным регулятором теплового режима нашей планеты.

3.5. Диаграмма состояния воды

Как известно, вода может находиться в трех агрегатных состояниях – лед, вода и пар. Конкретное состояние будет зависеть от температуры и давления. Графическое изображение зависимости между величинами,

характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе называют диаграммой состояния или фазовой диаграммой.

На рисунке 8 представлена диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления, указаны те состояния воды, которые устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару. Точкам на кривых соответствуют состояния равновесия: жидкость ↔ пар (кривая кипения), твердое вещество ↔ жидкость (кривая плавления), твердое вещество ↔ пар (кривая сублимации).

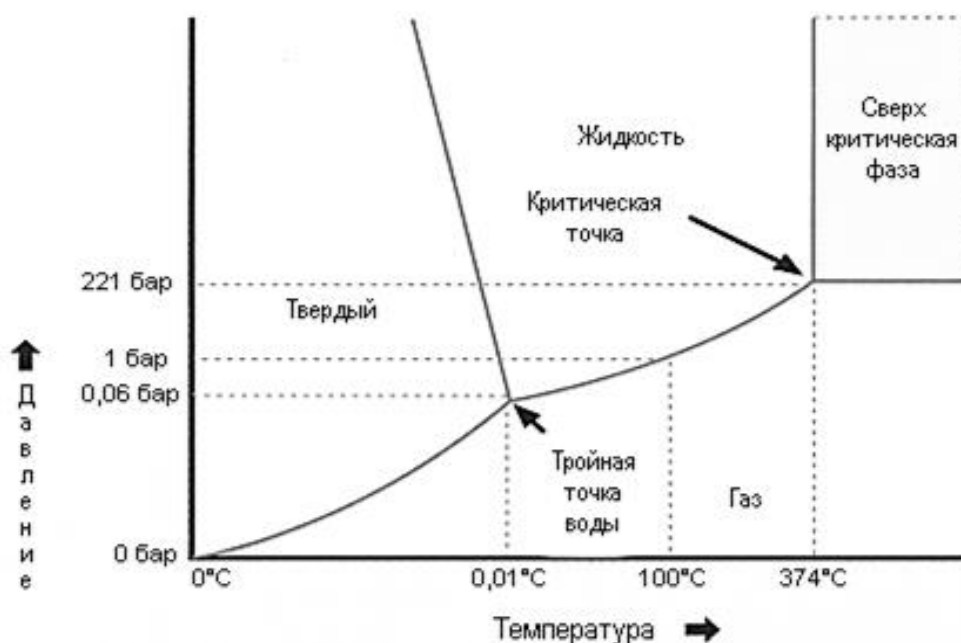


Рисунок 8. Диаграмма состояния воды

Все кривые соединяются в одной точке ($T=0,01^{\circ}\text{C}$; $p=0,006$ атм), координаты которой являются теми значениями температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы. Эту точку называют тройной точкой.

Кривая плавления исследована до весьма высоких давлений, обнаружено несколько модификаций льда (кристаллические и аморфные). Кривая кипения оканчивается в критической точке ($T=374^{\circ}\text{C}$; $p=218$ атм), при таких условиях исчезает различие между жидкостью и паром.

Таким образом, диаграмма показывает, как вода ведёт себя при различных условиях температуры и давления.

4. Способы выражения концентрации растворов.

Для качественной характеристики растворов используют понятия «разбавленный раствор» (содержит мало растворенного вещества) и «концентрированный раствор» (содержит много растворенного вещества). При работе с растворами необходимо знать их количественный состав. Количественный состав растворов выражается различными способами.

Массовая доля растворенного вещества

Массовой долей растворенного вещества называется отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega(v-va) = m(v-va) / m(p-ra);$$

где ω — массовая доля растворенного вещества, выраженная в долях;

$m(v-va)$ — масса растворенного вещества, г;

$m(p-ra)$ — масса раствора, г;

масса раствора равна сумме масс всех компонентов растворов.

Массовую долю можно выражать также в процентах:

$$\omega(v-va), \% = m(v-va) \cdot 100\% / m(p-ra)$$

Массовую долю растворенного вещества, выраженную в процентах, иногда называют процентной концентрацией раствора.

Молярная концентрация (молярность)

Молярная концентрация раствора (C_m или M , моль/л) показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 литре раствора, т.е. представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C_m = n(v-va)/V(p-ra) = m(v-va)/M \cdot V(p-ra),$$

где $m(v-va)$ — масса растворенного вещества, г;

M — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V(p-ra)$ — объем раствора, л.

Нормальная концентрация (нормальность, молярная концентрация эквивалента)

Молярная концентрация эквивалента вещества (нормальность раствора, или нормальная концентрация) (C_n или N , н., моль-экв/л) показывает, какое количество эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора (моль-экв/л), и равна, таким образом, отношению количества эквивалентов вещества $n_{\text{экв}}(\text{в-ва})$ к объему раствора $V(\text{р-ра})$:

$$C_n = n_{\text{экв}}(\text{в-ва})/V(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва})/M_{\text{экв}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра}),$$

где $m(\text{в-ва})$ – масса растворенного вещества, г; $M_{\text{Э}}(\text{в-ва})$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль.

Обозначение $C_n(\text{CuCl}_2) = 0,01$ моль-экв/л или 0,01 н. соответствует сантинормальному раствору хлорида меди (II), в 1 л которого содержится 0,01 эквивалентных масс этой соли.

Моляльная концентрация (моляльность).

Моляльность (m , моль/кг) показывает содержание числа молей растворенного вещества в 1 кг (или 1000 г) растворителя:

$$m = m(\text{в-ва}) \cdot 1000/M \cdot m(\text{р-ля}),$$

где m – моляльная концентрация, моль/кг р-ля;

$m(\text{в-ва})$ – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m(\text{р-ля})$ – масса растворителя, г.

Обозначение $m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2,0$ моль/кг свидетельствует о том, что в растворе или в смеси на каждый килограмм воды как растворителя приходится 2 моль хлороводорода.

Ни число молей, ни масса не зависят от температуры, поэтому и моляльность, в отличие от молярности, от температуры не зависит.

Промилле.

Промилле – это массовое количество растворенного вещества в 1000 граммах раствора, т.е. промилле в 10 раз больше массового процента. Промилле

обозначается «‰», используется, например, в экологии для измерения концентрации вредных веществ в окружающей среде.

Многочисленность способов выражения концентрации обусловлена разнообразием конкретных практических задач. Описанные способы систематизированы в таблице 1.

Таблица 1. Выражение состава растворов

Выражение концентрации		Определение	Обозначение
Размерные величины	Молярность – C , моль/л	Количество моль растворённого вещества в 1 л раствора	$C = n / V_{p-ра}$
	Нормальность – C_n , моль-экв/л	Количество моль-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора	$C_n = n_{эkv} / V_{p-ра}$
	Моляльность – m , моль/кг	Число молей растворённого вещества в 1 кг растворителя	$m = n / m_{p-ля}$
Безразмерные величины	Массовая доля – ω , %	Отношение массы растворенного вещества к массе раствора	$\omega = m_{раств. вец.} / m_{раствора}$ $\omega\% = \omega \cdot 100\%$
	Молярная доля – x , %	Отношение числа молей i -го компонента (n_i) к общему числу молей всех компонентов	$x_i = n_i / \sum n_i$ $x\% = x_i \cdot 100\%$
	Промилле – p , ‰	Отношение массы растворенного вещества к 1000 гр раствора	$p = m_{раств. вец.} / 1000$

Для двухкомпонентных растворов соотношения между составами, выраженными различными способами, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Формулы пересчета составов для двухкомпонентных систем

$c = f(m) \rightarrow c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot m}{1000 + m \cdot M_2}$	$c = f(\omega\%) \rightarrow c = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega\%}{M_2}$
$m = f(c) \rightarrow m = \frac{1000 \cdot c}{1000 \cdot \rho - c \cdot M_2}$	$m = f(\omega\%) \rightarrow m = \frac{1000 \cdot \omega\%}{M_2 \cdot (100 - \omega\%)}$
$x = f(m) \rightarrow x = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_1}}$	$x = f(\omega\%) \rightarrow x = \frac{1}{1 + \frac{(100 - \omega\%) \cdot M_2}{\omega\% \cdot M_1}}$

5. Свойства разбавленных растворов

Модель разбавленного раствора больше всего подходит для рассмотрения физико-химических свойств растворов, так как свойства не будут зависеть от природы растворенного вещества, а только от его количества. Такие свойства носят название **коллигативные**.

Коллигативными свойствами растворов являются диффузия, осмос, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания.

5.1. Диффузия растворов

Диффузия – это процесс самопроизвольного перемещения молекул растворенного вещества из областей с более высокой концентрацией в области с более низкой концентрацией.

Причиной диффузии с точки зрения термодинамики является стремление системы к максимуму энтропии.

Диффузия частиц направлена от большей концентрации к меньшей до тех пор, пока есть различия в концентрациях частиц в отдельных точках системы.

На рис. 9 показано, как происходит диффузия при добавлении воды к концентрированному раствору сульфата меди. В течении нескольких дней происходит выравнивание концентрации соли по всему объему.

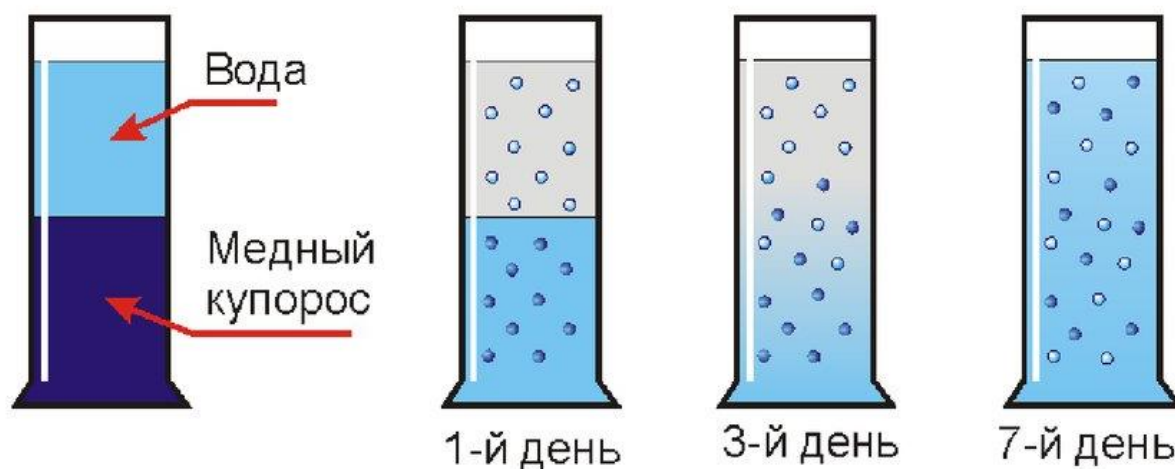


Рисунок 9. Процесс диффузии в системе раствор медного купороса – вода в течение нескольких дней

На скорость диффузии влияют следующие факторы:

- Разница концентраций растворенного вещества между двумя областями. Чем больше эта разница, тем скорость диффузии больше.
- Температура. При повышении температуры увеличивается интенсивность теплового движения частиц, что приводит к увеличению скорости диффузии.
- Размер частиц. Молекулы меньшего размера легче передвигаются в растворителе, поэтому скорость их диффузии больше.
- Вязкость растворителя. Более вязкие растворители оказывают большее сопротивление движению молекул растворенного вещества, поэтому они замедляют диффузию.
- Заряд частиц. Заряженные частицы могут взаимодействовать с другими частицами в растворе, что может влиять на скорость диффузии.
- Дополнительные взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя (силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и др.) также могут влиять на скорость диффузии.

Таким образом, процессом диффузии в растворах можно управлять. Этим успешно пользуются в медицине при введении лекарственного препарата в ткани и органы, в пищевой технологии при получении сахара из свеклы, а также в других областях науки и техники.

5.2. Осмотическое давление

Осмоз – это процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану. Для этого разделяют растворитель и раствор, содержащий растворенный компонент полупроницаемой мембраной. Эта мембрана будет пропускать только молекулы растворителя и не будет пропускать молекулы растворенного вещества.

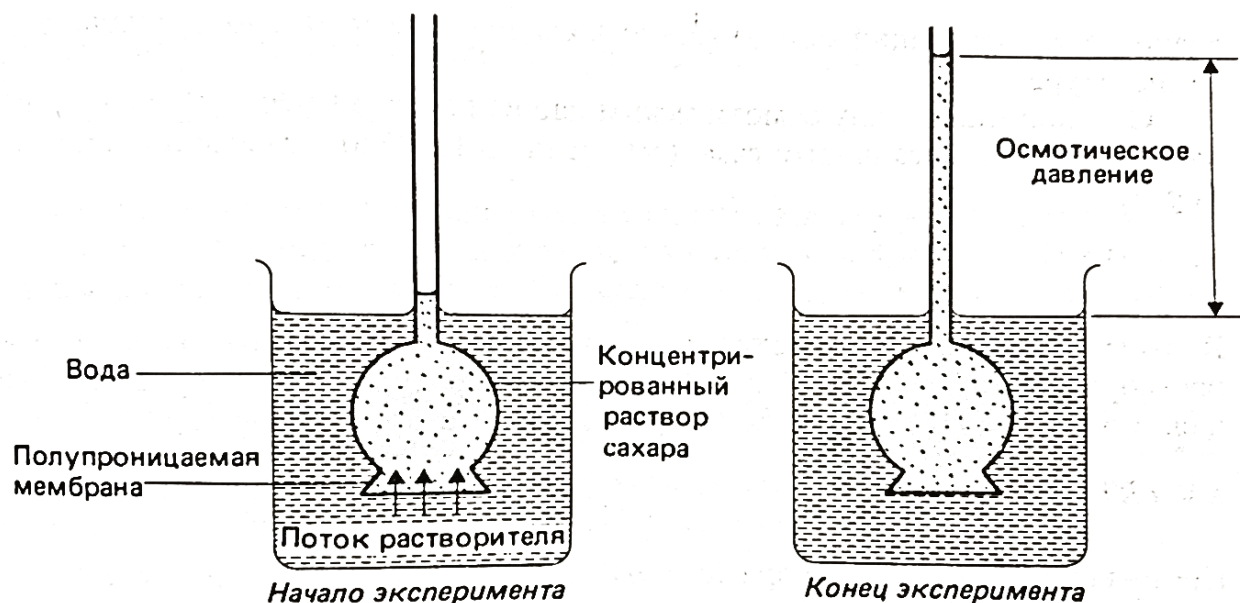


Рисунок 10. Эксперимент, показывающий действие осмотического давления.

На рисунке 10 показано действие осмотического давления. Концентрированный раствор сахара помещают в трубку с широким концом, закрытым полупроницаемой мембраной. Систему помещают в сосуд с водой. Через некоторое время вода через мембрану проникнет в трубку, понизив концентрацию сахара.

Давление, которое необходимо приложить к концентрированному раствору, чтобы воспрепятствовать переносу растворителя через мембрану, называется осмотическим давлением.

Идеальным раствором считается такой раствор, в котором частицы всех присутствующих в нем веществ имеют одинаковые размеры и одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия. Разбавленные растворы приближены к состоянию идеальных. Именно для разбавленных растворов, независимо от природы растворенного вещества и растворителя Вант-Гофф сформулировал закономерность:

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T$$

$P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление,

C – молярная концентрация раствора,

T – абсолютная температура (в кельвинах, К),

R – универсальная газовая постоянная.

По форме это уравнение аналогично уравнению Клапейрона-Менделеева для идеальных газов, поэтому несмотря на то, что эти уравнения описывают разные процессы, Вант-Гофф сформулировал следующий закон: *«Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии, занимало при той же температуре объем, равный объему раствора».*

Как упоминалось выше, коллигативные свойства не зависят от природы растворённого вещества, следовательно, они характерны для идеальных растворов. Для учёта межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент (i) – это параметр, учитывающий межмолекулярные взаимодействия в реальных растворах:

i = число частиц растворенного вещества / число частиц исходного вещества

$i = 1$ – для разбавленных растворов неэлектролитов;

$i > 1$ – для разбавленных растворов электролитов;

$i < 1$ – для коллоидных растворов, содержащих ассоциаты.

Соответственно, для реальных растворов осмотическое давление рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

Явление осмоса является необходимой основой существования живой природы. В том числе, движение природных растворов из почвы через корни к листьям растений, функционирование органов живых организмов (печень, почки и т.д.).

5.3. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Давление насыщенного пара растворителя над раствором определяет состояние равновесия между конденсированной и газообразной фазой: ***Жидкость* \Leftrightarrow *Пар***. Жидкость находится в равновесии со своим паром тогда, когда число молекул, испаряющихся с её поверхности, равно числу молекул, оседающих на ней из газообразной фазы. Любая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает

величины внешнего давления. Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при +100°C потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа.

Частицы чистого растворителя могут переходить в паровую фазу по всей поверхности жидкости, а в растворе из-за наличия частиц растворенного вещества переход растворителя в паровую фазу с поверхности оказывается затруднен (рис. 11).

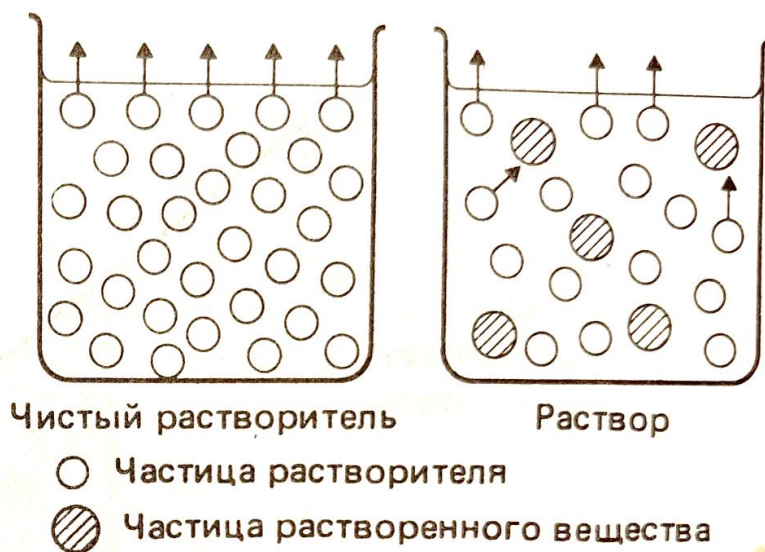


Рисунок 11. Обоснование закона Рауля

Именно это явление обосновывает закон Рауля. Пусть давление над чистым растворителем составляет p_0 , а мольная доля растворителя N_1 равна 1. При внесении нелетучего растворенного вещества часть поверхности раствора занята сольватированными молекулами этого вещества. Поэтому число молекул растворителя, испаряющихся с поверхности раствора за единицу времени, уменьшается, т.е. $N_1 < 1$. Это вызывает нарушение равновесия **Жидкость** \Leftrightarrow **Пар**, и согласно принципу Ле Шателье начинает идти процесс ослабления испарения, т.е. конденсация. Поэтому в растворе $N_1 < 1$ давление насыщенного пара растворителя над раствором p_1 меньше, чем p_0 .

$$p_1 : p_0 = N : 1, \text{ отсюда } p_1 = p_0 * N_1 = p_0 * (1 - n),$$

где n – число молей растворенного вещества.

Изменение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем определяется как:

$$\Delta p = (p_0 - p_1) = p_0 \cdot n, \text{ или } \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{n+N} = N_2$$

где n – число моль растворенного вещества,

N – число молей растворителя, (моль)

p_0 – давление пара над чистым растворителем, (кПа или Па)

Δp – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (кПа или Па).

Давление пара над раствором оказывается ниже, чем над чистым растворителем. Рауль сформулировал закон: *«Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально количеству моль растворенного вещества и обратно пропорционально количеству моль растворителя»*. В другой формулировке: *«Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе»*.

Давление насыщенного пара применяют в системах отопления, химической промышленности, пищевой промышленности и электроэнергетике.

5.4. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов

Понижение давление пара приводит к тому, что растворы кипят и замерзают при температурах, отличающихся от соответствующих температур чистого растворителя. Как известно, жидкость кипит или кристаллизуется, когда давление её насыщенного пара становится равным внешнему давлению или давлению насыщенного пара над твердой фазой, в которую она переходит. Раствор (вследствие уменьшения давления пара) труднее достигает температуры кипения или кристаллизации. Температурный интервал, в котором раствор существует в жидкой фазе, шире, чем у чистого растворителя. Растворы кипят при более высокой и замерзают при более низкой

температурах, чем чистые растворители. Соответствующие математические выражения называют следствиями закона Рауля.

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем ($\Delta T_{\text{кип}}$) прямо пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g} = K_{\text{кип}} \cdot C_M,$$

$K_{\text{кип}}$ – эбуллиоскопическая константа,

m – масса растворенного вещества,

M – молярная масса вещества,

g – масса растворителя,

C_M – моляльная концентрация раствора

Для воды $K_{\text{кип}}=0.52$, для бензола – 2.6; для уксусной кислоты – 3.07.

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем ($\Delta T_{\text{крист}}$) прямо пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta T_{\text{крист}} = K_{\text{крист}} \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g} = K_{\text{крист}} \cdot C_M,$$

$K_{\text{крист}}$ – криоскопическая константа,

m – масса растворенного вещества,

M – молярная масса вещества,

g – масса растворителя,

C_M – моляльная концентрация раствора

Для воды $K_{\text{крист}}=1.86$, для бензола – 5.12; для уксусной кислоты – 3.90.

Эти следствия закона Рауля лежат в основе эбуллиоскопии и криоскопии – методов определения молярной массы веществ по измерению температуры кипения и замерзания их растворов, поскольку молярная масса непосредственно входит в величину моляльной концентрации.

Примером практического применения следствий закона Рауля может служить расчет состава антифризов – незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях.

6. Растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

Растворы можно разделить на две большие группы: растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

Растворы **неэлектролитов** при наложении внешнего электрического поля не проводят электрический ток. Такие растворы образуются при растворении веществ, связанных неполярной или слабополярной ковалентной связью. Типичный пример получения раствора неэлектролита – растворение сахара в воде. В воде сахар растворяется хорошо, его растворимость при комнатной температуре – около 180 г на 100 г воды. В твердом состоянии сахар – молекулярный кристалл (или аморфное вещество), в котором длинные молекулы $C_{12}H_{22}O_{11}$, связанные слабополярной ковалентной связью (рис. 12), между собой связаны относительно слабыми межмолекулярными водородными связями.

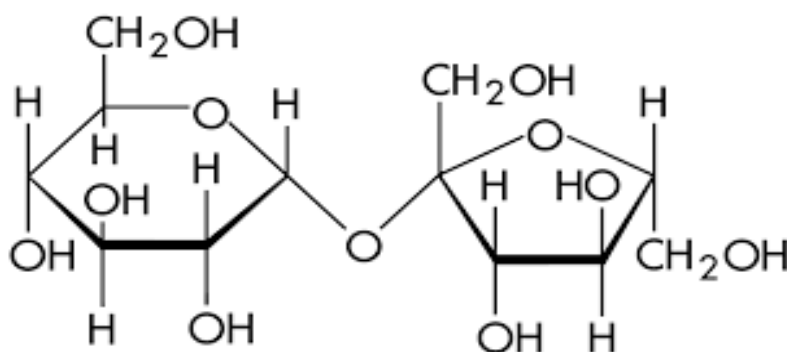


Рисунок 12. Строение молекулы сахара.

При попадании в воду, молекулы воды разрывают эти водородные связи и в раствор переходят нейтрально заряженные молекулы $C_{12}H_{22}O_{11}$. В отличие от ионов в растворе (см. далее), молекулы воды окружают молекулы сахара не полностью, а частично, в некоторых местах за счет различного рода межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, в том числе и водородных. Т.е., в сладкой воде – в водном растворе сахара – присутствуют нейтрально заряженные молекулы и молекулярные ассоциаты, также имеющие суммарный нулевой заряд. В этом случае при наложении внешнего электрического поля движение таких молекул не происходит. Поле частично

и в незначительной степени приводит к их ориентации, но перемещаться в растворе и переносить электрический ток эти молекулы не способны.

Отдельно следует отметить, что в случае растворов неэлектролитов при растворении увеличения числа частиц в растворе (растворенного вещества и растворителя) не происходит: до растворения было 1000 молекул, связанных в кристалл, и 1000000 молекул растворителя, а после растворения в растворе сохранилось 10001000 молекул растворенного вещества и растворителя.

Другими примерами водных растворов неэлектролитов являются водно-спиртовые смеси (например, с метанолом и этанолом), смесь воды с ацетоном, бензолом и глицерином. Все эти вещества растворяются в воде практически без ограничений.

Отдельно следует коснуться водных растворов различных газов. Если газы не вступают в химическое взаимодействие с водой (например, водород, азот, кислород, инертные газы), в воде они растворяются плохо, причем процесс их растворения – экзотермический и в холодной воде они растворяются лучше, чем в теплой. Так, растворимость в 100 мл воды при 0°C и при 20°C водорода 2,2 и 1,8 мл соответственно, азота – 2,4 и 1,5 мл; кислорода 4,9 и 3,1 мл. А вот газообразный хлор и углекислый газ растворяются в воде существенно лучше: хлор при тех же условиях 460 и 236 мл; углекислый газ – 170 и 88 мл. Но эти газы вступают в химическое взаимодействие с водой и полученные растворы являются растворами электролитов, т.е. электрический ток проводят.

Растворы электролитов образуются при растворении веществ, связанных полярной ковалентной (или ионной) связью в полярных растворителях, в первую очередь, в воде. В этом случае процесс растворения сопровождается процессом электролитической диссоциации, в результате чего в растворе появляются положительно- и отрицательно-заряженные ионы, и раствор приобретает способность проводить электрический ток. Понятно, что процесс диссоциации приводит к увеличению частиц в системе за счет

диссоциации. Например, молекула хлорида натрия в воде диссоциирует на ионы натрия и хлорида по схеме:



При этом, чем выше степень ионности связи в структуре растворенного вещества (NaCl) и растворителя (H₂O в данном случае), тем в большей степени точка равновесия этого процесса сдвинута вправо.

При попадании кристаллов хлорида натрия в воду каждый из ионов оказывается окруженным молекулами воды, ионы становятся гидратированными (рис. 13). При этом полярная молекулы воды ориентированы к иону полюсом противоположного заряда (кулоновское взаимодействие).

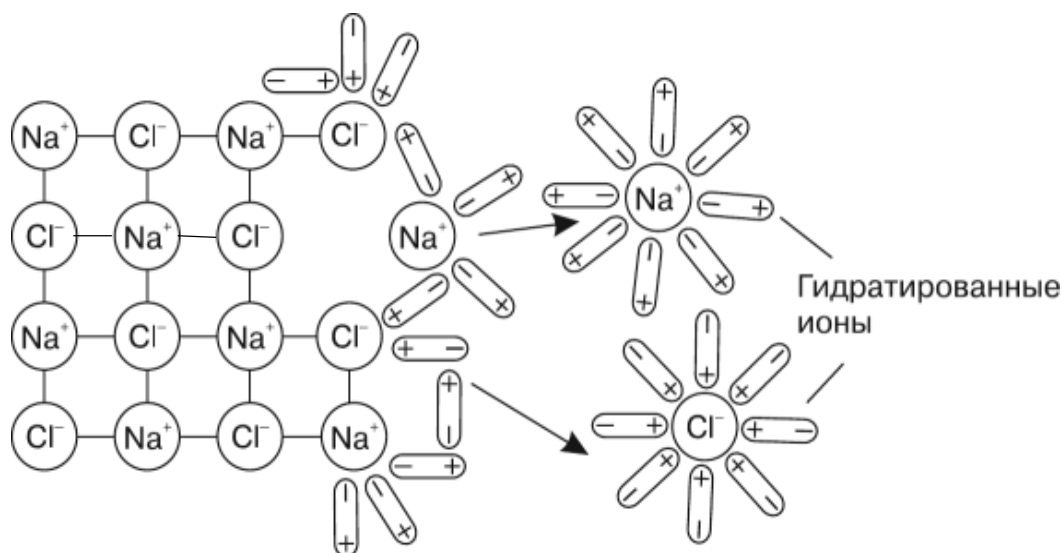


Рисунок 13. Диссоциация хлорида натрия в воде

При этом, если кристаллы хлорида натрия добавить в бензол, то растворение происходить не будет. Дело в том, что работает принцип, подмеченный еще алхимиками «Подобное растворяется в подобном», то есть молекулы с ионной связью (крайний случай полярной связи) растворяются в полярных растворителях (таких как вода) и не растворяются в неполярных растворителях (таких как бензол). Значит, растворение и диссоциация вещества в растворе происходит из-за взаимодействия частиц вещества с молекулами растворителя.

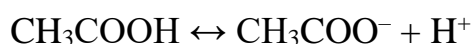
6.1. Закон разбавления Оствальда

Диссоциация характеризуется двумя величинами – константой диссоциации (K_d) и степенью диссоциации (α).

Степень диссоциации – это отношение количества молекул растворенного вещества, которые подверглись диссоциации к общему количеству молекул растворенного вещества, то есть $0 < \alpha < 1$. Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества, природы растворителя, от температуры и концентрации.

По величине α можно судить о силе любого электролита. Чем больше α , тем в большей степени происходит диссоциация, тем сильнее электролит: $\alpha > 0,3$ – сильный электролит; $\alpha < 0,1$ – электролит слабый; $0,1 < \alpha < 0,3$ электролит умеренной силы. В случае сильных электролитов считается, что в растворе присутствуют только ионы, процесс диссоциации необратим.

Для электролитов умеренной силы и слабых процесс диссоциации обратим, в растворе присутствуют как ионы, так и недиссоциированные молекулы. Вводится величина – константа диссоциации – это константа равновесия процесса диссоциации. В частности, для уксусной кислоты:



$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константы диссоциации некоторых соединений приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Константы диссоциации электролитов в водных растворах при +25°C

Электролит	K_1 или K_2	K	$pK = -\lg K$
Вода H_2O		$1,0 \cdot 10^{-14}$	14
Азотистая кислота HNO_2	K_1	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Аммиака гидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K_1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Водорода пероксид H_2O_2	K_1	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Кальция гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	K_2	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37

Бария гидроксид Ba(OH) ₂	K ₂	2,29 · 10 ⁻¹	0,64
Бериллия гидроксид Be(OH) ₂	K ₂	5,0 · 10 ⁻¹¹	10,30
Лития гидроксид LiOH	K ₁	6,75 · 10 ⁻¹	0,17
Муравьиная кислота HCOOH	K ₁	1,8 · 10 ⁻⁴	3,75
Сернистая кислота H ₂ SO ₃	K ₁	1,30 · 10 ⁻²	1,87
	K ₂	6,80 · 10 ⁻⁸	7,27
Сероводородная кислота H ₂ S	K ₁	1,00 · 10 ⁻⁷	7,00
	K ₂	1,30 · 10 ⁻¹³	12,89
Угольная кислота H ₂ CO ₃	K ₁	4,50 · 10 ⁻⁷	6,35
	K ₂	5,00 · 10 ⁻¹¹	7,82
Уксусная кислота CH ₃ COOH	K ₁	1,8 · 10 ⁻⁵	4,75
Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄	K ₁	7,08 · 10 ⁻³	2,15
	K ₂	6,17 · 10 ⁻⁸	7,21
	K ₃	4,68 · 10 ⁻¹³	12,33
Фтороводородная кислота HF	K ₁	6,50 · 10 ⁻⁴	3,19

Связь между степенью диссоциации и константой диссоциации выражается **законом разбавления Оствальда**. Если концентрацию электролита обозначить C , а степень его диссоциации – α , то концентрация каждого из двух ионов будет $C \cdot \alpha$, концентрация недиссоциированных молекул $C \cdot (1 - \alpha)$. Тогда уравнение константы диссоциации принимает следующий вид:

$$K_d = \frac{(C\alpha) \cdot (C\alpha)}{C(1-\alpha)} = C * \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Пользуясь этим уравнением, можно вычислять степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известна его константа диссоциации, и наоборот. Если электролит очень слабый, то уравнение еще

упрощается: при $\alpha \ll 1$ значением в знаменателе пренебрегают. Тогда выражение принимает вид:

$$K_d = \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Важно отметить, что процесс диссоциации сопровождается увеличением числа частиц в растворе относительно исходного количества частиц растворенного вещества. В случае NaCl видно, что одна частица при диссоциации в предельном случае превращается в две.

Увеличение числа частиц в растворе из-за процесса диссоциации характеризуется изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа.

Допустим, что электролит $A_x B_y$ диссоциирует по схеме:



Положим, что было n штук молекул $A_x B_y$ и установилась степень диссоциации α . Тогда продиссоциировало $\alpha \cdot n$ (шт.) молекул, осталось в первоначальном виде $n - \alpha \cdot n = n(1 - \alpha)$, получилось $x \cdot \alpha \cdot n$ ионов A^{y+} и $y \cdot \alpha \cdot n$ ионов B^{x-} . Тогда общее число частиц в растворе (ионов и недиссоциированных молекул) будет:

$n(1 - \alpha) + x \cdot \alpha \cdot n + y \cdot \alpha \cdot n = n[1 + \alpha(x + y - 1)]$. Если это разделить на n , то получаем выражение для увеличения числа частиц в растворе из-за электролитической диссоциации $i = 1 + \alpha(x + y - 1)$, где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

Взаимосвязь i и степени диссоциации α : $\alpha = (i - 1) : (x + y - 1)$.

6.2. Электропроводность

В сильных электролитах, особенно при высоких концентрациях растворенного вещества, происходят процессы, приводящие к отклонениям в свойствах раствора, такой раствор уже нельзя назвать идеальным. Для того, чтобы сохранить вид математического аппарата и законы, сформулированные для идеальных растворов, вводится понятие активности или эффективной концентрации a . Активность иона a – это величина, подстановка которой в

уравнения для идеальных растворов вместо концентрации, делает пригодными эти соотношения для описания реальных растворов. Активность связана с концентрацией соотношением:

$$a = \gamma * C$$

где γ – коэффициент активности (отражает отклонение поведения реального раствора от идеального).

Поскольку в водном растворе под воздействием электрического поля двигаются не единичные ионы, а ионы, окруженные гидратной оболочкой, в какой-то мере коэффициент активности учитывает присутствие этой оболочки, в частности, снижение реакционной способности этих ионов в реальных условиях по сравнению с идеальной картиной.

Растворы электролитов обладают ионной проводимостью, т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле, а т.к. ионы (и гидратная оболочка) обладают не только зарядом, но и массой, процессы электропереноса в растворе сопровождаются еще и переносом массы. Массоперенос – ключевое отличие проводников второго рода в отличие от электронной проводимости проводников первого рода.

Важно отметить, что расплавы некоторых солей – галогенидов щелочных металлов, меди, железа и др. – также являются электролитами и перенос электричества в них также обеспечивают ионы, в данном случае, ионы металлов и ионы галогенов. Эти соли при плавлении подвергаются так называемой термической диссоциации, при которой, по понятной причине, гидратной или другой сольватной оболочки вокруг них не образуется и двигаются они в «чистом виде»

Количественная мера способности раствора электролита проводить электрический ток – удельная электропроводность (k , σ). Эта величина, обратная удельному сопротивлению (ρ , измеряется в Омах на метр Ом·м или

Ом·см), она обратна сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 см^2 , находящимися на расстоянии 1 см : $k = \frac{1}{\rho}$.

Размерность удельной электропроводности: $\text{См}^* \text{ см}^{-1}$, где См^* - сименс.

Величина удельной электропроводности электролита зависит от ряда факторов: природы электролита, температуры, концентрации раствора.

Подвижность ионов и удельная электропроводность электролитов всегда увеличиваются с повышением температуры. При нагревании раствора на 1°C подвижность, а следовательно, и электропроводность возрастают примерно на 2% . Однако, удельная электропроводность различных электролитов не учитывает разницу в объемной концентрации ионов в этих электролитах, а известно, что общая электропроводность любого вещества пропорционально числу носителей тока. Следовательно, в одном см^3 , например, растворов LiCl и CsCl , будет различное количество ионов лития и цезия, что обязательно скажется в виде разницы значений их электропроводности.

Для учета влияния концентрации ионов и взаимодействия между ними введено понятие молярной электропроводности раствора. С удельной электропроводностью и молярной концентрацией раствора молярная электропроводность связана следующим соотношением: $\lambda = \frac{1000k}{C}$.

Размерность молярной электропроводности растворов $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$.

Электропроводность растворов характеризует суммарное содержание всех ионов, поэтому она является важным параметром при контроле разных типов вод (питьевая, технологическая, лабораторная).

7. Самоионизация воды

Электропроводность даже ультрачистой воды никогда не уменьшается строго до нуля, так как существует слабая самоионизация воды. Схема представлена на рисунке 14. Из двух молекул воды получается ион гидроксония (H_3O^+) и гидроксид-ион (OH^-).

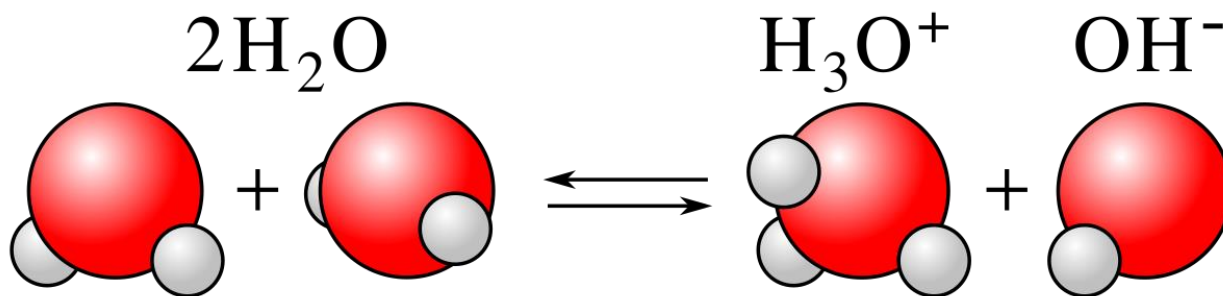


Рисунок 14. Схема диссоциации воды

Благодаря наличию водородных связей и способности к ассоциации, помимо H_3O^+ существуют ионы H_5O_2^+ , H_7O_3^+ и т.д. Однако, упрощенно записывают все же катионы H^+ , реакция диссоциации принимает вид:



Столь высокое значение теплового эффекта реакции диссоциации воды на ионы говорит о том, что равновесие данного процесса смещено влево, то есть в сторону образования молекул воды из ионов. Степень ионизации воды при комнатной температуре очень мала и составляет всего 0,00000018%.

7.1. Ионное произведение воды.

Применяя к реакции диссоциации воды закон действующих масс, получим

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Данную величину K_w называют ионное произведение воды (иногда «константа воды»). Конкретные значения K_w зависят от температуры, при $+25^\circ\text{C}$ величина составляет $1,0 \cdot 10^{-14}$, при $+40^\circ\text{C}$ уже $2,92 \cdot 10^{-14}$. Удобно использовать величину $\text{p}K_w = -\lg K_w$. Для $+25^\circ\text{C}$ $\text{p}K_w = -\lg 10^{-14} = 14$.

7.2. Определение pH растворов

Именно из ионного произведения воды появилась шкала pH – водородный показатель/показатель кислотности.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Значение pH для нейтрального раствора можно вычислить непосредственно из ионного произведения воды.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}, [\text{H}^+] = [\text{OH}^-], [\text{H}^+] = 10^{-7},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

В таблице 4 приведены значения pH и их соответствие среде растворов.

Таблица 4. Шкала значений водородного показателя pH

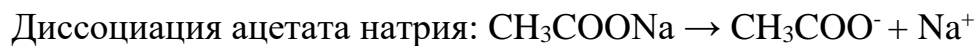
pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	среда	
0	10^0	10^{-14}	кислая	повышение кислотности раствора 
1	10^{-1}	10^{-13}		
2	10^{-2}	10^{-12}		
3	10^{-3}	10^{-11}		
4	10^{-4}	10^{-10}		
5	10^{-5}	10^{-9}		
6	10^{-6}	10^{-8}		
7	10^{-7}	10^{-7}	нейтральная	нейтральность
8	10^{-8}	10^{-6}	щелочная	повышение щелочности раствора 
9	10^{-9}	10^{-5}		
10	10^{-10}	10^{-4}		
11	10^{-11}	10^{-3}		
12	10^{-12}	10^{-2}		
13	10^{-13}	10^{-1}		
14	10^{-14}	10^0		

Любопытно, что понятие о водородном показателе ввел датский биохимик Соренсен, разрабатывающий способы улучшения контроля за качеством пива. Сегодня знать и регулировать уровень pH нужно практически во всех областях химии, это один из важнейших показателей любого раствора.

7.3. Буферные растворы

Буферным раствором называют такой раствор, pH которого не претерпевает значительных изменений при добавлении небольших количеств кислоты или основания. Чаще всего такими растворами становятся смеси слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли. Широко известны следующие буферы – ацетатный ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$), аммонийный ($\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$), бикарбонатный ($\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$), фосфатный ($\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$).

Регулирующий механизм буферных систем основан на смещении равновесий, которые в них устанавливаются. Рассмотрим на примере ацетатного буфера, в котором происходят два процесса:



При добавлении кислоты первое равновесие сдвигается влево, содержание добавленных H^+ уменьшается и восстанавливается первоначальное значение pH. Наличие в растворе запаса ацетат-ионов из соли помогает компенсировать действие добавляемых порций кислоты.

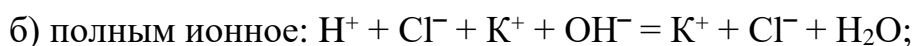
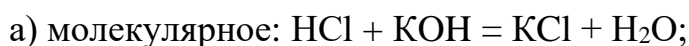
При добавлении основания сразу происходит нейтрализация гидроксид-ионов кислыми H^+ . Их количество уменьшается, первое равновесие сдвигается вправо, появляются новые H^+ -ионы, значение pH не изменяется. Наличие в растворе уксусной кислоты обеспечивает запас недиссоциированных молекул кислоты, которые при диссоциации будут нейтрализовать действие дополнительных порций основания.

Буферные системы играют важную роль в некоторых технологических процессах: используются при электрохимическом нанесении защитных покрытий, в производстве красителей и фотоматериалов. Многие биологические системы зависят от содержащихся в них буферных растворов, в частности, в организме человека для поддержания постоянства кислотности крови существуют одновременно три буферных раствора – фосфатный, бикарбонатный и белковый. В бактериологических исследованиях применяют буферные системы для поддержания постоянства pH культурных сред, используемых для выращивания бактерий.

8. Ионный обмен

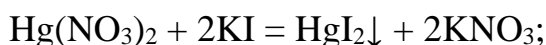
Реакции между ионами в растворе называют реакциями ионного обмена. Они записываются в виде молекулярного уравнения, полного ионного и сокращенного ионного. При составлении ионных уравнений необходимо учитывать, что нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды,

некоторые кислоты, основания, соли и газообразные соединения) записывают в молекулярной форме. В полном ионном уравнении реакции записываются все присутствующие в системе ионы и молекулы, затем исключаются те из них, которые в результате реакции не претерпели каких-либо изменений, и далее записывается сокращенное ионное уравнение, отражающее суть химического взаимодействия. Например, взаимодействие соляной кислоты и гидроксида калия можно отразить уравнениями:

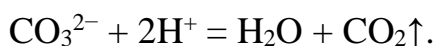
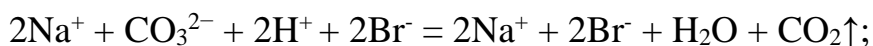


Существуют условия необратимости реакций ионного обмена

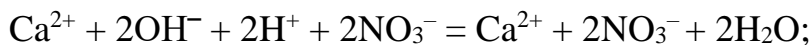
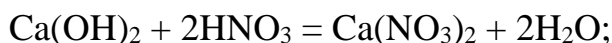
1. Формирование осадка:



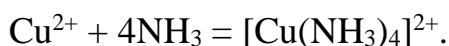
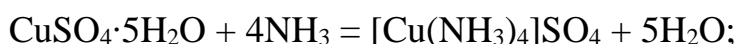
2. Выделение газа:



3. Образование малодиссоциированного вещества (H_2O):



4. Образование комплексного соединения:



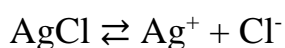
Если в растворе нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений или комплексных ионов, тогда реакции обмена обратимы.

8.1. Малорастворимые соединения

Как указывалось выше, способность веществ растворяться в различных растворителях – растворимость – меняется в очень широких пределах. Для водных растворов **хорошо растворимыми** веществами считаются вещества, которые в 100 г воды растворяются в количестве более 10 г (сахар, поваренная соль и др.); к **малорастворимым** веществам относят такие, растворимость которых в 100 г воды менее 1 г (сульфат кальция, гидроксид магния); **нерастворимые** вещества в 100 г воды растворяются в количествах менее 1 мг (сульфат бария, сульфиды серебра и меди и др.). Сведения о растворимости многих неорганических веществ можно узнать из Таблицы растворимости.

Для характеристики хорошо растворимых веществ используется понятие «коэффициент растворимости» (количество граммов растворенного вещества, образующих в 100мл воды насыщенный раствор при комнатной температуре), а для малорастворимых и практически нерастворимых веществ существует параметр – «произведение растворимости» (ПР).

В случае насыщенного раствора (т.е. когда на дне емкости находится твердый осадок и растворенное вещество находится в равновесии с этим осадком), например, для AgCl , можно написать выражение для константы равновесия процесса диссоциации этого соединения:



$$K_p = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Т.к. в насыщенном растворе с осадком хлорида серебра на дне концентрация твердого осадка – есть величина постоянная ($[\text{AgCl}] = \text{const}$), и ее можно перенести к K_p . Тогда слева у нас будет произведение двух констант $K_p \cdot \text{const} = \text{ПР}$, что также является константой (для данного вещества при комнатной температуре). Это и есть произведение растворимости хлорида серебра:

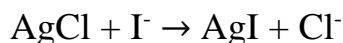
$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, т.к. $[Ag^+] = [Cl^-]$, то для насыщенного раствора $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{PP_{AgCl}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$, моль/л.

Если концентрация ионов серебра и ионов хлора меньше $\sqrt{PP_{AgCl}}$, то осадок не образуется; если концентрации этих ионов больше $\sqrt{PP_{AgCl}}$ и $[Ag^+] \cdot [Cl^-] > PP_{AgCl}$, тогда выпадает осадок. И выпадает до тех пор, пока $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{PP_{AgCl}}$ (тогда $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = PP_{AgCl}$), а все, что было в избытке, будет выпадать в осадок.

Для каждого малорастворимого вещества значение PP – индивидуальная характеристика.

Иногда в растворах происходят конкурирующие процессы, например, образование осадка иодида серебра из хлорида серебра. Процесс получения из одного осадка другого называют переосаждением. Оно возможно только тогда, когда PP получаемого осадка ниже исходного. Так, для иодида серебра:



$PP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $PP_{AgI} = [Ag^+] \cdot [I^-] = 1,1 \cdot 10^{-16}$. Процесс является необратимым.

Произведения растворимости для некоторых соединений приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Произведение растворимости соединений при +25°C

Вещество	PP
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$
BaCO ₃	$5,13 \cdot 10^{-9}$

BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Cr(OH) ₃	$6,31 \cdot 10^{-31}$
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$
FeS	$5,1 \cdot 10^{-18}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
Mg(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-11}$
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$

8.2. Гидролиз солей

Гидролиз солей – процесс взаимодействия растворенной соли с водой, сопровождающийся изменением pH раствора. Гидролиз может происходить только в том случае, когда в процессе взаимодействия образуются слабые электролиты.

Растворы не любых солей подвергаются гидролизу, а только тех солей, в состав которых входит что-то от слабого электролита: слабой кислоты, слабого основания или и слабой кислоты, и слабого основания.

Напомним, что слабые электролиты характеризуются низким значением степени диссоциации (α) или константы диссоциации (K_D).

Уравнения гидролиза пишут аналогично другим ионным уравнениям: слабые электролиты (слабодиссоциированные и малорастворимые вещества), а также газообразные вещества пишут в виде молекул, сильные электролиты – в виде ионов.

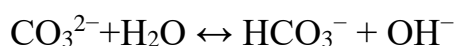
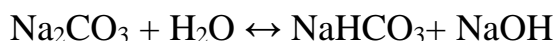
В Таблице 6 приведены сильные и слабые кислоты и основания, исходя из информации, какими сильными/слабыми кислотой/основанием образована заданная соль, можно судить о протекании реакции гидролиза.

Таблица 6. Сильные и слабые кислоты и основания.

	сильные	слабые
кислоты	HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	HF, HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ S, H ₃ PO ₄
основания	LiOH, KOH, NaOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	NH ₄ OH, Mg(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ , Pb(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Fe(OH) ₂

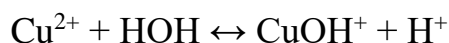
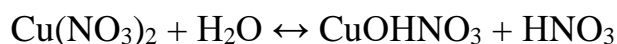
Всего существуют 4 варианта солей по отношению к гидролизу:

1. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, например, хлорид калия или нитрат бария – не подвергаются гидролизу. pH растворов таких солей близок к нейтральному.
2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, например, карбонат натрия:



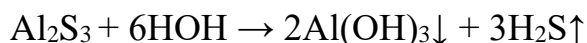
При этом накапливаются гидроксид-ионы, среда щелочная.

3. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, например, нитрат меди:



Происходит накопление протонов, среда кислая.

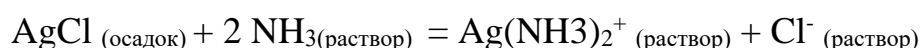
4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, например, сульфид алюминия:



Раствор такой соли иногда невозможно получить – гидролиз происходит сразу нацело.

$$K_d = [Ag^+] [NH_3]^2 / [Ag(NH_3)_2^+] = 10^{-7}$$

Комплексообразование используют для того, чтобы изменять растворимость солей. Это бывает нужно для удерживания в растворе катионов нерастворимых солей в концентрациях, значительно превышающих пределы растворимости, например, при создании серебрясодержащих растворов. Как известно, подавляющее большинство солей серебра нерастворимо в воде. При добавлении к осадку хлорида серебра раствора аммиака, можно перевести серебро в растворимый комплекс



Комплексообразование может повлиять на токсичность растворов, в частности, медь в виде свободного иона опасна для живых организмов, а в виде комплексов – безвредна.

9. Виды растворителей

Растворители применяются во всех отраслях промышленности. Современные достижения химии свидетельствуют о том, что влияние растворителей на реакционную способность веществ, кинетические и термодинамические характеристики процессов невозможно переоценить. Круг растворителей очень широк, появляются все новые соединения, используемые в качестве растворителей.

Растворители используются в качестве среды, в которой проводят химические реакции в лабораторных и производственных условиях, и от которой зависят качественные и количественные параметры протекания реакций.

9.1. Вода – универсальный растворитель

Исторически сложилось, что вода была первым известным человечеству растворителем, причем уникальным, благодаря своим свойствам (см. п. 3.).

Вода является универсальным растворителем, так как растворяет ионные соединения и некоторые вещества с ковалентной связью. Способность воды хорошо растворять многие вещества обусловлена полярностью ее

молекул. Молекула воды обладает сравнительно большим дипольным моментом (табл. 7). Поэтому при растворении в ней ионных веществ молекулы воды ориентируются вокруг ионов.

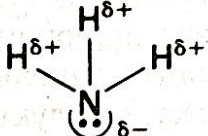
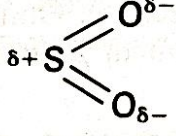
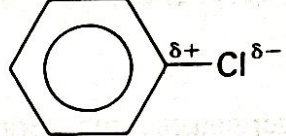

Молекула		Дипольный момент, дебай ^а	Структура ^б
Аргон	Ar	0	Неполярная молекула
Диоксид углерода	CO ₂	0	$\delta^+ \text{ O} = \overset{\delta^-}{\text{C}} = \text{O} \delta^+$ (Диполи компенсируются)
Хлороводород	HCl	1,05	$\delta^+ \text{ H} - \overset{\delta^-}{\text{Cl}}$
Аммиак	NH ₃	1,48	
Диоксид серы	SO ₂	1,63	
Хлоробензол	C ₆ H ₅ Cl	1,67	
Вода	H ₂ O	1,84	

Таблица 7. Дипольные моменты некоторых молекул

Растворимость ковалентных соединений в воде зависит от их способности образовывать связи с молекулами воды. На основе диполь-дипольных взаимодействий между атомами водорода в молекулах воды и электроотрицательными атомами молекул растворенного вещества можно спрогнозировать растворимость в воде. Ковалентные соединения – диоксид серы, аммиак и хлороводород растворяются в воде. Кислород, азот и диоксид углерода плохо растворяются в воде.

9.2. Варианты классификации растворителей

Существует несколько вариантов классификации растворителей.

Первая из них разделяет растворители *по составу* на органические (неводные), неорганические (водные) и комбинированные (содержат одновременно органические и неорганические компоненты).

Органические растворители делят по физическим свойствам на летучие (этанол, хлороформ, бензиловый спирт и т.д.) и нелетучие (глицерин, этилолеат, жирные масла и др.).

К неорганическим растворам относят, прежде всего, воду и водные растворы неорганических веществ (растворы кислот, щелочей, солей).

Комбинированные растворители состоят из неорганического и органического веществ, например, вода-этиленгликоль, этанол-вода, глицерин-диметилсульфоксид и др.



Рисунок 16. Классификация растворителей по составу

С другой стороны, все растворители можно классифицировать на основании их *способности к взаимодействию с протонами*, то есть способности к участию в кислотно-основных процессах. По этому признаку

растворители делятся на апротонные (непротолитические) и протонные (протолитические).

Апротонные (инертные) растворители – это растворители, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами, т. е. они не способны к отщеплению протонов или к их присоединению. Растворенные в апротонных растворителях кислоты и основания также не способны к диссоциации. Среди апротонных растворителей выделяют полярные и неполярные в зависимости от величины диэлектрической проницаемости.

Неполярные апротонные растворители имеют $\epsilon < 15$, к ним относят углеводороды, третичные амины, простые эфиры. Взаимодействие растворенного вещества с таким растворителем обусловлено слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Полярные апротонные растворители характеризуются величиной $\epsilon > 15$, например, диметилсульфоксид, ацетонитрил, диметилформамид и др.

Молекулы протолитических растворителей могут присоединять или отдавать протоны. В зависимости от способности к отдаче или присоединению данным растворителем протона или же в соизмеримости обоих свойств растворители, активно участвующие в протолитическом равновесии, делят на протогенные, протофильные и амфипротные.

Протогенные (кислые) растворители обладают явно выраженными кислотными свойствами. Молекулы таких растворителей склонны к реакциям взаимодействия с основаниями и оказывают весьма существенное влияние на их силу. К протогенным растворителям, например, относятся безводные H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCOOH и др.

Протофильные (основные) растворители обладают ярко выраженными основными свойствами, т. е. способны присоединять протон. Поведение основных растворителей по отношению к растворенным в них кислотам и основаниям аналогично поведению протогенных растворителей, но противоположно по направлению. К протофильным растворителям относятся NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH и др.

Амфипротные (амфотерные) растворители обладают как кислотными, так и основными свойствами. В амфипротных растворителях, которые в приблизительно одинаковой степени являются акцепторами и донорами протонов, диссоциируют и кислоты, и основания. К амфипротным растворителям относятся вода, низкомолекулярные спирты.



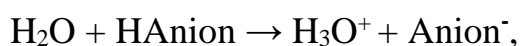
Рисунок 17. Классификация растворителей по способности к взаимодействию с протонами

Существуют и другие варианты классификации растворителей в зависимости от физических свойств, необходимых для тех или иных технологических нужд. Такими физическими свойствами являются температура кипения, вязкость, температура воспламенения и др.

9.3. Влияние растворителей на силу кислот и оснований

Растворители оказывают непосредственное влияние на силу электролитов. По влиянию на кислотно-основные свойства растворенного вещества растворители делят на *нивелирующие* и *дифференцирующие*. В нивелирующих растворителях сила некоторых кислот, оснований и других электролитов становится примерно одинаковой, то есть выравнивается, а в дифференцирующих – наоборот, становится разной.

В водной среде все сильные кислоты дают большое количество протонов (H^+), но правильней сказать, что ионов гидроксония (H_3O^+). В общем виде эту схему можно представить как:

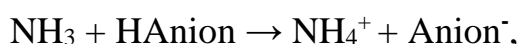


где $HAnion$ – любая сильная кислота (хлорная, хлороводородная, бромоводородная, азотная и др.).

Таким образом, в водном растворе все указанные кислоты выравниваются по силе. Это и есть проявление нивелирующего эффекта.

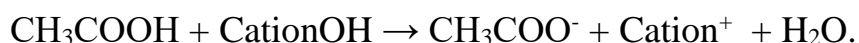
Очевидно, чем сильнее выражены протонно-акцепторные свойства растворителя, тем на более широкий круг кислот или оснований будет распространяться его нивелирующее действие.

Например, жидкий аммиак, обладающий более сильными протофильными свойствами, чем вода, является нивелирующим растворителем не только для сильных, но и для слабых кислот, согласно схеме:



где $HAnion$ – любая кислота.

Аналогичным образом протогенный растворитель, например, уксусная кислота, является нивелирующим растворителем в отношении оснований, реагируя с большинством общеизвестных сильных оснований и уравнивая их по силе:



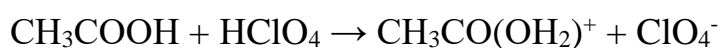
Растворители, в которых сила разных кислот (оснований, солей) уравнивается, называются нивелирующими растворителями. Строго говоря, нивелирующими растворителями являются такие, в среде которых не проявляются значительные различия в силе электролитов и в которых кислоты (основания, соли) различной природы не изменяют соотношения в своей силе, характерные для водных растворов.

Различия в силе сильных электролитов определить довольно сложно, применяя общеизвестные методы исследования их водных растворов. Так, при кислотно-основном титровании смеси сильных кислот или оснований не

наблюдается резко различных скачков титрования, которые наблюдаются при титровании смеси электролитов разной силы. Однако, многие сильные кислоты и основания, примерно одинаковые по силе в воде, отличаются друг от друга по силе в других растворителях.

Помимо нивелирующего эффекта в отношении одних электролитов растворители могут обладать дифференцирующим эффектом в отношении других электролитов. Например, электролиты, которые ведут себя в воде как сильные кислоты (основания), резко различаются (дифференцируются) в силе под влиянием полярных апротонных растворителей. В таких случаях применяют термин «дифференцирующий эффект».

Растворители, в среде которых проявляются значительные различия в силе кислот, оснований и солей, называют дифференцирующими растворителями. Например, безводная уксусная кислота — слабый акцептор протонов — является дифференцирующим растворителем в отношении сильных кислот. Хлорная кислота является наиболее сильной и поэтому практически полностью реагирует с уксусной кислотой согласно уравнению:



Серная кислота и другие кислоты в среде безводной уксусной кислоты проявляют более слабые кислотные свойства по сравнению с хлорной кислотой. При этом сильные кислоты проявляют свои протонно-донорные свойства в зависимости от их собственной константы кислотности и располагаются по силе в следующий ряд:



В очень сильно протогенных растворителях кислоты с малыми значениями pK_a , например, карбоновые кислоты, не проявляют кислотных свойств. По мере усиления протогенного характера растворителей все меньшее число кислот проявляют кислотные свойства в их среде, т. е. происходит дифференцирование их силы.

Вместе с тем в тех же растворителях происходит нивелирование силы оснований. Например, в жидкой плавиковой кислоте даже углеводороды

проявляют основные свойства. Понятие о дифференцирующем растворителе не является абсолютным, так как для одной группы веществ растворитель может быть дифференцирующим, а для другой – нивелирующим. Например, жидкий аммиак является дифференцирующим растворителем по отношению к сильным основаниям, но нивелирующим по отношению к кислотам. Более универсальным дифференцирующим эффектом обладают диполярные апротонные растворители, под влиянием которых изменяется сила и кислот, и оснований.

Для иллюстрации описываемого явления в водных растворах приведена Таблица 8 и Рисунок 18. В таблице указаны наиболее популярные кислоты и указаны значения их pK_a .

Таблица 8. Распределение некоторых кислот по силе

Формула	Название кислоты	$pK_a = -\lg K_a$	Сила кислоты
$HClO_4$	Хлорная	-8	сильная
HCl	Хлороводородная	-7	
H_2SO_4	Серная	-3	
HNO_3	Азотная	-1,6	
H_3PO_4	Ортофосфорная	2,1	средняя
HF	Фтороводородная	3,2	
CH_3COOH	Уксусная	4,75	слабая
H_2S	Сероводородная	7,2	
HCN	Циановодородная	9,1	

На рис. 18 показана зависимость pH 0,1 М водного раствора кислоты от pK_a .

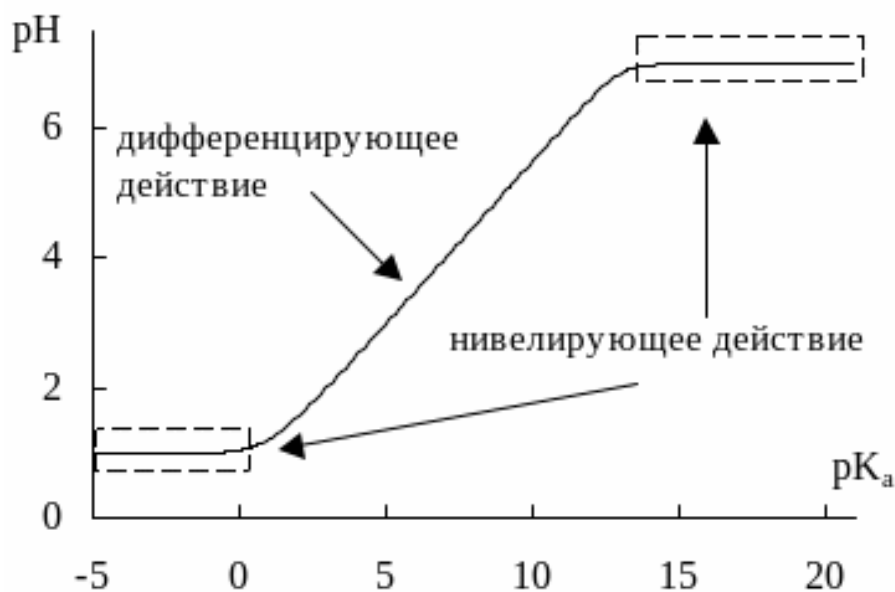


Рисунок 18. Зависимость pH 0,1 М водного раствора кислоты от pK_a.

При низких значениях pK_a, что характерно для сильных кислот, нет различий в pH их водных растворов. В этом проявление нивелирующего эффекта. Для кислот средней силы и слабых кислот существует разница в значениях pH их водных растворов, при росте pK_a повышается и pH. Так проявляется дифференцирующий эффект. Если же кислоты очень слабые (то есть вещества, которые уже вовсе не будут являться кислотами), то опять нет изменения pH, следовательно, снова проявляется нивелирующий эффект.

Таким образом, сила кислот и оснований в значительной степени определяется кислотно-основными свойствами растворителя. Чем более сильным основанием является растворитель, тем в большей степени диссоциируют в нем кислоты и тем в меньшей степени – основания. Наоборот, растворители с ярко-выраженными кислотными свойствами усиливают диссоциацию оснований и подавляют диссоциацию кислот. Иными словами, протонный растворитель нивелирует различия в силе растворенных в нем оснований, но отчетливо дифференцирует близкие по силе кислоты. Протофильный растворитель нивелирует силу кислот и дифференцирует основания.

В аналитической химии широко применяются нивелирующий и дифференцирующий эффекты там, где неводные растворители используют для решения задач химического анализа. Они позволяют менять силу кислот и оснований, состав и устойчивость комплексных соединений, окислительно-восстановительные характеристики веществ.

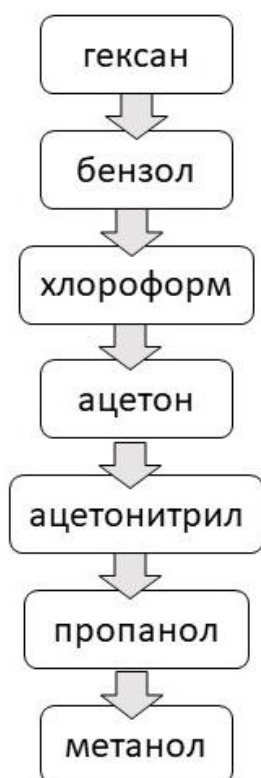
9.4. Элюотропный ряд растворителей

Использование различных растворителей, применяя знания об их свойствах, является очень важным в современном методе химического анализа – хроматографии. Это метод разделения смесей веществ, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Одна фаза неподвижная является адсорбентом, на поверхность которого прикрепляются молекулы анализируемых веществ. Подвижная фаза – элюент – растворитель или смесь растворителей, предназначенная для прокачки анализируемой смеси через хроматографическую колонку. Вся хроматографическая система состоит из хроматографической колонки, заполненной определенным адсорбентом, через которую при определенной температуре прокачивается элюент определенного состава.

Элюирующей силой элюента называется способность растворителя или смеси растворителей вытеснять адсорбат с поверхности адсорбента. Считается, что чем прочнее элюент адсорбируется на адсорбенте, тем больше его элюирующая способность. Расположенные в ряд по возрастанию элюирующей силы растворители образуют так называемый элюотропный ряд. В зависимости от типа адсорбента элюотропные ряды различаются и фактически отражают полярность растворителей (Рисунок 19).

Для полярной
неподвижной фазы



Для неполярной
неподвижной фазы

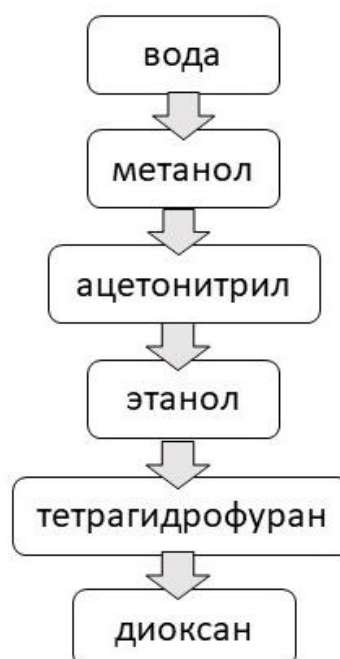


Рисунок 19. Элюотропные ряды растворителей для полярной и неполярной подвижной фазы

Таким образом, подбирая подходящий растворитель, можно подбирать оптимальные условия для разделения многокомпонентных смесей, что особенно важно при анализе объектов сложного состава.

10. Дисперсные системы

Рассматриваемые ранее растворы это всего лишь частный вариант дисперсных систем.

Систему называют дисперсной, если в каком-либо веществе в виде очень мелких включений распределены частицы другого вещества. Первое вещество называют дисперсионная среда, второе – дисперсная фаза.

Дисперсные системы классифицируют на девять видов в зависимости от агрегатного состояния компонентов. Тип дисперсной системы записывается в

виде дроби, числитель которой определяет состояние дисперсной фазы, а знаменатель – среды: например, «газ в жидкости» - «Г/Ж» (Таблица 9).

Таблица 9. Типы дисперсных систем.

СИМВОЛ	ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА	ДИСПЕРСНАЯ СРЕДА	НАЗВАНИЕ, ПРИМЕРЫ
Г/Г	Газообразная	Газообразная	Всегда гомогенная смесь (смесь любых газов, воздух, природный газ)
Г/Ж	Газообразная	Жидкая	Пена, газовая эмульсия
Ж/Г	Жидкая	Газообразная	Аэрозоль (облака, туман, пары органических растворителей)
Т/Г	Твердая	Газообразная	Аэрозоль (дым, пыль, возгонка твердых веществ)
Ж/Ж	Жидкая	Жидкая	Эмульсия (молоко, нефть, косметические кремы, кровь)
Т/Ж	Твердая	Жидкая	Суспензия, золь, пульпа (зубная паста, мутная вода в лужах, осадки малорастворимых веществ)
Ж/Т	Жидкая	Твердая	Почва, грунт, капиллярные системы
Г/Т	Газообразная	Твердая	Пористые тела (пористая керамика, пемза, пенополимеры – пенополистирол, пенополиуретан)
Т/Т	Твердая	Твердая	Твердые гетерогенные системы (нержавеющие стали, ситаллы, ликвирующие стекла, бетон, композитные материалы)

Важной характеристикой жидких дисперсных систем является их устойчивость во времени: чем меньше размеры частиц дисперсной фазы, тем устойчивей система. По размеру частиц дисперсные системы делят на **грубодисперсные** (частицы диаметром более 100 нм), **коллоидные** (размер частиц от 1 до 100 нм), **истинные растворы** (частицы диаметром менее 1 нм).

Именно истинные (ранее их называли молекулярные) растворы являются средой, в которой протекает большинство процессов в окружающем мире.

10.1. Коллоидные растворы

Особую группу представляют растворы, в которых размер частиц составляет 1-100 нм. Такие растворы называют **коллоидными** (от греч. «клееподобные»). В некоторых коллоидных растворах частицы имеют упорядоченную структуру – гели, в других – неупорядоченную (золи).

Гели — связанные дисперсные коллоидные системы. Между частицами есть поры субмикронного размера, заполненные жидкостью (гидрогель) или газом (ксерогель). Гели обладают способностью сохранять форму, они прочны, пластичны и упруги.

Золи — свободнодисперсные коллоидные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны в пространственную структуру, а свободно участвуют в броуновском движении. Для золь характерно явление коагуляции – слипание частиц с последующим выпадением их в осадок. В результате этого золь превращается в гель.

Для золь (в отличие от истинных растворов) характерен эффект Тиндаля. Он заключается в рассеивании света частицами коллоидного раствора.

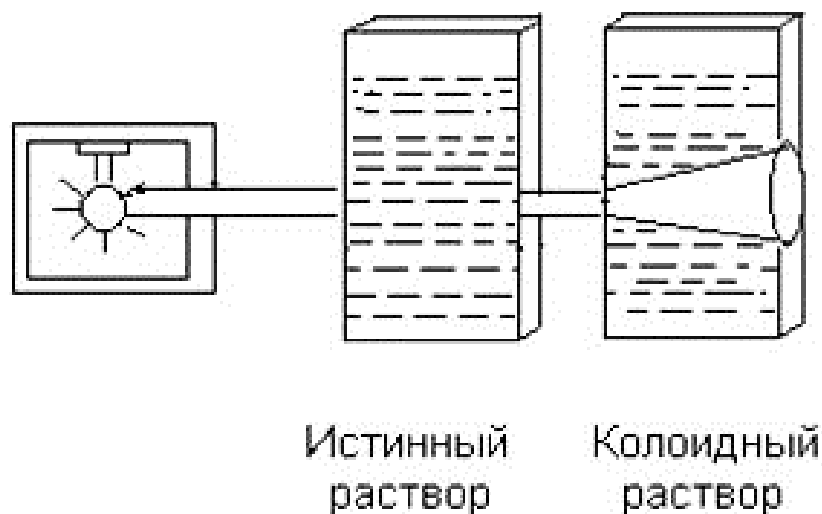


Рисунок 20. Эффект Тиндаля

На рисунке 20 изображено пропускание света через коллоидный раствор, при этом наблюдается образование конуса «светящейся дорожки», поскольку частицы дисперсной фазы золя отражают своей поверхностью свет. Частицы истинного раствора более мелкие, поэтому свет не отражают.

Золи состоят из мицелл и молекул дисперсионной среды. Мицелла — это структурная единица коллоидной системы, представляющая собой совокупность молекул дисперсной фазы (агрегат) вместе со своим двойным электрическим слоем. Рассмотрим строение мицеллы на примере иодида серебра, который получают по реакции: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$.

Для придания стабильности коллоидной системе один из исходных компонентов нужно взять в избытке. Вещество, взятое в избытке, является стабилизатором коллоидной системы. Рассмотрим два случая: а) когда в избытке берется нитрат серебра; б) когда в избытке берется иодид калия. Мицеллы будут отличаться (рис. 21). В основе мицеллы лежит агрегат иодида серебра, представляющий собой совокупность частей дисперсной фазы, включающий неопределенное количество молекул нерастворимого соединения. На поверхности агрегата собираются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку агрегата. Эти ионы называют потенциалопределяющими. В первом случае это ионы серебра, во втором иодида. Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют ядро мицеллы,

которое имеет положительный заряд в первом случае и отрицательный – во втором.

На поверхности ядра в результате электростатического взаимодействия (происходит частичная нейтрализация заряда ядра) адсорбируются часть ионов: в первом случае это нитрат-ионы, во втором иона калия. Эти ионы называются противоионами адсорбционного слоя. В совокупности с ядром они образуют коллоидную частицу, которая имеет положительный (а) и отрицательный (б) заряды.

(а)



(б)

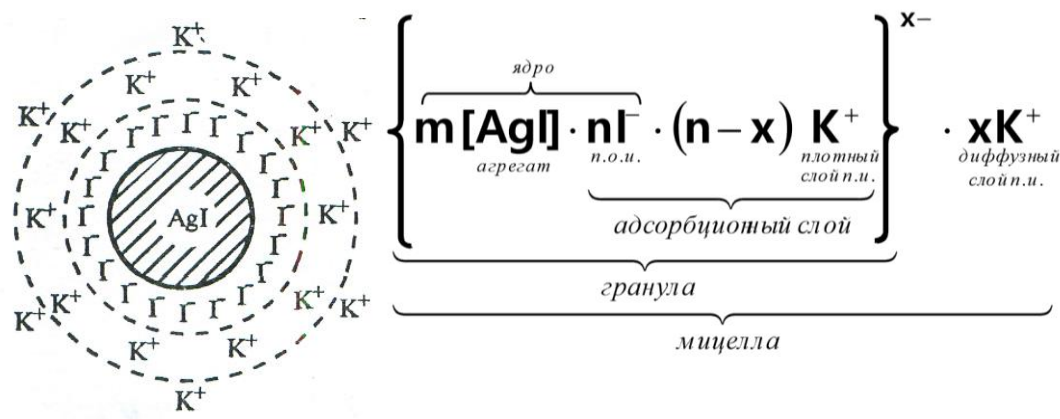


Рисунок 21. Схема строения мицеллы

Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов. К ее поверхности притягивается в результате электростатического взаимодействия (происходит полная нейтрализация заряда коллоидной частицы) оставшаяся часть ионов: нитратов в первом случае и ионов-калия во втором. Эти ионы называют противоионами

диффузного слоя. В совокупности с коллоидной частицей они образуют мицеллу.

Мицелла – это агрегат вместе со своим двойным электрическим слоем (ДЭС). ДЭС состоит из адсорбционного (плотного) слоя и диффузного (размытого) слоя. Внутренняя часть адсорбционного слоя образована потенциалопределяющими ионами, а внешняя – противоионами адсорбционного слоя. Толщина его неизменна и равна двум радиусам ионов. (рис. 22). Диффузный слой образован противоионами диффузного слоя. Толщина его может меняться в зависимости от внешних условий (природы дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы, pH среды, температуры и присутствия электролита).

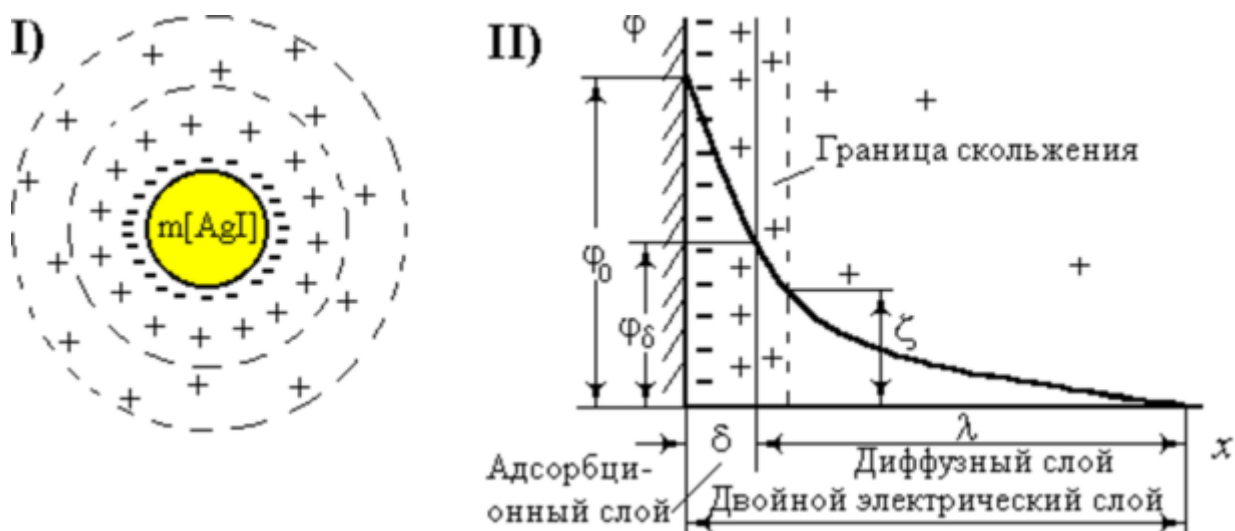


Рисунок 22. Схема строения мицеллы (I) и строения двойного электрического слоя (II) золья иодида серебра (коллоидная частица и мицелла условно ограничены пунктирными линиями) в случае, когда в избытке иодид калия

Противоионы диффузного слоя удерживаются на поверхности коллоидной частицы благодаря силам электростатического взаимодействия. При этом они находятся в постоянном тепловом движении.

10.2. Растворы высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это особая группа веществ с молярной массой от нескольких тысяч до миллионов г/моль. Эти гигантские

молекулы, состоящие из многих сотен атомов, называются макромолекулами. Такие молекулы содержат большое число повторяющихся одинаковых группировок, называемых мономерными звеньями.

По способу получения ВМС делят на природные и синтетические. ВМС растительного и животного происхождения: белки (желатин, коллаген), ферменты (пепсин, трипсин, лидаза, дезоксирибонуклеаза), высшие полисахариды (крахмал, целлюлоза, декстрины, пектиновые вещества) считаются природными. ВМС, которые получают путем полимеризации или поликонденсации: производные целлюлозы (метилцеллюлоза, натрий-карбоксиметилцеллюлоза и др.), поливинол, поливинилпирролидон, полиамиды, полиэтилен являются синтетическими.

Растворы ВМС — это гомогенные системы, образованные путём ассоциации молекул полимера и растворителя в сольватированные группы. Такие растворы занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами.

В Таблице 10 приведено сравнение истинных и коллоидных растворов как низкомолекулярных веществ (НМВ), так и высокомолекулярных соединений (ВМС). Благодаря различию в размерах частиц растворы будут проявлять разные оптические свойства.

Истинные растворы ВМС имеют двойственные свойства.

С одной стороны, это гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, образующиеся самопроизвольно, в них растворенное вещество хорошо взаимодействует с растворителем.

С другой стороны, по размерам молекул они соответствуют золям, что делает их похожими на коллоидные растворы: частицы медленно диффундируют, под влиянием внешних факторов способны осаждаться из растворов, рассеивают свет.

Таблица 10. Сравнение истинных и коллоидных растворов

Признак сравнения	Истинные растворы (растворенное вещество находится в виде молекул и ионов)		Коллоидные растворы (растворенное вещество образует мицеллы)	
	НМВ	ВМС	НМВ	ВМС
Размеры частиц	от 10^{-11} до 10^{-10} м	от 10^{-9} до 10^{-7} м	от 10^{-9} до 10^{-7} м	больше 10^{-7} м
Оптические свойства	Оптически пустые	Размытый конус Тиндаля	Четкий конус Тиндаля	Размытый конус Тиндаля

Растворению ВМС всегда предшествует процесс набухания, при котором увеличивается объем высокомолекулярного вещества за счет поглощения низкомолекулярного растворителя. На стадии набухания растворитель проникает между макромолекулами ВМС, что обусловлено капиллярными силами. Взаимодействие между ними приводит к размыванию границы раздела фаз. Скорость этого процесса определяется подвижностью молекул и их коэффициентами диффузии. Переход молекул ВМС в растворитель происходит очень медленно, а молекулы низкомолекулярного растворителя быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем.

Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Если энергии, выделяющейся при сольватации, достаточно для разрыва межмолекулярных связей, то процесс набухания заканчивается растворением. В таком случае набухание называют *неограниченным*. ВМС называют неограниченно набухающими, если стадия набухания самопроизвольно переходит в стадию растворения без изменения внешних условий. К таким веществам относятся: пепсин (рис. 23), трипсин, камеди, слизи, растительные экстракты, танин.

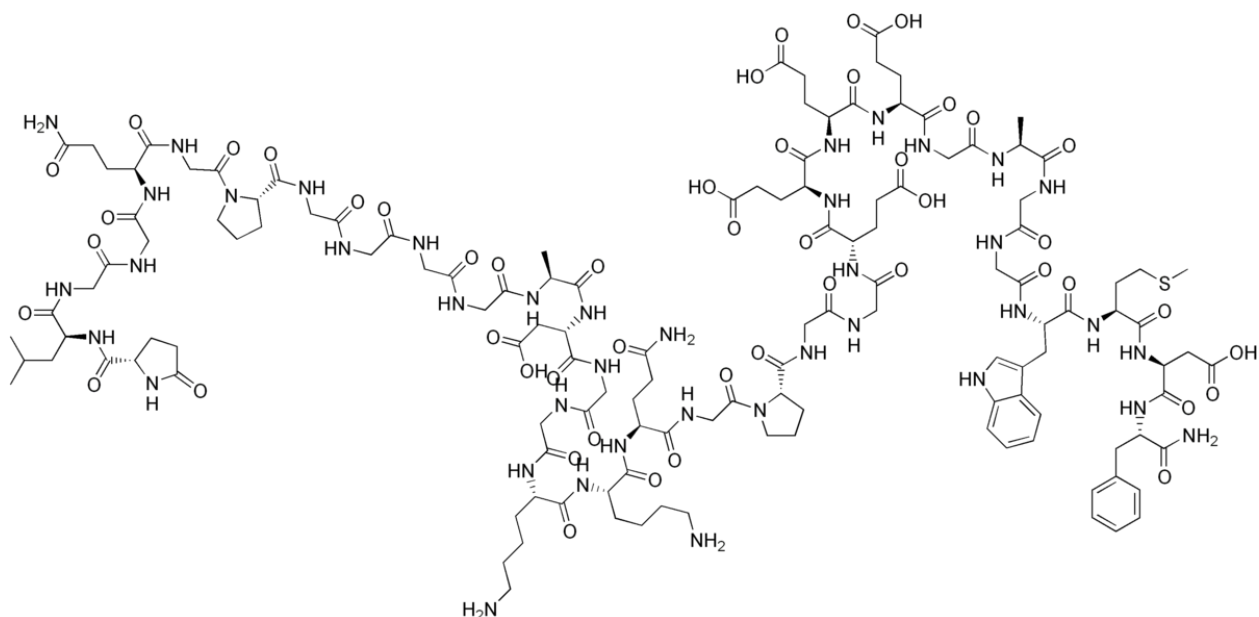


Рисунок 23. Структура пепсина

Если энергии, выделяющейся при сольватации, недостаточно, то происходит только увеличение объема ВМС. Набухание, которое в таких случаях называют *ограниченным*, заканчивается образованием геля. Для получения раствора ограниченно набухающих веществ необходимо использовать дополнительную энергию, обычно тепловую. Такие вещества – крахмал, желатин (рис. 24), производные целлюлозы, поливинил и др.

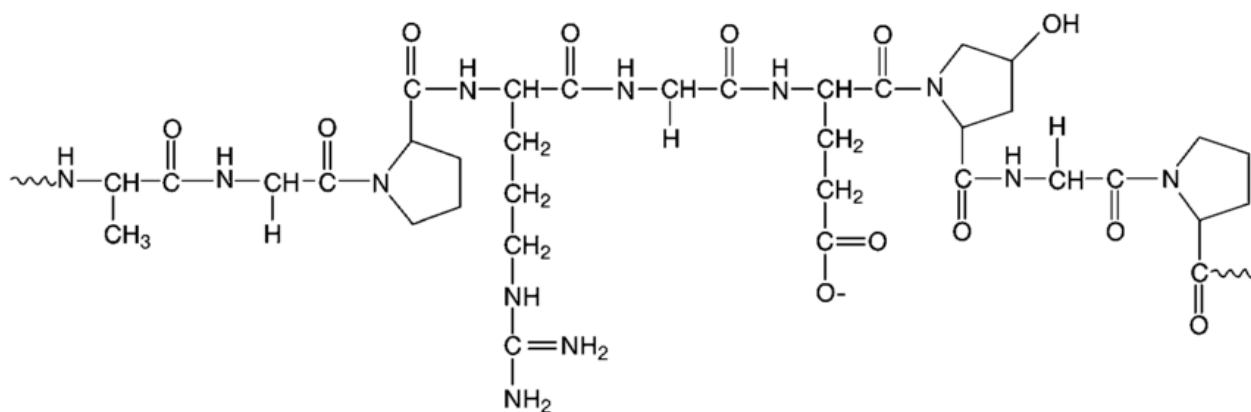


Рисунок 24. Структура желатина

На набухание и растворение ВМС оказывают влияние различные факторы:

- молекулярная масса ВМС: с увеличением молекулярной массы возрастает взаимодействие между макромолекулами, процесс набухания идет медленнее, растворимость уменьшается. Чем меньше молекулярная

масса, тем больше растворение ВМС похоже на растворение низкомолекулярных веществ.

- форма макромолекул: ВМС с крупными объемными молекулами (пепсин, трипсин, лидаза и др.) при растворении почти не набухают. Растворы таких веществ не обладают высокой вязкостью даже при больших концентрациях. ВМС с сильно ассиметрическими вытянутыми молекулами (желатин, целлюлоза, ее производные и др.) очень сильно набухают и образуют высоковязкие растворы.
- степень измельчения: предварительное измельчение увеличивает скорость набухания, так как увеличивается площадь поверхности соприкосновения набухающего вещества с растворителем.
- температура: с повышением температуры увеличивается гибкость макромолекул. Например, для получения растворов крахмала и желатина необходимо повышение температуры, что способствует переходу нерастворимого при комнатной температуре геля в раствор. Для получения растворов метилцеллюлозы необходимо понижение температуры. Метилцеллюлоза набухает в горячей воде, а растворяется при охлаждении.

Растворы ВМС – устойчивые системы, однако при длительном хранении или изменении условий хранения происходит нарушение устойчивости, что приводит к таким явлениям, как высаливание, коацервация, застудневание и синерезис.

Высаливание – это выпадение в осадок растворенного ВМС, вызываемое добавлением к раствору достаточно больших количеств низкомолекулярных электролитов или водоотнимающих веществ (этанола, глицерина, сахарного сиропа). Высаливание происходит в случае, когда ионы электролитов, гидратируясь, отнимают воду у молекул ВМС. Для предотвращения высаливания электролиты и водоотнимающие вещества следует добавлять к растворам ВМС в разбавленном виде, небольшими порциями при помешивании.

Коацервация – это расслоение системы на две жидкие фазы, одна из которых – концентрированный раствор ВМС (студень), другая – разбавленный раствор ВМС, выделяемый в виде капель.

Застудневание – это потеря растворами ВМС своей текучести и переход в студнеобразное состояние при определенных условиях. Процесс происходит в результате образования пространственной структуры за счет взаимодействия несольватированных участков макромолекул.

Синерезис (отмокание) – отделение низкомолекулярного растворителя от студня. Такое явление можно наблюдать при хранении крахмальной слизи, суппозиторий, изготовленных на гидрофильных основах (появление капелек жидкости на поверхности). Синерезис также может вызвать изменение рН среды, температуры, добавление электролита и др.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) применяются в фармацевтической практике. Они используются в качестве лекарственных препаратов и вспомогательных веществ. В технической химии растворы ВМС используются главным образом для получения пластмасс, химических волокон, синтетических каучуков, ионообменных смол, синтетических пленкообразующих веществ и др.

10.3. Твердые растворы

Вспомним, что растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или более химически чистых веществ (компонентов). До этой главы рассматривались жидкие растворы, так как именно они чаще всего встречаются нам в быту. Твердые растворы тоже существуют, но не всегда известно, что тот или иной материал является по своему строению твердым раствором. К твердым растворам можно отнести практически все природные кристаллические минералы, промышленные сплавы. По существу, все кристаллические вещества известные как «чистые» являются на самом деле твердыми растворами с малым содержанием примесей.

Твердый раствор – фаза, имеющая кристаллическую структуру одного из компонентов, роль которого играет чистый элемент или соединение, а

состав (концентрация компонентов) может варьироваться в значительных пределах без нарушения однородности вещества.

Образованию твердого раствора способствуют условия:

- размеры атомов не должны отличаться более чем на 15%
- кристаллические структуры должны быть одинаковыми
- близкая электроотрицательность.

При выполнении всех трех критериев образуется единый твердый раствор. Если какое-либо из условий не выполняется, то образуется ограниченный твердый раствор.

В зависимости от расположения в кристаллической решетке основного компонента атомов растворяемого вещества, различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания (рис. 25).

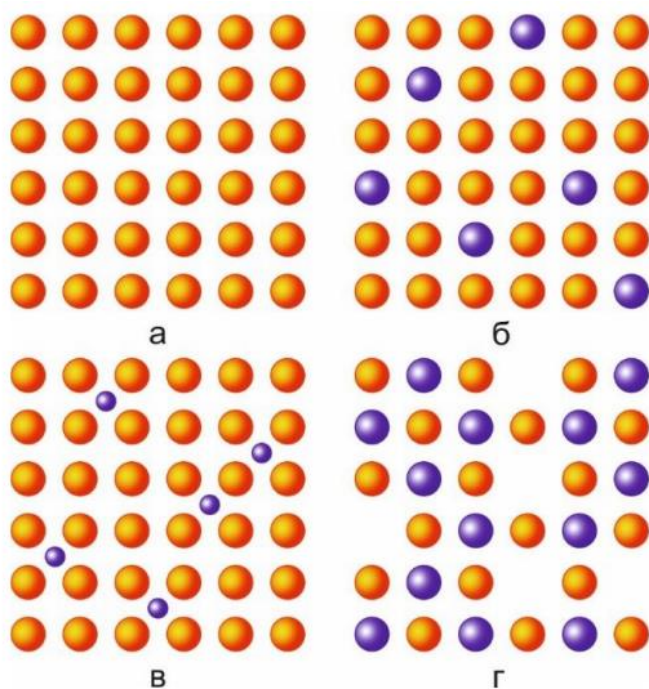


Рисунок 25. Расположение атомов в твердых растворах: чистый компонент (а); раствор замещения (б); раствор внедрения (в); раствор вычитания (г).

В твердом растворе замещения атомы растворяемого компонента занимают некоторые узлы в кристаллической структуре растворителя (рис. 25б). Пример твердых растворов замещения – сплав Ag–Au, Ti–Zr, Ge–Si. Между компонентами с однотипными кристаллическими решетками

возможно образование твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью, когда по мере увеличения концентрации растворенного компонента кристаллическая решетка растворителя плавно переходит в кристаллическую решетку растворенного компонента.

Твердый раствор внедрения образуется при попадании атомов растворенного компонента в междоузлия решетки растворителя (рис. 25в). Образования таких растворов возможно, если атомы растворенного элемента имеют малые радиусы: углерод, водород, азот, кислород, бор. Растворителями обычно служат металлы: железо, никель, вольфрам, титан. Так как размеры внедренных атомов оказываются большими, чем размер промежутков в кристаллической решетке растворителя, это вызывает локальные напряжения возле атома внедрения. Поэтому подобные растворы обладают лишь ограниченной растворимостью, не превышающей нескольких процентов.

Твердый раствор вычитания образуется только на основе химического соединения. При добавлении к химическому соединению одного из входящих в формулу элементов, его атомы занимают нормальные положения в решетке соединения, а места атомов другого элемента остаются пустыми, возникают вакансии (рис. 25г). Такие решетки называют дефектными.

Неограниченным может быть только твердый раствор замещения. Твердые растворы внедрения и вычитания всегда ограничены.

Примером твердого раствора может служить клинопироксен $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$, в его состав входят диопсид $CaMgSi_2O_6$, геденбергит $CaFeSi_2O_6$ и жадеита $NaAlSi_2O_6$, причем количества компонентов могут быть разными.

В зависимости от валентности компонентов твердого раствора выделяют изовалентные (компоненты с одинаковой валентностью) и гетеровалентные (компоненты с разной валентностью) твердые растворы.

Изовалентным твердым раствором является минерал кордиерит $(Mg,Fe)[Al_4Si_5]O_{18}$, в котором магний и железо двухвалентны.

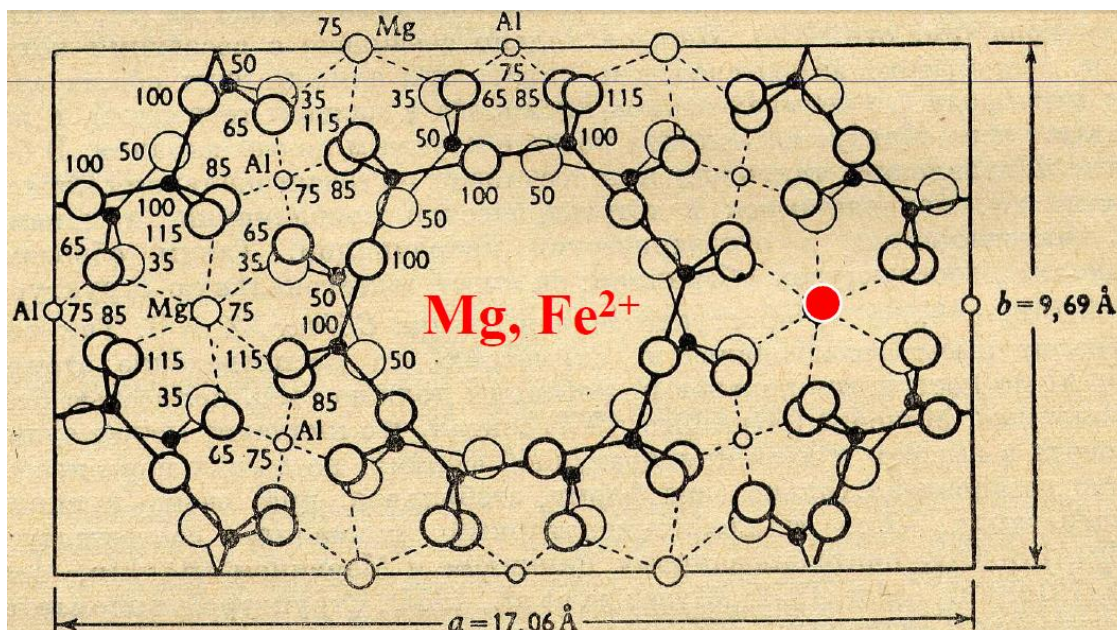


Рисунок 26. Структура минерала кордиерит.

Гетеровалентный твердый раствор – мэйджоритовый гранат. $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Si}, \text{Mg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$, в котором может происходить замещение двух трехвалентных атомов алюминия на двухвалентный магний и четырехвалентный кремний.

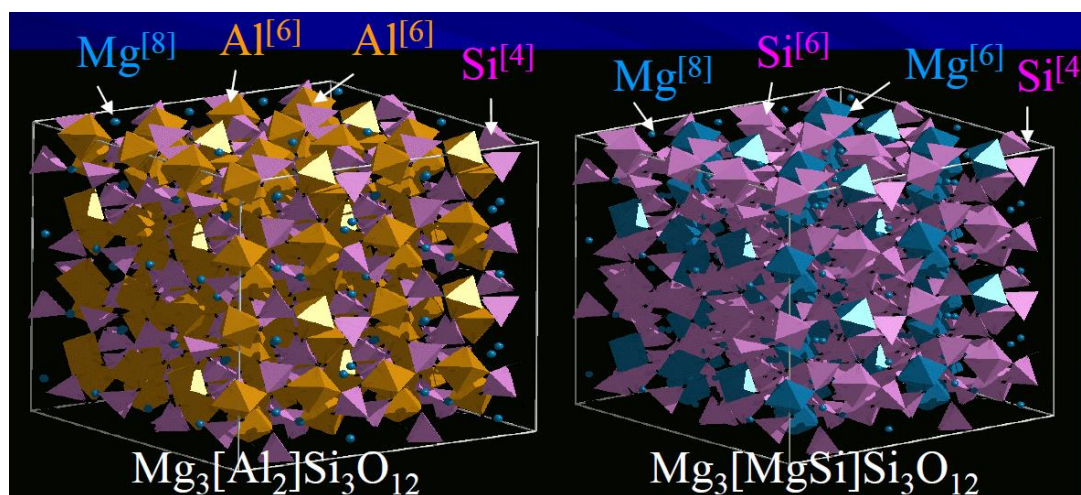


Рисунок 27. Структура минерала мэйджоритовый гранат.

Свойства твердых растворов весьма разнообразны и часто резко отличаются от свойств чистых компонентов, образующих эти растворы. Этот факт широко используется в металлургии для создания материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Классический пример – чугун и сталь. Различные содержания железа (основной компонент), углерода и других элементов (Табл. 11) придает разные свойства самым распространенным твердым растворам железа (Табл. 12.).

Таблица 11. Сравнительный химический состав чугуна и стали.

Материал	Содержание, %					
	железо	углерод	кремний	марганец	фосфор	сера
Чугун	93,04	3,50	1,85	1,50	0,07	0,04
Сталь	98,54	0,45	0,17	0,80	0,02	0,02

Таблица 12. Сравнение физических свойств чугуна и стали.

Чугун	Сталь
Температура плавления 1200 ⁰ С	Температура плавления 1500 ⁰ С
Высокая твердость и хрупкость, с чем связана трудность в дальнейшей обработке	Высокая ковкость и пластичность, что дает возможность легко обрабатывать изделия
Быстро нагревается и долго отдает тепло	Долго нагревается и быстро отдает тепло
Мало подвергается коррозии	Сильно подвергается коррозии

Элементы, содержание которых мало в стали, называют легирующие добавки. Легирующие элементы добавляются с целью улучшения свойств стали и расширения её возможностей для различных применений. Этот процесс, известный как легирование, позволяет существенно изменить химический состав и структуру сплава, что ведет к значительному улучшению физических, механических и эксплуатационных характеристик.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: Кнорус, 2023. – 752 с.
2. Коровин Н. В., Масленникова Г. Н. и др. Курс общей химии. – М.: Высш. шк., 1990. – 446 с.
3. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х частях. Часть 1. – М.: Мир, 1998. – 528 с.
4. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х частях. Часть 2. – М.: Мир, 1998. – 620 с.
5. Никольский А.Б., Суворов А.В. – СПб.: Химиздат, 2001. – 512 с.
6. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Том 1. – М.: Химия, 1973. – 676 с.
7. Алексеев А.И., Валов М.Ю., Юзвяк З. Физико-химические основы водных систем и правовые аспекты их использования: Учебное пособие. – СПб.: Химиздат, 2002. – 212 с.
8. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. 2-е изд., перераб. и доп. (Вопросы современной химии). – Л.: Химия, 1989. – 88 с.
9. Захарченко В.Н. Коллоидная химия: Учебник для медико-биологических вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.
10. Сычев С.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография: учебное пособие для вузов– Орел: ОрелГТУ, 2010 – 148 с.
11. Арзамасов Б. Н. Материаловедение: учебник для вузов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин [и др.]; общ. ред. Б. Н. Арзамасов, Г. Г. Мухин. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002.– 646 с.