

Тема 6. «Растворы»

План лекции:

1. Растворимость веществ и растворители.
2. Гидратная теория растворов.
3. Способы выражения концентрации растворов.

Прим: под запись всё, что отмечено фигурной скобкой и выделено серым цветом, остальное – по желанию.

1. Растворимость веществ и растворители

Растворимость вещества — способность вещества растворяться в определённом растворителе (вода, спирт, бензол, хлороформ, гексан, масло). Её можно количественно охарактеризовать **коэффициентом растворимости** — массой вещества, которая способна раствориться в 100 или в 1000 граммах растворителя с образованием **насыщенного раствора**. **Растворитель** – среда, в которой равномерно распределены частицы (молекулы или ионы) растворённого вещества.

Растворимость вещества в том или ином растворителе определяется его химической природой и природой растворителя. Предсказать, как будет вести себя в растворителе то или иное вещество достаточно сложно; как правило, мы можем дать лишь ориентировочный прогноз, основанный на принципе «подобное *растворяется в подобном*», который был открыт несколько тысячелетий назад. Это эмпирический принцип, который позволяет предсказать, что кислородсодержащие вещества и бинарные соли, скорее всего, будут растворяться в воде, а органические вещества, скорее всего, будут растворимы в органических растворителях и т.п.

Способность веществ растворяться упрощенно характеризуют так: хорошо растворимо, плохо растворимо, умеренно растворимо, нерастворимо. Что при этом подразумевается? Это разъясняют понятия ненасыщенных и насыщенных растворов.

Насыщенный раствор – такой раствор, в котором растворённое вещество *при данных условиях* достигло максимально возможной концентрации. Если взять кристаллическое вещество, растворимое в воде (например, поваренную соль), и медленно добавлять его в раствор с перемешиванием, то некоторое время мы будем наблюдать растворение кристаллов в воде. После какой-то порции мы обнаружим, что соль перестала растворяться, а её кристаллы выпадают на дно сосуда, как бы интенсивно мы не перемешивали раствор. Вот эта **точка, после которой растворение вещества прекращается, и называется точкой насыщения**. Однако если мы нагреем раствор и продолжим перемешивать, вскоре обнаружим, что осадок поваренной соли исчез. По этой причине растворимость вещества всегда указывают для определённой температуры. Так, например, растворимость хлорида калия довольно быстро увеличивается при повышении температуры, в то время как растворимость хлорида натрия остается почти постоянной. Растворимость сульфата натрия до 34 °С увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры начинает уменьшаться; растворимость некоторых веществ линейно снижается при повышении температуры (о причинах явления речь пойдёт далее). Кроме температуры, на растворимость оказывают влияние и другие факторы.

Если насыщенный раствор аккуратно охладить, не оказывая на него механического воздействия, можно получить **пересыщенный раствор** для данных условий. Это

нестабильная система, в которой при любом механическом воздействии образуется осадок: при перемешивании, встряхивании, взбалтывании, внесении кристалликов соли.

Факторы, влияющие на растворимость веществ:

1. Температура раствора;
2. Тип растворителя;
3. Интенсивность диффузии, определяемая температурой и скоростью механического перемешивания;
4. Давление – для газообразных веществ;
5. Присутствие других растворимых веществ, не имеющих общих ионов с веществом в осадке; часто при добавлении таких растворимых веществ растворимость осадка увеличивается;
6. Присутствие кислот, щелочей, комплексообразователей.

О том, как действуют на растворимость химические вещества в многокомпонентных растворах, речь пойдёт в следующей лекции.

Классификация растворов:

1. По агрегатному состоянию выделяют растворы: жидкие, твердые (сплавы);
2. По количеству растворенного вещества растворы делят на: ненасыщенные, насыщенные, пересыщенные;
3. По типу образуемых сольватов: ионные, молекулярные, молекулярно-ионные (в растворах присутствуют одновременно ионные и молекулярные сольваты, например, растворы слабодиссоциирующих веществ).

2. Гидратная теория растворов

Попытки объяснения явления растворимости веществ, причин её зависимости от температуры, тепловых эффектов растворения предпринимались исследователями неоднократно. К концу 19 века были накоплены следующие наблюдения о свойствах растворов. Во-первых, было обнаружено, что водные растворы неорганических и некоторых органических веществ проводят ток, причём плотность тока в них неодинакова при приложении одинакового напряжения и растворении одинаковой массы. Известно было и то, что электропроводность растворов увеличивается пропорционально увеличению концентрации растворённого вещества, но лишь до определённого предела (рисунок 1).

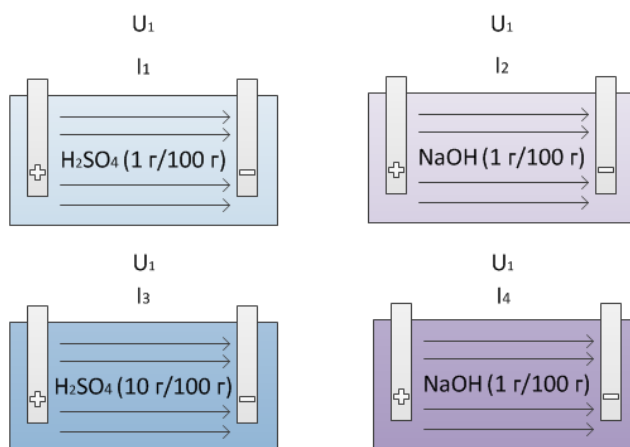


Рисунок 1. Электропроводность растворов: U_1 – напряжение между катодом и анодом, I_1, I_2, I_3, I_4 – сила тока, причём $I_1 < I_3, I_2 < I_4$

Во-вторых, было обнаружено, что температуры кипения и кристаллизации растворов повышаются и снижаются прямо пропорционально увеличению концентрации растворённого вещества, то есть при увеличении числа частиц. На этом наблюдении можно было строить прогнозы, как вещество будет понижать температуру замерзания. И такие вещества, как сахароза, действительно, снижали температуру замерзания согласно прогнозам. Но когда проводили опыты с растворимыми неорганическими веществами типа хлорида натрия, температура замерзания раствора два раза превышала ожидаемое, а при растворении хлорида бария — втрое. То есть в растворе фактическое число частиц превышало предполагаемое.

На основании этих наблюдений Август Аррениус высказал предположение, что некоторые вещества распадаются в растворе не на молекулы, а на заряженные частицы — ионы, способные двигаться от катода к аноду под действием приложенного электрического поля, то есть проводить электрический ток. Далее он развил это предположение в *теорию электролитической диссоциации*, которой посвящена тема следующей лекции. Эта теория объяснила описанные выше электрохимические явления.

Однако этим накопленные данные о растворах к концу 18 века не заканчивались. Наблюдения за растворением различных веществ показали, что температура раствора при этом меняется: некоторые вещества, как серная кислота и гидроксид натрия, вызывали нагревание при растворении и разбавлении, другие, как сахара, тиосульфат натрия и нитрит аммония, вызывали охлаждение раствора вплоть до появления кристалликов льда на стенках сосуда. Такими же тепловыми эффектами сопровождались и химические реакции между газами, жидкими и твёрдыми веществами.

Было обнаружено и явление контракции — уменьшение общего объёма раствора по сравнению с объёмами чистых веществ. Это хорошо видно на примере этанола и воды: если смешать по 50 мл этих жидкостей, суммарный объём полученного раствора составит всего 97 мл, а не 100 мл, как следовало бы ожидать. Кроме того, было выявлено и изменение цвета раствора при добавлении к нему растворённого вещества. Например, кристаллический йод имеет фиолетовый цвет, тогда как при растворении в спирте он даёт раствор темно-коричневого цвета.

И наконец, эксперименты с кристаллизацией веществ показали, что некоторые соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов, масса которых больше, чем масса добавленной соли. Говоря простым языком, к 80 граммам воды можно добавить 20 грамм соли, растворить их, а затем охладить или медленно упарить до сухой массы кристаллов; при взвешивании этих кристаллов можно обнаружить, что их масса стала более 20 грамм за счёт перехода воды в состав вещества. Всё это позволило Д. И. Менделееву сделать вывод, что, помимо распада частиц в растворах, в них также происходят химические взаимодействия между растворимым веществом и растворителем. Этих взаимодействий теория Аррениуса не учитывала.

Так возникла **химическая или гидратная теория Менделеева**. Согласно этой теории, растворение вещества сопровождается не только его распадом на заряженные ионы или незаряженные молекулы (у сахаров, например), но и образованием химических связей между этими частицами и молекулами растворителя. По ней продукты взаимодействия растворенного вещества с растворителем называются **сольватами**, а в случае, когда растворителем является вода, — **гидратами**; процессы образования этих

комплексов называются соответственно **сольватацией** или **гидратацией**. Строение гидрата представлено на рисунке 2.

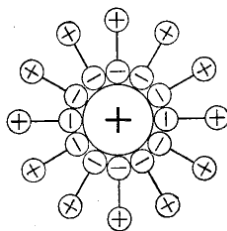


Рисунок 2. Гидратированный катион

Многочисленные эксперименты с неводными растворами (растворы в жидком аммиаке, сероводороде, фосгене) показали аналогичные зависимости между концентрацией и изменением температур замерзания и кипения. Это позволило впоследствии распространить гидратную теорию Менделеева на неводные растворы, и таким образом её автор *Гарри Джонс* ввёл понятия *сольватов* и *процесса сольватации*.

Дальнейшее развитие химической теории растворения привело к возникновению ещё нескольких тезисов:

1. Растворение происходит под влиянием притяжения молекул или ионов кристалла полярными молекулами растворителя;

2. Растворение сопровождается разрывом связей между частицами растворённого вещества и образованием связей «вещество–растворитель»;

3. Тепловые процессы растворения – нагревание или охлаждение – обусловлены энергией, которая высвобождается в процессе разрыва связей в веществе или поглощается в процессе образования связей «вещество–растворитель» соответственно;

4. Для того чтобы растворение могло происходить, силы сцепления между молекулами растворителя и молекулами растворённого вещества должны быть больше сил взаимного притяжения молекул растворяемого вещества;

5. Сольваты стабилизированы **диполь-дипольным взаимодействием**, то есть взаимодействием между отрицательно и положительно заряженными частями молекул растворителя и растворённого вещества;

6. Сольваты или гидраты не являются соединениями постоянного состава; их состав меняется в зависимости от концентрации раствора и от температуры.

7. С повышением температуры раствора число молекул воды, гидратирующих ион, уменьшается и гидратированный ион становится менее сложным;

8. Полярные вещества растворяются в полярных растворителях, неполярные – в неполярных;

9. Чем больше полярность вещества, тем лучше оно растворяется в воде.

Рассмотрим подробнее процесс растворения соединений в воде на примере хлорида натрия. Как уже было сказано в предыдущих лекциях, неорганические вещества, в зависимости от своей структуры, характеризуются полярностью. Полярность веществ с ионной и ковалентной связью обусловлена разными свойствами атомов в их составе: у них разный размер, разная пространственная конфигурация, по-разному заполнены внешние электронные уровни, определяющие способность отдавать или присоединять электроны (их электроотрицательность). В результате этого электронная плотность молекул хлорида натрия значительно смещена к атому хлора, поэтому он имеет частично

отрицательный заряд, а натрий – частично положительный, поэтому он и называется полярным соединением. Полярна и вода. У неполярных соединений, например, у бензола, образованного атомами углерода и водорода, электронная плотность распределена по молекуле равномерно, вследствие чего частичного заряда на атомах нет.

Сами же молекулы твёрдого хлорида натрия находятся в узлах кристаллической решётки, где их удерживают электростатические взаимодействия между соседними ионами. Когда молекулы воды сближаются с поверхностью кристаллической решётки, между ними и ионами поваренной соли начинается электростатическое взаимодействие: дипольные молекулы воды ориентируются вблизи ионов кристаллической решётки атомами водорода к хлорид-ионам, отрицательными атомами кислорода – к катионам натрия. Силы этих взаимодействий оказываются выше, чем силы, удерживающие кристаллическую решётку, поэтому молекулы воды «вырывают» ионы в раствор, разрушая тем самым кристалл (рисунок 3).

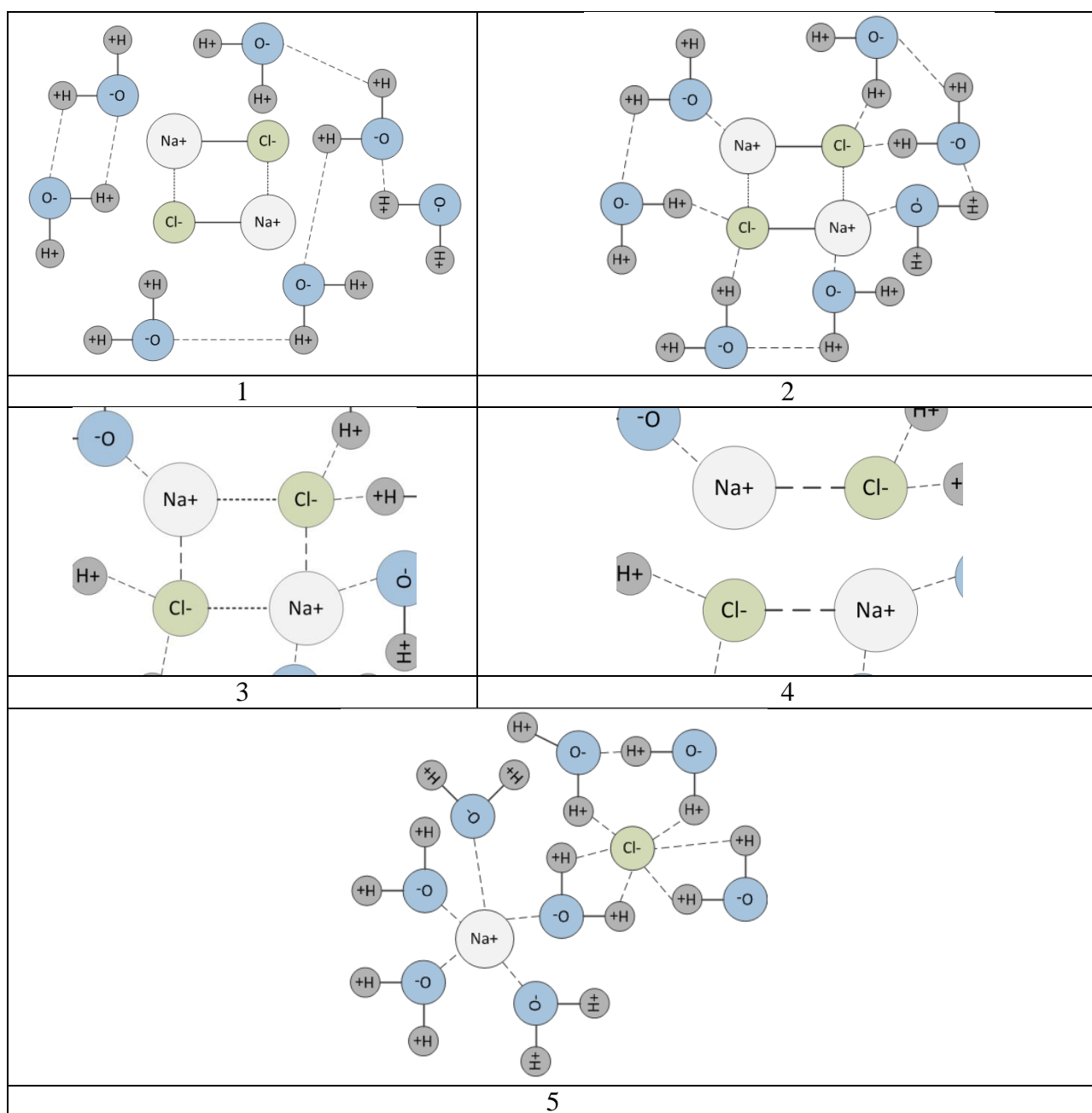


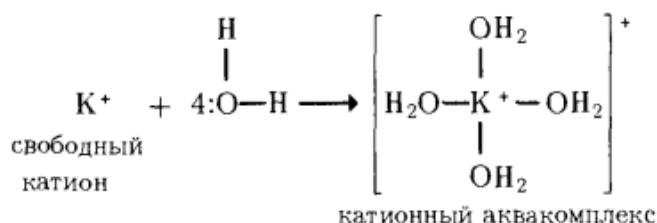
Рисунок 3. Процесс растворения хлорида натрия

Если рассматривать, например, нерастворимый при обычных условиях сульфид стронция, то он не переходит в раствор потому, что его ионная связь сильнее диполь-дипольных взаимодействий с водой.

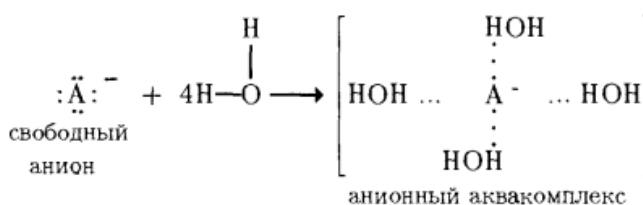
По существу этот процесс присоединения дипольных молекул является реакцией комплексообразования. Например, растворение хлорида лития в воде можно описать с помощью следующего уравнения:



Процесс гидратации катионов можно описать схемой:



Процесс гидратации анионов сопровождается образованием водородных связей:



Как уже было сказано выше, состав образующихся сольватов зависит от концентрации и температуры. Экспериментальные наблюдения показали, что количество молекул, окружающих вещество в сольватном комплексе, понижается при повышении концентрации растворимого вещества. Это связано с тем, что при добавлении новых порций растворителя молекулы воды «оттягиваются» на новые ионы и молекулы, форма сольватов в целом упрощается, размер уменьшается. Такое уменьшение и упрощение гидратов наблюдается и при нагревании раствора. Это обусловлено интенсификацией теплового движения молекул воды в растворе, которое сопровождается разрывом водородных и диполь-дипольных связей. При этом высвобождается большее число молекул воды, способных связать новые порции растворённого вещества, и растворимость соединений повышается.

Зачастую комплексные соединения стабильны лишь в небольшом температурном диапазоне и начинают разрушаться при низких и высоких температурах. Это касается и сольватных комплексов. Когда происходит разрушение такого комплекса воды с растворимым веществом, его растворимость резко уменьшается, и в системе может образоваться осадок. Так, например, при нагревании растворов некоторых веществ их растворимость плавно или резко снижается по достижении определённой температуры, поскольку диполь-дипольная связь между ним и растворителем разрушается, и гидратная оболочка более не препятствует возникновению связей между молекулами и ионами растворённого вещества.

Теория сольватации позволяет успешно объяснить и **коллигативные свойства растворов**: повышение температуры кипения растворов и понижение температуры замерзания растворов в сравнении с чистыми растворителями. Повышение концентрации растворённого вещества приводит к тому, что в состав сольватов переходит большее количество воды. Эти связи между водой и растворённым веществом несколько прочнее,

чем водородные связи между молекулами воды, поэтому и подвижность связанных молекул воды гораздо меньше, чем у свободных. Соответственно, для разрыва этой связи в результате усиления теплового движения молекул необходимо больше энергии.

Процесс кристаллизации растворителя сопровождается замедлением теплового движения этих молекул и возникновением прочных связей между ними, которому препятствуют ионы и молекулы растворителя, поэтому для образования упорядоченной кристаллической решётки необходимо отвести от раствора больше энергии.

Сольватная теория дала возможность объяснить, почему электропроводность растворов литиевых солей меньше, чем натриевых и калиевых, несмотря на то, что литиевый ион гораздо меньше по размеру и легче, чем натриевый и калиевый. Причина в том, что ион лития гораздо больше гидратирован, чем ионы натрия и калия, поэтому движущаяся масса иона лития в действительности гораздо больше, чем у названных ионов.

Таким образом, благодаря явлению сольватации растворы по сравнению с чистыми растворителями обладают отличными **свойствами**:

1. Электропроводность;
2. Теплопроводность;
3. Цвет;
4. Объём;
5. Температура кипения;
6. Температура замерзания;
7. Вязкость;
8. Осмотическое давление.

3. Способы выражения концентрации растворов.

Существует несколько способов выражения содержания растворённого вещества в воде.

1. **Массовая доля**, выражаемая как отношения массы вещества к общей массе раствора:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m}$$

Нередко эта величина приводится к процентному отношению путём умножения дроби на 100%.

2. **Молярная концентрация** – отношение числа молей растворённого вещества к объёму раствора. Соответственно, молярную концентрацию выражают в моль/дм³ или моль/л (моль растворённого вещества в литре раствора), и часто обозначают как М:

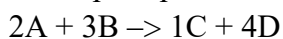
$$C_M = \frac{n_{B-ва}}{V_{p-ра}}$$

3. **Моляльность** – количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя:

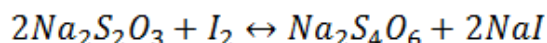
$$b = \frac{n_{B-ва}}{m_{p-ра}}$$

4. **Нормальность или молярная концентрация эквивалента**.

Этот способ выражения концентрации раствора учитывает стехиометрические соотношения в реакции. Рассмотрим его на примере:

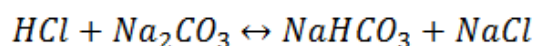


Здесь 2 условных частицы вещества А реагируют с 3 условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна 3/2 частицам вещества В. Отношение b/a называют фактором эквивалентности вещества В и обозначают $f_{\text{ЭКВ}}(В)$. Например, в реакции

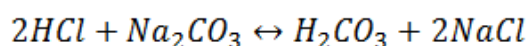


$f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = 1/2$, а эквивалентом является условная частица $1/2\text{I}$.

В кислотно-основных реакциях эквивалент – условная частица, которая в данной реакции соединяется, замещает, высвобождает один ион водорода или каким-то другим образом равноценна одному иону водорода. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент – условная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает один электрон (или каким-то другим образом равноценна одному электрону). Для других веществ фактор эквивалентности приведён в приложении к лекции. Таким образом, эквивалент одного и того же вещества может быть разным в зависимости от реакции. Например, в реакции:



эквивалент карбоната натрия – условная частица Na_2CO_3 ($f_{\text{ЭКВ}} = 1$). Тогда как в реакции



$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, а эквивалентом является условная частица $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Вещества реагируют между собой эквивалентами — этот закон кратных отношений Дальтона в аналитической химии служит основой всех количественных расчетов, особенно в титриметрических методах анализа.

Нормальная концентрация вычисляется следующим образом:

$$C_{\text{Н}} = \frac{n_{\text{ЭК-та}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Но гораздо удобнее пользоваться формулой, связывающей нормальную и молярную концентрацию:

$$C_{\text{Н}} = \frac{C_{\text{М}}}{f_{\text{ЭКВ}}} = C_{\text{М}} \times z$$

где z – число эквивалентности, равно количеству условных частиц из реактива, участвующих в реакции:

$$f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{z}$$

5. Молярная доля – отношение количества молей данного компонента к общему количеству молей всех компонентов. Молярную долю выражают в долях единицы.

$$x_{\text{В}} = \frac{n_{\text{В}}}{\sum n_{\text{В}}}$$

6. Массовая концентрация (титр) – отношение массы растворённого вещества к объёму раствора, г/см^3 :

$$T = \frac{m_{\text{В}}}{V}$$

Приложения

Частица	Фактор эквивалентности	Примеры
Элемент	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{B(\text{Э})}$ где $B(\text{Э})$ – валентность элемента	$f_{\text{Э}}(\text{Cr})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1/3;$ $f_{\text{Э}}(\text{Cr})_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = 1/6$
Простое вещество	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}$ где $n(\text{Э})$ – число атомов элемента (индекс в химической формуле)	$f_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 1/(2 \times 1) = 1/2;$ $f_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 1/(2 \times 2) = 1/4;$ $f_{\text{Э}}(\text{Cl}_2) = 1/(2 \times 1) = 1/2;$ $f_{\text{Э}}(\text{O}_3) = 1/(3 \times 2) = 1/6$
Оксид	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}$ где $n(\text{Э})$ – число атомов элемента (индекс в химической формуле оксида)	$f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \times 3) = 1/6;$ $f_{\text{Э}}(\text{CrO}) = 1/(1 \times 2) = 1/2;$ $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}) = 1/(2 \times 1) = 1/2;$ $f_{\text{Э}}(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \times 5) = 1/10$
Кислота	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{H}^+)}$, где $n(\text{H}^+)$ – число отданных в ходе реакции ионов водорода (основность кислоты)	$f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/1 = 1$ (основность равна 1) или $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ (основность равна 2)
Основание	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{OH}^-)}$, где $n(\text{OH}^-)$ – число отданных в ходе реакции гидроксид-ионов (кислотность основания)	$f_{\text{Э}}(\text{CuOH}) = 1/1 = 1$ (кислотность равна 1) или $f_{\text{Э}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/2$ (кислотность равна 2)
Соль	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})} = \frac{1}{n(\text{A}) \cdot B(\text{A})}$, где $n(\text{Me})$ – число атомов металла (индекс в химической формуле соли), $B(\text{Me})$ – валентность металла; $n(\text{A})$ – число кислотных остатков, $B(\text{A})$ – валентность кислотного остатка	$f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \times 3) = 1/6$ (расчет по металлу) или $f_{\text{Э}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(3 \times 2) = 1/6$ (расчет по кислотному остатку)
Частица в ОВР	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{n_{\text{э}}}$, где $n_{\text{э}}$ – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления	$\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{\text{e}} = \text{Fe}^0$ $f_{\text{Э}}(\text{Fe}^{2+}) = 1/2;$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 \bar{\text{e}}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 \bar{\text{e}} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{Э}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$
Ион	$f_{\text{Э}} = \frac{1}{ z }$, где z – заряд иона	$f_{\text{Э}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2$