

IV. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Растворы имеют большое значение в природе, а также в жизни и практической деятельности человека. Все природные воды являются растворами. Растения усваивают вещества в виде растворов. Важнейшие химические производства (получение многих металлов, серной и азотной кислот и др.) связаны с использованием растворов.

Очень велика роль растворов в жизнедеятельности живых организмов. И для медицины важнее всего жидкие растворы (особенно водные и спиртовые). По современным представлениям жизнь возникла в океане, который представляет собой раствор многих веществ. Покинув океан и перейдя на сушу, животный мир сохранил в своих организмах водные растворы, содержащие различные органические и неорганические вещества. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости – кровь, слюна, желудочный сок, моча, спинно-мозговая жидкость и др. Процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Процессы обмена веществ и все основные биохимические процессы протекают в растворах. Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов (мочевины, углекислого газа и т.д.). Лекарственные вещества оказывают свое воздействие лишь в растворенном состоянии или должны перейти в организме в растворенное состояние.

Изучение свойств растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать при использовании растворов.

Раствор – это гомогенная однофазная система переменного состава, состоящая из двух или более веществ, называемых компонентами раствора, причем соотношение компонентов раствора может изменяться в определенном интервале. Так, водный раствор сахара содержит два компонента: сахар и вода.

Такое определение соответствует понятию истинного раствора. В истинном растворе каждый из компонентов распределен в массе другого компонента в виде молекул (сахар в воде), ионов (NaCl в воде) или атомов (гелий в воде).

Растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразные растворы или смеси газов (например, воздух), жидкие растворы (водные растворы солей, биологические жидкости) и твердые растворы (сплав серебра и золота). Для биологии, физиологии, медицины, фармацевтического анализа наибольшее значение имеют жидкие растворы.

Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, то есть среды, в которой растворенные вещества равномерно распределены в виде молекул, атомов или ионов. Обычно растворителем считается тот компонент раствора, который до растворения находится в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор, то есть тот компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. Например, в водном растворе сахара (твердое вещество) растворителем является жидкая вода, так как полученный раствор является жидкостью. Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, жидкие метанол и этанол или газообразные азот и кислород), то растворителем считается тот компонент, количество которого в растворе больше. В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов растворенным веществом считается электролит (например, 80%-ный раствор азотной кислоты в воде).

Среди многих растворителей уникальное место занимает вода – это универсальный и важнейший растворитель, который растворяет многие вещества. Однако не все вещества хорошо растворяются в воде. Очень плохо в ней растворяются некоторые соли (серебро-хлорид, барий-сульфат и др.), кислоты (кремневая и др.), гидроксиды (алюминия, железа, хрома и др.), оксиды многих d-элементов и другие вещества. Растворяющая способность воды определяется особенностями строения её молекулы и физико-химическими свойствами. Прежде всего вода хорошо растворяет многие ионные и полярные соединения. Такое свойство воды связано в значительной мере с её высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 80$ при 20°C), которая показывает, что силы притяжения между ионами уменьшаются примерно в восемьдесят раз (по сравнению с вакуумом) при растворении ионных соединений в воде. В результате многие ионные и полярные соединения диссоциируют и отличаются высокой растворимостью в воде.

Молекула воды – это диполь и она очень полярна. Кроме того, молекулы воды способны образовывать водородные связи друг с другом и с другими веществами (кислотами, спиртами и др.). Вода обладает такими аномальными свойствами, как высокие температуры плавления и кипения, высокое поверхностное натяжение, низкая вязкость, более высокая плотность в жидком состоянии, высокая теплоемкость и др. Вода является самым распространенным растворителем на нашей планете. У животных и растительных организмов содержание воды составляет обычно более 50%, а в ряде случаев содержание воды достигает 90-95%. Тело среднего человека массой 70 кг содержит примерно 40 кг воды.

Есть также неводные растворители и растворы. Например, в качестве растворителя часто применяется этанол ($\epsilon = 25,0$ при 20°C) и такие неполярные растворители как бензол ($\epsilon = 2,3$) и четыреххлористый углерод CCl_4 ($\epsilon = 2,2$ при 20°C).

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ И СПОСОБЫ ЕЁ ВЫРАЖЕНИЯ

Важной характеристикой раствора является его состав, который выражается как с помощью безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные единицы – концентрации вещества – величины, измеряемой количеством этого вещества, содержащегося в определенной массе или объеме раствора или растворителя. Наиболее употребительны следующие способы выражения содержания растворенного вещества в растворе: массовая доля, объемная доля, молярная и моляльная концентрации, молярная концентрация эквивалента, молярная доля и титр.

Массовая доля вещества в растворе $W(X)$ есть отношение массы растворенного вещества $m(X)$ к массе раствора $m(p-p)$:

$$W(X) = \frac{m(X)}{m(p-p)}, \text{ или } W(X) = \frac{m(X)}{m(p-p)} \cdot 100\% \quad (4.1.).$$

Массовую долю компонента X выражают в долях единицы, в процентах (%), промилле (тысячная часть процента). Массы раствора и данного компонента раствора измеряют в килограммах или граммах.

Из приведенных формул (4.1.) вытекает, что массовая доля вещества, выраженная в процентах, равна массе вещества в 100 г раствора.

Если раствор состоит из двух компонентов, то сумма массовых долей растворенного вещества и растворителя равна единице или 100%.

Пример 1. Рассчитайте массу KOH в 50 г водного раствора, в котором $W(H_2O)$ равна 90%.

Решение.

$W(KOH) = 100\% - 90\% = 10\%$. Отсюда $m(KOH) = 50 \text{ г} \cdot 0,1 = 5 \text{ г}$.

Объемная доля вещества в растворе $\varphi(X)$ есть отношение объема данного вещества $V(X)$ к общему объему раствора $V(p-p)$.

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(p-p)}, \text{ или } \varphi(X) = \frac{V(X)}{V(p-p)} \cdot 100\% \quad (4.2.).$$

Объемную долю компонента X выражают в долях единицы или в процентах (%). Из приведенных формул (4.2.) вытекает, что объемная доля вещества, выраженная в процентах, равна объему вещества в 100 единицах объема раствора.

Молярная концентрация вещества $c(X)$ равна отношению количества растворенного вещества $n(X)$, содержащегося в растворе, к объему этого раствора $V(p-p)$:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(p-p)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p-p)}, \quad (4.3.)$$

где $m(X)$ – масса растворенного вещества X , г (кг),

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль или кг/моль,

$V(p-p)$ – объем раствора, л или м^3 .

Молярную концентрацию $c(X)$ выражают в моль/ м^3 , моль/л, моль/ дм^3 или моль/ см^3 . Чаще применяется в химии единица молярной концентрации — моль/л. Для обозначения молярной концентрации вещества иногда после численного обозначения пишут букву М. Так, 2М HNO_3 означает раствор, в каждом литре (дм^3) которого содержится 2 моль азотной кислоты, то есть $c(\text{HNO}_3) = 2$ моль/л.

Молярную концентрацию растворенного вещества удобно использовать для определения количества вещества, содержащегося в данном объеме раствора. При одинаковой молярной концентрации равные объемы растворов различных веществ содержат одинаковое количество веществ (моль).

Пример 2. Рассчитайте количество и массу KOH , содержащегося в 400 мл 0,5 М раствора.

Решение.

$$n(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{р-р}) = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,2 \text{ моль};$$

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 11,2 \text{ г}.$$

Моляльная концентрация вещества $v(X)$ равна отношению количества растворенного вещества $n(X)$ к массе растворителя $m(\text{р-ль})$:

$$v(X) = \frac{n(X)}{m(\text{р-ль})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(\text{р-ль})} \quad (4.4.).$$

Моляльную концентрацию $v(X)$ выражают в единицах моль/кг. Для водного раствора соляной кислоты форма записи: $v(\text{HCl}) = 0,2$ моль/кг, то есть в этом растворе на каждый килограмм растворителя (воды) приходится 0,2 моль HCl . Моляльная концентрация вещества в растворе в отличие от молярной концентрации не изменяется при изменении температуры.

В химии кроме молярной концентрации вещества в различных расчетах широко используют также такой способ выражения концентрации как молярная концентрация эквивалента вещества.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону. Например, эквивалентом будут являться 1 атом натрия, половина атома двухвалентного кальция, третья часть атома трехвалентного алюминия, одна молекула одноосновной кислоты HNO_3 , половина молекулы двухосновной H_2SO_4 .

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(X)$ — это число, показывающее, какая часть реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

$$f_{\text{экв}}(X) = \frac{1}{Z},$$

где Z – основность кислоты или кислотность основания данной кислотно-основной реакции, а также число электронов, присоединяемых или теряемых частицей (окислителем или соответственно восстановителем) в данной окислительно-восстановительной реакции.

Например, $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, $f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1$, $f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$, $f_{\text{экв}}(\text{Al}) = \frac{1}{3}$,
 $f_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}$, $f_{\text{экв}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6}$, $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$
 (согласно полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$).

Молярная масса эквивалента вещества (масса одного моля эквивалента вещества) равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества: $M(\frac{1}{Z}\text{X}) = f_{\text{экв}} \cdot M(\text{X}) = \frac{1}{Z} \cdot M(\text{X})$. Единицы измерения молярной массы эквивалента: $M(\frac{1}{Z})$ – г/моль или кг/моль.

Например, молярная масса эквивалента серной кислоты

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалента окислителя KMnO_4 в кислой среде, согласно полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, будет равна $M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = f_{\text{экв}} \cdot M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 \text{ г/моль} = 31,6 \text{ г/моль}$.

Количество вещества эквивалента $n(\frac{1}{Z}\text{X})$ – это количество вещества, в котором структурными элементами являются эквиваленты:

$$n(\frac{1}{Z}\text{X}) = \frac{1}{Z} \cdot n(\text{X}),$$

где $n(\text{X})$ – количество вещества, моль.

Молярная концентрация эквивалента вещества $c(\frac{1}{Z}\text{X})$ равна отношению количества растворенного вещества эквивалента $n(\frac{1}{Z}\text{X})$, содержащегося в растворе, к объему этого раствора $V(\text{р-р})$:

$$C(\frac{1}{Z}\text{X}) = \frac{n(\frac{1}{Z}\text{X})}{V(\text{р-р})} = \frac{m(\text{X})}{M(\frac{1}{Z}\text{X}) \cdot V(\text{р-р})}, \quad (4.5.)$$

где $n(\frac{1}{Z}\text{X})$ – количество вещества эквивалента, моль;

$m(\text{X})$ – масса растворенного вещества, г или кг;

$M(\frac{1}{Z}X)$ – молярная масса эквивалента вещества, $\frac{г}{моль}$ или $\frac{кг}{моль}$.

Молярную концентрацию эквивалента $c(\frac{1}{Z}X)$ выражают в $\frac{моль}{м^3}$, $\frac{моль}{л}$, $\frac{моль}{дм^3}$. Чаще применяется в химии единица молярной концентрации эквивалента – моль/л. Для обозначения $c(\frac{1}{Z}X)$ иногда после численного значения пишут букву н. Например, 2 н. H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 моль эквивалента серной кислоты, то есть $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 2$ моль/л или $2 \frac{моль}{дм^3}$.

При одинаковой молярной концентрации эквивалента равные объемы растворов различных веществ содержат одинаковое количество эквивалентов $n(\frac{1}{Z}X)$ этих веществ. Если молярные концентрации эквивалента двух растворов известны, то легко рассчитать, в каких объемных отношениях эти растворы должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества в этих растворах прореагировали полностью. Учитывая, что вещества реагируют в эквивалентных количествах, то есть $n_1(\frac{1}{Z}X_1) = n_2(\frac{1}{Z}X_2)$, можно получить уравнение:

$$c_1(\frac{1}{Z}X_1) \cdot V_1 = c_2(\frac{1}{Z}X_2) \cdot V_2 \quad \text{или} \quad V_1:V_2 = c_2(\frac{1}{Z}X_2) : c_1(\frac{1}{Z}X_1) \quad (4.6.)$$

Таким образом, объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалента. На основании этой зависимости можно вычислять объемы растворов, требуемые для проведения химической реакции. Кроме того, по объемам затраченных на реакцию растворов реагирующих веществ можно находить их молярные концентрации эквивалента.

Пример 3. Для полной нейтрализации 200 мл раствора серной кислоты потребовалось прибавить к этому раствору 50 мл 0,4 н. раствора NaOH. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента серной кислоты в исходном растворе.

Решение.

$$c(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V(p-p H_2SO_4) = c(NaOH) \cdot V(p-p NaOH), \text{ откуда}$$

$$c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{0,4 \text{ моль / л} \cdot 0,05 \text{ л}}{0,20 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль / л}.$$

Молярная доля вещества есть величина, равная отношению количества этого вещества к сумме количеств всех компонентов в растворе:

$$x(X) = \frac{n(X)}{\sum n(p-p)}, \quad (4.7)$$

где $x(X)$ – молярная доля вещества X в растворе;
 $n(X)$ – количество вещества X, моль;
 $\sum n(p-p)$ – суммарное количество всех компонентов раствора, моль.

Если раствор состоит из двух компонентов – A и B, то

$$x(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}, \quad x(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)}, \quad (4.8)$$

где A – растворенное вещество, а B – растворитель.

Молярная доля выражается в долях единицы или в процентах. Очевидно, что $x(A) + x(B) = 1$.

Пример 4. Рассчитайте молярную долю NaOH в 10%-ным водном растворе.

Решение.

100 г раствора содержит 10 г NaOH и 90 г воды.

Отсюда $n(\text{NaOH}) = 10\text{ г} : 40\text{ г/моль} = 0,25\text{ моль}$;

$n(\text{H}_2\text{O}) = 90\text{ г} : 18\text{ г/моль} = 5\text{ моль}$.

$$x(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,25\text{ моль}}{0,25\text{ моль} + 5\text{ моль}} = 0,047, \text{ или } 4,7\%.$$

Содержание вещества в растворе иногда указывают такое в виде титра раствора.

Титр раствора – это есть отношение массы растворенного вещества к объему раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(p-p)}, \quad (4.9.)$$

где $m(X)$ – масса вещества, г;
 $V(p-p)$ – объем раствора, мл.

Единица измерения титра раствора – г/см³, г/мл.

Таким образом, титр раствора показывает массу растворенного вещества (г) в 1 мл раствора. Так, $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2\text{ г/мл}$ означает раствор, в 1 мл которого содержится 0,2 г серной кислоты.

Титр раствора и молярная концентрация раствора связаны простым соотношением

$$T(X) = \frac{c(X) \cdot M(X)}{1000} \quad (4.10).$$

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ

Растворы по природе и свойствам очень разнообразны и природа процесса растворения очень сложна, поэтому трудно создать единую количественную теорию образования растворов. Основы современной теории растворов созданы в 19 веке, причем одновременно развивались две теории растворения: физическая и химическая. Основоположниками физической теории растворов являются С.Аррениус, Я.Вант-Гофф и В.Оствальд. Согласно этой теории процесс растворения рассматривают как чисто физическое равномерное распределение частиц растворенного вещества по всему объему растворителя, то есть простое перемешивание (диффузия) растворенного вещества и растворителя. При этом растворитель есть индифферентная среда и никакого взаимодействия между компонентами раствора не происходит. Доказательством процесса диффузии при растворении является равномерная окраска растворов, которая образуется при растворении окрашенных веществ (например, при растворении в воде оранжевого $K_2Cr_2O_7$).

Таким образом, физическая теория растворения приравнивала растворы к простым механическим смесям. Конечно, образование растворов всегда связано с диффузией растворенного вещества и растворителя. Благодаря диффузии частицы (молекулы, ионы) удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Однако лишь физическим процессом диффузии нельзя объяснить различную растворимость веществ в различных растворителях.

В противоположность физической теории химическая теория, созданная в 60-х годах 19 века Менделеевым Д.И. и развитая в работах Каблукова И.А., Курнакова Н.С. и др., отводит важную роль при растворении химическим процессам. По их мнению, при растворении происходит химическое взаимодействие частиц растворяемого вещества и растворителя, то есть при растворении растворитель и растворенное вещество вступают в химическую реакцию и образуют продукты реакции, называемые сольватами, а для водных растворов – гидратами. Это химическое взаимодействие Каблуков И.А. назвал сольватацией. Менделеев Д.И. доказал существование гидратов серной кислоты $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и этанола $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$.

Химическая теория рассматривала растворы как системы, образованные частицами растворителя, растворенного вещества и неустойчивых химических соединений, которые образуются за счет химического взаимодействия компонентов раствора.

Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются тепловые эффекты и изменение окраски, сопровождающие растворение. Например, при растворении

безводного белого медь(II)-сульфата образуется раствор голубого цвета за счет возникновения гидратированных аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

При растворении калий-гидроксида в воде теплота выделяется ($\Delta H^\circ_{\text{раств.}} = -55 \text{ кДж/моль}$), а при растворении натрий-хлорида теплота поглощается ($\Delta H^\circ_{\text{раств.}} = +3,8 \text{ кДж/моль}$).

Теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моль вещества в таком количестве растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменения теплового эффекта, называется теплотой растворения $\Delta H_{\text{раств.}}$.

Современная теория растворения, объединяя физическую и химическую теории, рассматривает процесс растворения как сложный **физико-химический процесс**, в котором играют роль как физические, так и химические взаимодействия, то есть при растворении имеет место и диффузия, и образование химических связей.

Процесс растворения вещества в растворителе состоит из следующих стадий:

а) разрушение структуры растворяемого вещества и растворителя.

Например, при растворении твердого NaCl в воде разрушаются связи между молекулами воды и разрушается кристаллическая решетка NaCl, что связано с затратой энергии, то есть это – эндотермическая стадия и $\Delta H_1 > 0$.

б) взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем, то есть сольватация. (Например, сольватация ионов Na^+ и Cl^- при растворении NaCl). При этом образуются связи между частицами растворяемого вещества и растворителем, что сопровождается выделением энергии (экзотермическая стадия) и $\Delta H_2 < 0$.

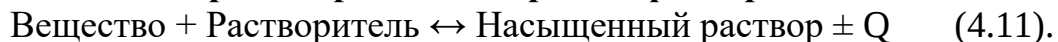
в) диффузия полученных продуктов взаимодействия (сольватов) в объем раствора ($\Delta H_3 \approx 0$).

Общий энергетический эффект растворения равен сумме ΔH_1 и ΔH_2 и в зависимости от соотношения этих величин может быть как положительным, так и отрицательным. При растворении газов и многих жидкостей в воде теплота обычно выделяется (например, при растворении этанола и H_2SO_4 в воде). При растворении в воде твердых веществ теплота может и выделяться (растворение KOH или NaOH в воде), и поглощаться (растворение KNO_3 или NH_4NO_3 в воде).

Таким образом, в соответствии с современными представлениями **растворение – это сложный физико-химический процесс, в котором наблюдаются как физические, так и химические взаимодействия.** Тепловые эффекты, изменение окраски, изменение объема системы и образование сольватов при растворении свидетельствуют об изменении химической природы компонентов раствора при его образовании.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ

Процесс растворения – обратимый процесс, положение равновесия которого определяется рядом факторов:



Так как растворение – это сложный физико-химический процесс, поэтому при растворении вещества происходит как изменение энтальпии ($\Delta H_{\text{раств}}$), так и изменение энтропии ($\Delta S_{\text{раств}}$), то есть на обратимый процесс растворения могут оказывать влияние как энтальпийный, так и энтропийный факторы.

При растворении изменение энтальпии $\Delta H_{\text{раств}}$ может быть как меньше нуля (растворение KOH или H_2SO_4 в воде), так и больше нуля (растворение KNO_3 в воде). Изменение энтропии $\Delta S_{\text{раств}}$ при растворении тоже может быть больше нуля (растворение твердого вещества в воде) или меньше нуля (растворение газа в воде).

Образование раствора из смешиваемых компонентов представляет собой самопроизвольный процесс, протекающий под влиянием двух внешних факторов (p и T). Направление изобарно-изотермического процесса растворения и возможность его самопроизвольного протекания определяется по изменению энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T \cdot \Delta S_{\text{раств}} \quad (4.12).$$

Процесс растворения идет самопроизвольно, то есть вещество самопроизвольно может растворяться в каком-либо растворителе, если в результате процесса растворения энергия Гиббса уменьшается и $\Delta G_{\text{раств}} < 0$. Величину $\Delta H_{\text{раств}}$ называют энтальпийным фактором растворения, а величину $T\Delta S$ называют энтропийным фактором растворения.

Численное значение $\Delta G_{\text{раств}}$ показывает, как глубоко пойдет процесс растворения: чем отрицательнее значение $\Delta G_{\text{раств}}$, тем образуется более устойчивый раствор.

Если при растворении достигнуто состояние, когда $\Delta G_{\text{раств}} = 0$, то наступает состояние равновесия и больше вещество растворяться не будет, то есть получился **насыщенный раствор**.

При растворении *твердых* и *жидких* веществ в воде энтропия обычно увеличивается, так как растворяемые вещества из более упорядоченного состояния переходят в менее упорядоченное состояние, поэтому энтропийный фактор всегда будет способствовать увеличению растворимости твердых и жидких веществ. При этом при увеличении температуры вклад энтропийного фактора на растворимость всё более возрастает, потому что произведение $T\Delta S$ увеличивается, а $\Delta G_{\text{раств}}$ в уравнении (4.12.) становится более отрицательным. При растворении твердых и жидких веществ в воде энтальпия системы может как увеличиваться (растворение KNO_3 в воде), так и уменьшаться (растворение KOH и H_2SO_4 в воде). Если при растворении твердого вещества в воде

$\Delta H_{\text{раств}} < 0$, то возможность самопроизвольного растворения ($\Delta G_{\text{раств}} < 0$) данного твердого вещества в воде определяется увеличением энтропии ($\Delta S_{\text{раств}} > 0$) и уменьшением энтальпии ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), то есть в этом случае самопроизвольному процессу растворения будет способствовать как энтальпийный фактор, так и энтропийный фактор растворения. Для твердых веществ, растворяющихся с поглощением теплоты, когда $\Delta H_{\text{раств}} > 0$, возможность самопроизвольного растворения определяется увеличением энтропии. Поэтому, несмотря на эндотермичность растворения большинства твердых кристаллических веществ, изменение энергии Гиббса системы при растворении отрицательно ($\Delta G_{\text{раств}} < 0$), и процесс растворения протекает самопроизвольно. В этом случае энтропийный фактор преобладает над энтальпийным фактором, то есть $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ и отсюда $\Delta G_{\text{раств}} < 0$.

При растворении **жидких** веществ в воде возможность самопроизвольного растворения ($\Delta G < 0$) определяется увеличением энтропии ($\Delta S_{\text{раств}} > 0$) и уменьшением энтальпии ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

При растворении **газообразных** веществ в воде или другой жидкости энтропия системы уменьшается ($\Delta S_{\text{раств}} < 0$), так как растворяемое газообразное вещество, занимающее до растворения большой объем, переходит из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное, то есть энтропийный фактор не благоприятствует (препятствует) процессу растворения газов в жидких растворителях. В этом случае уменьшение температуры благоприятствует растворению газов, так как абсолютное значение $T \cdot \Delta S$ будет меньше, а $\Delta G_{\text{раств}}$ будет более отрицательным.

Растворение газов в воде является, как правило, экзотермическим процессом, поэтому энтальпийный фактор растворения ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$) благоприятствует процессу растворения. Таким образом, возможность самопроизвольного растворения газов ($\Delta G_{\text{раств}} < 0$) определяется уменьшением энтальпии растворения. При этом $\Delta G_{\text{раств}}$ будет меньше нуля, когда $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, то есть когда по абсолютной величине ΔH будет больше, чем энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$. В этом случае температуру целесообразно уменьшать, то есть при охлаждении вероятность самопроизвольного растворения газообразного вещества в воде будет возрастать.

Таким образом, термодинамические характеристики ($\Delta H_{\text{раств}}$, $\Delta S_{\text{раств}}$, $\Delta G_{\text{раств}}$) позволяют прогнозировать самопроизвольное растворение различных веществ в различных растворителях.

РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Для характеристики способности вещества растворяться введено понятие растворимости.

Растворимостью вещества называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе до образования насыщенного раствора. Количественно растворимость вещества при данных условиях равна концентрации его насыщенного раствора. Растворимость может быть выражена в тех же единицах, что и концентрация насыщенного раствора. Например, она может быть выражена количеством растворенного вещества, содержащегося в 1 литре насыщенного раствора, моль/л. Часто растворимость выражается **коэффициентом растворимости** – это масса растворенного вещества (грамм), способного раствориться в 100 граммах растворителя (то есть до образования насыщенного раствора). Например, коэффициент растворимости NaCl в воде равен 36 г на 100 г воды (при 20°C). Для газов коэффициент растворимости выражается также числом объемов растворенного газа, способного раствориться в определенном объеме растворителя при данных температуре и давлении. Например, при 20°C и 101,3 кПа коэффициент растворимости кислорода в воде равен 0,0044 г в 100 г воды или 31 мл в 100 мл воды.

Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. По растворимости в воде все вещества делятся на хорошо растворимые вещества (KOH, сахар, этанол, NH₃), малорастворимые вещества (CaSO₄, бензол, O₂) и практически нерастворимые вещества (AgCl, BaSO₄, гексан, инертные газы).

Процесс растворения твердого вещества в жидком растворителе можно представить следующим образом. При внесении твердого вещества в жидкость растворимое вещество контактирует с растворителем и под действием растворителя с поверхности твердого вещества постепенно отрываются ионы (при растворении, например, NaCl в воде) или молекулы (при растворении, например, сахара в воде) и вследствие диффузии эти частицы равномерно распределяются по всему объему растворителя. Если растворитель соприкасается с большим количеством растворенного вещества, то растворение идет до насыщения, пока не достигается предельная концентрация вещества в насыщенном растворе при данных условиях. Это происходит при достижении равновесия ($\Delta G_{\text{раств}} = 0$), когда энтальпийный и энтропийный факторы сравниваются, то есть $\Delta H_{\text{раств}} = T \cdot \Delta S_{\text{раств}}$. Чтобы приготовить насыщенный раствор твердого вещества в воде, надо при данной температуре добавить в воду при перемешивании растворимое вещество до тех пор, пока не образуется осадок, то есть вещество перестанет растворяться. При образовании насыщенного раствора наступает динамическое равновесие между раствором и избытком растворяемого вещества, то есть сколько частиц растворяемого вещества в единицу времени будет переходить в раствор, столько их будет выделяться из раствора, то есть скорость прямого процесса растворения вещества станет равной скорости обратного процесса выделения вещества из раствора (уравнение 4.11).

Раствор, содержащий при данных условиях максимальное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным** раствором.

В **ненасыщенном** растворе содержание растворенного вещества меньше, чем в насыщенном. При добавлении растворяемого вещества к ненасыщенному раствору будет происходить растворение этого вещества до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор.

В **пересыщенном** растворе концентрация растворенного вещества больше, чем в насыщенном. Пересыщенный раствор получается при осторожном и медленном охлаждении горячих насыщенных растворов. Пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами. Если же в пересыщенный раствор поместить кристаллик растворяемого вещества (или потереть стеклянной палочкой о стенки сосуда), то избыток растворенного вещества выпадет в осадок и раствор станет насыщенным.

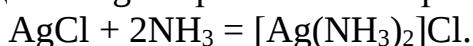
Растворимость вещества зависит от природы растворяемого вещества и природы растворителя, температуры, давления, присутствия в растворе других веществ.

ВЛИЯНИЕ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Растворимость вещества определяется его способностью образовывать однородную гомогенную систему с другим веществом, который выполняет роль растворителя. Способность к образованию гомогенной системы между двумя веществами определяется характером сил взаимодействия между частицами компонентов раствора А и В: растворитель – растворитель (А ... А), растворенное вещество – растворенное вещество (В ... В), растворитель – растворенное вещество (А ... В) (точки обозначают связь между частицами растворенного вещества и растворителя). Наибольшая взаимная растворимость, то есть способность образовывать гомогенную систему достигается, когда характер этих сил взаимодействия является подобным, то есть выполняется правило, установленное на основании опытных данных: «подобное лучше растворяется в себе подобном». Неполлярные и малополярные вещества хорошо растворяются в неполярных и малополярных растворителях и плохо растворяются в высокополярных растворителях. Так, малополярные вещества бензол и диэтиловый эфир неограниченно растворяются друг в друге, а в высокополярном растворителе (воде) бензол и диэтиловый эфир практически нерастворимы.

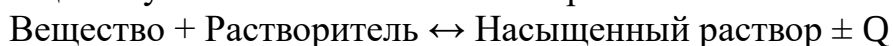
Вещества с ионным типом связи (NaCl , K_2SO_4) и состоящие из полярных молекул (HCl) лучше растворяются в полярных растворителях (вода).

Высокая растворимость некоторых веществ в данном растворителе обусловлена довольно часто не только тем, что их частицы по полярности близки к полярности молекул растворителя, но и тем, что образуют с растворителем водородные или донорно-акцепторные связи. Например, этанол и аммиак хорошо растворяются в воде не только потому, что их молекулы полярны, но и потому, что молекулы этанола и аммиака образуют водородные связи с молекулами воды. Вместо водородных связей между молекулами этанола или аммиака до их растворения в воде при растворении образуются прочные водородные связи между растворенным веществом и растворителем. Растворение кристаллов AgCl в водном растворе аммиака объясняется образованием донорно-акцепторной связи иона Ag^+ с молекулами NH_3 (в воде же AgCl практически нерастворим):



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Процесс растворения является обратимым процессом, заканчивающийся установлением истинного равновесия:



Влияние внешних условий (температуры, давления) на состояние равновесия процесса растворения можно качественно оценить, используя принцип Ле Шателье.

При растворении в воде твердых веществ теплота может и выделяться, и поглощаться. Если растворение вещества сопровождается выделением теплоты, то при нагревании растворимость этого вещества уменьшается. Это наблюдается при растворении в воде щелочей, некоторых солей магния, лития и алюминия. Если же твердое вещество растворяется с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению его растворимости.

Растворение большинства твердых веществ является эндотермическим процессом, поэтому их растворимость при нагревании возрастает.

При растворении газов в воде теплота обычно выделяется ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$). Поэтому согласно принципа Ле Шателье растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов из воды кипячением. При растворении инертных газов в некоторых органических растворителях теплота поглощается, поэтому при повышении температуры растворимость этих газов повышается.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Газ не растворяется в жидкости бесконечно. При растворении газа в жидкости при некоторой концентрации газа в растворе устанавливается равновесие:



При растворении газа в жидкости происходит уменьшение объема системы. Следовательно, повышение давления, согласно принципу Ле Шателье, должно приводить к смещению равновесия обратимого процесса растворения вправо, то есть к увеличению растворимости газа.

Влияние давления на растворимость газов в жидкости описывается **законом Генри** (1803 г):

|| Растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью.

Закон Генри может быть выражен уравнением:

$$C = K_r \cdot P, \quad (4.13)$$

где C – массовая концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л или число граммов газа в единице объема жидкости;

P – давление газа над раствором, Па;

K_r – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри, моль·л⁻¹·Па⁻¹.

Константа Генри зависит от природы газа, природы растворителя и температуры. Она характеризует растворяющую способность данного газа: чем больше K_r , тем данный газ лучше растворяется в данной жидкости. Физический смысл K_r : если $P = 1$ Па, то $K_r = C$, то есть K_r – это растворимость данного газа в данной жидкости при давлении, равным единице.

Закон Генри справедлив лишь для растворов газов малых концентраций, когда давление газа над жидкостью не очень велико и при этом отсутствует химическое взаимодействие между молекулами растворяемого газа и молекулами растворителя. Например, его можно применять для растворения кислорода и азота в воде и нельзя применять для растворения CO_2 и NH_3 в воде, которые вступают с водой в химическое взаимодействие, что резко повышает растворимость этих газов.

Закон Генри имеет важное следствие: объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его давления над жидкостью.

Закон Генри описывает растворимость индивидуального газа в чистом растворителе, например, кислорода в дистиллированной воде.

Закон Генри является частным случаем общего закона Дальтона, который описывает растворимость газовой смеси в чистом растворителе, например, смеси азота и кислорода в дистиллированной воде. В этом случае растворимость каждого компонента подчиняется **закону Дальтона**:

Растворимость каждого компонента газовой смеси в жидкости при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению этого компонента в газовой смеси над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и присутствия других компонентов.

Закон Дальтона может быть записан в следующей форме:

$$C(X_i) = K_i \cdot P_i, \quad (4.14)$$

где $C(X_i)$ – концентрация газообразного компонента X_i в полученном насыщенном растворе, моль/л или число граммов данного компонента в единице объема жидкости;

P_i – парциальное давление компонента X_i в газовой смеси, Па;

K_i – константа Генри для компонента X_i , характеризующая растворяющую способность данного газообразного компонента в данном растворителе.

Парциальное давление компонента рассчитывают по формуле:

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot x(X_i), \quad (4.15)$$

где P_i – парциальное давление компонента X_i , Па;

$P_{\text{общ}}$ – общее давление газовой смеси, Па;

$x(X_i)$ – молярная доля компонента X_i в газовой смеси.

Закон Дальтона, как и закон Генри, применяется лишь для растворов газов малых концентраций, когда парциальные давления компонентов и общее давление газовой смеси над жидкостью невелики и отсутствует химическое взаимодействие компонентов газовой смеси с растворителем.

Законы Генри и Дальтона описывают растворимость газов в чистых растворителях. Присутствие электролитов в воде или другом растворителе уменьшает растворимость газа. Русский физиолог Сеченов И.М., изучил зависимость растворимости газов от концентрации электролита в растворе. Он установил следующую закономерность (закон Сеченова или закон высаливания газов):

Растворимость газов при данной температуре в растворе электролита меньше, чем в чистом растворителе; в растворе электролита происходит высаливание газов.

$$\ln \frac{C_o}{C} = K_c \cdot C_э, \quad (4.15)$$

где C_o – растворимость газа в чистом растворителе;

C – растворимость газа в растворе электролита;

$C_э$ – концентрация электролита в растворе;

K_c – константа Сеченова, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Растворимость газа в уравнении (4.15) выражена молярной долей газа в полученном растворе.

Уменьшение растворимости газов в присутствии электролита объясняется сольватацией ионов электролита молекулами растворителя, в результате чего уменьшается число свободных молекул растворителя, а следовательно, уменьшается его растворяющая способность. При этом, чем больше концентрация электролита ($C_э$) в растворе, тем меньше растворимость (C) данного газа в растворе электролита.

Законы Генри, Дальтона и Сеченова имеют большое значение как в химии, так и в медицине. Изменения растворимости газов в крови при изменении давления могут вызывать тяжелые заболевания. Кессонная болезнь, от которой страдают водолазы, связана с зависимостью растворимости газа от давления газа. При погружении водолаза на глубину, например, 50 м общее давление увеличивается в 5 раз и растворимость азота в плазме крови при таком давлении по закону Генри в 5 раз больше, чем на поверхности. Если поднимать водолаза слишком быстро на поверхность, то давление в легких резко уменьшается и резко уменьшается растворимость газов в плазме крови. Вследствие этого часть газов выделяется из крови в виде пузырьков, которые закупоривают мелкие сосуды в различных органах и тканях (эмболия), что может привести к тяжелому поражению тканей и даже гибели человека. Аналогичная картина может возникнуть при разгерметизации скафандров летчиков – высотников, кабин самолетов и спускаемых космических аппаратов.

В последнее время применяют гипербарическую оксигенацию, то есть помещают больных в барокамеры с повышенным давлением кислорода в воздухе, что приводит к улучшению снабжения тканей кислородом и такой способ лечения приводит к хорошим результатам.