

Р
И
М
И
Я
Х
И
М
И
Я

Ю.М.Корнев

**ОБЩАЯ
И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

Часть IV

Физико-химические свойства растворов



Школа имени А.Н.Колмогорова
Издательство Московского Университета
2004

Ю. М. Корнев

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть IV

Физико-химические свойства растворов

Школа имени А.Н.Колмогорова
Издательство Московского университета
2004

УДК 546
ББК 24-1
К 66

Рецензент: проф. Коробов М.В.

Коренев Ю.М.

К 66 Общая и неорганическая химия. Часть IV. Физико-химические свойства растворов. — М.: Издательство Московского Университета, 2004. — 48 с.
ISBN 5-211-05384-X

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, читаемого учащимся химико-биологического отделения школы имени А.Н.Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ. Пособие знакомит учащихся с основными физико-химическими свойствами растворов.

УДК 546
ББК 24-1

ISBN 5-211-05384-X

© Ю.М.Коренев, 2004 г.
© Т.А.Клименко — верстка
и оформление, 2004 г.

Физико-химические свойства растворов

В жизни редко встречаются абсолютно чистые вещества. Чаще всего вещества присутствуют в смеси с другими веществами, и для получения их в чистом виде приходится затрачивать массу усилий.

Не следует путать понятия «смесь» и «соединение». *Смесь* — это гетерогенная (неоднородная) система, в которой частицы нескольких веществ произвольно распределяются между собой. Если вещества, образующие смесь, не реагируют друг с другом, такая смесь носит название *механической смеси*. В первую очередь это относится к смеси твердых веществ. Но в природе могут существовать и другие виды механических смесей: *суспензия* — взвесь твердого вещества в жидкости, *эмульсия* — смесь двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, *дым* — взвесь твердых частиц в газе, *аэрозоль* — взвесь капель жидкости в газе. Это неустойчивые системы, легко поддающиеся разделению на составляющие компоненты различными физическими методами. Состав смеси может изменяться в широких пределах.

Химические соединения, наоборот, характеризуются постоянным соотношением образующих их веществ, т. е. постоянным составом, и носят название *дальтонида*. Разделить соединение на простые вещества можно, лишь применив химические методы*.

Особое место занимают однородные (гомогенные) смеси на молекулярном уровне, называемые *растворами*. Состав растворов меняется в широких пределах. Чаще всего этот термин относят к жидким системам, но могут встречаться и другие виды растворов, например, газовые (воздух — смесь кислорода и азота на молекулярном уровне). Газы также могут растворяться как в жидкостях, так и в твердых телах. Две жидкости могут смешиваться друг с другом. Раствор могут образовать и твердые вещества (чугун — раствор углерода в железе). Такие растворы называются твердыми.

Составляющими частями раствора являются растворитель и растворенное вещество. *Растворителем* обычно называют вещество, содержание которого в смеси выше, чем содержание других составляющих. Однако, если один из компонентов раствора вода, принято считать растворителем именно ее. Например, говорят: 98% раствор серной кислоты в воде, хотя воды в этом растворе всего 2%.

*Состав **некоторых** химических соединений может меняться в определенном интервале. Такие соединения называются *бертоллидами* или *соединениями переменного состава*.

Рассмотрим **процессы, сопровождающие образование растворов**. При смешении двух жидкостей в результате диффузии молекул одной жидкости среди молекул другой жидкости происходит равномерное перемешивание, и получается смесь, во всех точках которой состав и свойства одинаковы.

При растворении твердого вещества в жидкости, прежде всего, под действием молекул растворителя, которые при данной температуре имеют определенную кинетическую энергию, происходит разрушение кристаллической решетки. Ее разрушение может происходить и за счет электростатических сил, если растворитель полярен, а растворяющееся вещество — ионное. Процесс механического разрушения кристаллической решетки является физическим, и протекает он с затратами энергии.

Этим не исчерпываются процессы, сопровождающие растворение твердого вещества в растворителе. Молекулы или ионы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя сложные по составу частицы, которые называются сольватами. Этот процесс называется *сольватацией*. Частным случаем ее является *гидратация*, когда растворитель — вода. При сольватации между молекулами растворенного вещества и растворителя образуются химические связи, имеющие различную природу. Примером может служить растворение в воде безводного сульфата меди. Белая безводная соль образует раствор голубого цвета, изменение цвета является признаком химической реакции. При упаривании этого раствора из него будет выпадать соединение, содержащее пять химически связанных молекул воды на одну формульную единицу сульфата меди. Такое соединение называется *кристаллогидратом*. Процесс образования химических связей сопровождается выделением энергии.

Таким образом, **процесс растворения является физико-химическим процессом**. Суммарный тепловой эффект растворения зависит от соотношения теплот, сопровождающих физический и химический процессы. Эти теплоты имеют противоположные знаки. В случае преобладания физического процесса (прочная кристаллическая решетка и слабая сольватация) вещество будет растворяться с поглощением тепла, По принципу Ле Шателье, растворимость такого соединения возрастает с увеличением температуры. Так ведет себя при растворении, например, нитрат аммония.

Если преобладает химический процесс (кристаллическая решетка непрочная, например, молекулярная, а сольватация значительная), вещество растворяется с выделением тепла. Его растворимость уменьшается с ростом температуры. Примером может

Юрий Михайлович КОРЕНЕВ

профессор факультета наук о материалах
МГУ им.М.В.Ломоносова

Общая и неорганическая химия

Часть IV.

Физико-химические свойства растворов

Технический редактор *Н. И. Морозова*

Оформление и верстка *Т. А. Клименко*

Подписано в печать 04.02.04. Тираж 300 экз.
Ордена «Знак почета» Издательство Московского Университета
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7

Школа им.А.Н.Колмогорова
Специализированный учебно-научный центр
Московского Государственного университета
им.М.В.Ломоносова
121357 Москва, ул.Кременчугская, 11
тел. (095) 449-33-64

Оглавление

Физико-химические свойства растворов	3
1.1. Способы выражения концентраций	6
1.2. Факторы, влияющие на растворимость веществ	6
1.3. Перекристаллизация	7
1.4. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем	9
1.5. Коллигативные свойства растворов	16
1.6. Физико-химические основы процесса разделения двух жидкостей перегонкой	23
Электролитическая диссоциация	26
2.1. Явление электролитической диссоциации	26
2.1.1. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации	28
2.1.2. Коллигативные свойства растворов электролитов	29
2.1.3. Основы теории растворов сильных электролитов	31
2.2. Произведение растворимости	32
2.3. Ионное произведение воды	36
2.4. Гидролиз солей	38
2.4.1. Факторы, влияющие на константу и степень гидролиза.	46

служить процесс смешения концентрированной серной кислоты с водой.

Не исключается и случай, когда тепловые затраты, связанные с разрушением кристаллической решетки и сольватацией, примерно одинаковы. Тогда тепловой эффект растворения практически близок к нулю, и температура не будет заметно влиять на процесс растворения такого соединения. Так, растворимость хлорида натрия практически не зависит от температуры.

По содержанию растворенного вещества растворы разделяют на насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

Насыщенным раствором называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с твердым растворимым веществом. Под динамическим равновесием понимают то, что уравниваются скорости двух процессов: перехода растворимого вещества в раствор и выпадения его из раствора. Иными словами, насыщенный раствор характеризуется строго определенным содержанием растворенного вещества в фиксированном количестве растворителя при данной температуре.

Если содержание растворенного вещества в растворе меньше, чем в насыщенном растворе, то такой раствор называется *ненасыщенным*.

Если же содержание растворенного вещества в растворе больше, чем в насыщенном растворе, то раствор называется *пересыщенным*. Такой раствор находится в метастабильном (неустойчивом) равновесии. О его неустойчивости говорит то, что при любом физическом воздействии на него, например, встряхивании или образовании в растворе центра кристаллизации путем внесения кристалла, избыток растворенного вещества мгновенно выпадает в осадок: происходит кристаллизация вещества из пересыщенного раствора.

В зависимости от содержания растворенного вещества растворы также разделяются на *концентрированные* и *разбавленные*. Эти понятия не надо путать с понятиями насыщенных и ненасыщенных растворов. Раствор может быть насыщенным, но в то же время и разбавленным. Примером этого могут служить растворы всех труднорастворимых солей. Например, раствор сульфата бария, полученный сливанием растворов хлорида бария и сульфата натрия. И наоборот, концентрированный раствор необязательно будет насыщенным. Примером такого раствора является 90%-ный раствор серной кислоты.

Относительное содержание составляющих веществ в растворе называется *концентрацией*. Это важнейшая характеристика раствора.

1.1. Способы выражения концентраций

Существует несколько способов выражения концентраций веществ в растворе. Наиболее распространенные из них:

1. **Растворимость.** Растворимость **обычно** определяется массой растворенного вещества в ста граммах растворителя.

2. **Массовая доля.** Массовая доля — это количество граммов растворенного вещества, содержащееся в ста граммах раствора. Раньше такой способ выражения концентрации назывался процентной концентрацией.

3. **Молярная концентрация.** Молярная концентрация выражается количеством молей растворенного вещества в одном литре раствора.

4. **Моляльная концентрация.** Моляльная концентрация соответствует количеству молей растворенного вещества, приходящемуся на тысячу граммов растворителя.

5. **Мольная доля.** Мольная доля любого содержащегося в растворе вещества равна отношению числа молей этого вещества к сумме количеств молей всех веществ, образующих данный раствор. Если умножить это отношение на сто, то получим концентрацию, выраженную в мольных процентах. Сумма мольных долей всех веществ, образующих раствор, равна **единице**.

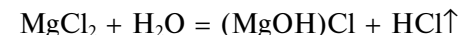
6. **Нормальная концентрация.** Под нормальной концентрацией понимают количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в одном литре раствора.

1.2. Факторы, влияющие на растворимость веществ

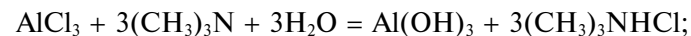
1. **Природа веществ, образующих раствор.** Этот фактор хорошо иллюстрирует старое правило: подобное растворяется в подобном. Под подобием подразумевают природу химической связи в веществах, образующих раствор. Действительно, две неполярные жидкости будут смешиваться друг с другом неограниченно, а неполярная и полярная жидкости будут практически нерастворимы друг в друге. Ионные соединения, как правило, хорошо растворяются в сильно полярных растворителях.

2. **Температура.** Выше указывалось, как на зависимость растворимости от температуры влияет тепловой эффект растворения данного вещества в данном растворителе. Эта зависимость рассматривалась на примере процесса растворения твердых веществ. Для растворов двух жидкостей или твердых веществ друг в друге наблюдается более сложная зависимость. При одной температуре две жидкости могут неограниченно растворяться друг в друге. С повышением температуры в растворе может появиться два

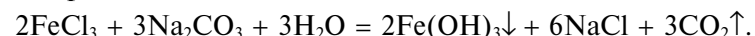
рых образуется хлороводород (к примеру, NH_4Cl). По принципу Ле Шателье избыточное давление газообразного HCl предотвращает разложение хлорида магния по реакции:



Для усиления гидролиза можно использовать не только неорганические щелочи, но и органические основания:



2. Добавление другой соли, приводящее к взаимному усилению гидролиза обеих солей:



В случаях 1 и 2 к сдвигу гидролиза приводит реакция нейтрализации, так как происходит связывание ионов водорода и гидроксидов в растворе ионами OH^- и H^+ , добавляемыми в раствор или образующимися в результате гидролиза смешиваемых солей, как в последнем примере.

3. Повышение или понижение температуры раствора. Гидролиз, в противоположность нейтрализации — эндотермическая реакция, следовательно, степень гидролиза будет увеличиваться с повышением температуры.

4. Изменение концентрации соли. Чем больше концентрация соли, тем ниже степень гидролиза (см. уравнение [38]). При разбавлении раствора гидролиз усиливается.

2.4.1. Факторы, влияющие на константу и степень гидролиза.

Константа гидролиза, как и любая константа, характеризующая равновесный процесс, в первую очередь зависит от **природы растворенной соли**. Примеры, иллюстрирующие это утверждение, были приведены выше. Заметим лишь, что чем меньше константы диссоциации кислоты или основания, в результате диссоциации которых образуются катионы и анионы, входящие в состав соли, тем больше константа гидролиза, и, следовательно, гидролиз протекает более глубоко.

Аналогичная зависимость от природы соли наблюдается и у степени гидролиза.

Вторым фактором, влияющим как на константу, так и на степень гидролиза, является **температура**. С увеличением температуры гидролиз усиливается, так как этот процесс эндотермический. Это приводит к тому, что не все соли могут быть выделены из раствора в неизменном виде при упаривании. Они могут кристаллизоваться при этом в виде кристаллогидратов или полностью разлагаться. Многие соли не могут быть получены в безводном виде при обезвоживании кристаллогидратов нагреванием. Нагревание их может привести к разложению солей с образованием оксосолей или оксидов. Такой процесс называется *термогидролизом* или *пирогидролизом*.

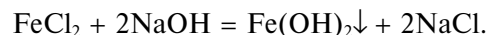
Концентрация соли в растворе изменяет лишь степень гидролиза и не влияет на его константу. Чем выше концентрация соли в растворе, тем меньше степень гидролиза, и наоборот. Это следует из уравнения [42].

Важным вопросом в химии растворов является вопрос об усилении или подавлении гидролиза. **Усилить или подавить гидролиз** можно несколькими способами:

1. Прибавление к раствору кислоты или щелочи усиливает гидролиз в случаях:



или



Подавить же гидролиз в приведенных примерах можно добавлением в первом случае щелочи, а во втором — кислоты. Для подавления пирогидролиза необходимо в реакционном сосуде создать газовую атмосферу, содержащую вещество, являющееся продуктом реакции гидролиза. Например, для получения безводного хлорида магния нагревание его кристаллогидрата необходимо проводить в атмосфере газообразного хлороводорода или смешивать нагреваемую соль с веществами, при разложении кото-

несмешивающихся слоя, т. е. будет происходить расслаивание раствора на два насыщенных раствора одной жидкости в другой. С дальнейшим повышением температуры может опять произойти гомогенизация раствора, т. е. граница между слоями исчезает.

Для твердых растворов, компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге, растворимость чаще всего с повышением температуры растет, а выше определенной температуры начинает уменьшаться.

Растворимость большинства газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением температуры кинетическая энергия молекул газа увеличивается, и, как следствие этого, увеличиваются скорость их движения и длина свободного пробега. Молекулы растворенного газа легче покидают раствор, и концентрация их снижается. Однако, растворимость инертных газов в ароматических растворителях возрастает с повышением температуры.

3. **Давление.** По принципу Ле Шателье давление смещает равновесие в сторону уменьшения объема системы. При растворении твердых веществ в жидкости объем меняется мало. Поэтому давление не будет существенным образом влиять на растворимость солей (здесь речь идет о небольших давлениях, но если рассматривать растворимость при давлениях в несколько тысяч атмосфер, то тогда картина может значительно измениться). Аналогичное влияние давления будет наблюдаться и для смеси двух жидкостей.

Растворимость газов сильно зависит от давления, так как в этом случае происходит значительное изменение объема системы. С увеличением давления растворимость газов увеличивается. Для смеси газов растворимость каждого из них определяется *законом Генри*:

Растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.

1.3. Перекристаллизация

Наиболее простым и эффективным способом очистки твердых неорганических и органических веществ является **перекристаллизация**. Этот метод основан на различии растворимости солей при разных температурах. Суть метода перекристаллизации заключается в получении насыщенного раствора основного вещества при одной температуре и пересыщенного при другой. Так как в очищаемой соли примесь содержится в незначительном количестве, она при этих же температурах образует ненасыщенные растворы. Поэтому при изменении температуры из образовавше-

гося пересыщенного раствора кристаллизуется очищаемый компонент, а примесь должна оставаться в маточном растворе.

Существует несколько способов перекристаллизации. Чаще всего применяются два: с упариванием растворителя и без этой процедуры. Выбор одного из них в первую очередь зависит от температурной зависимости концентрации насыщенного раствора очищаемой соли. Если растворимость сильно (в несколько раз) меняется с изменением температуры, то растворитель не упаривают. Если же растворимость меняется незначительно, то примерно половину растворителя удаляют упариванием. Это связано со стремлением к максимальному выходу чистого препарата. При уменьшении растворимости от 40% до 5% очистка происходит значительно полнее, чем при уменьшении от 85% до 75%.

Выбор температуры приготовления насыщенного раствора очищаемого препарата определяется тепловым эффектом его растворения. Если растворение соли сопровождается поглощением тепла, насыщение раствора проводят при высокой температуре, а кристаллизацию — при низкой. Если, наоборот, вещество растворяется с выделением тепла, то насыщенный раствор получают при низких температурах, а чистый препарат выпадает при высоких температурах. Между этими двумя операциями нерастворимые примеси отделяются фильтрованием.

Количественно результаты перекристаллизации определяется *коэффициентом очистки*, который определяется как отношение содержания примеси в неочищенном продукте к содержанию примеси в препарате после очистки.

Казалось бы, для получения полностью очищенной соли достаточно одной перекристаллизации, так как раствор ненасыщен относительно примеси, и она должна полностью оставаться в маточном растворе. В действительности это не так. Выпадению осадка сопутствуют ряд процессов, снижающих эффективность очистки.

В первую очередь, это *адсорбция* маточного раствора на мелких кристаллах, удельная поверхность которых достаточно велика. Адсорбцию можно уменьшить за счет замедления кристаллизации осадка, при этом получают более крупные кристаллы. Но здесь возможен другой путь загрязнения — механический захват кристаллом примеси в виде маточного раствора. При выпадении крупных кристаллов в них образуются полости, куда и попадает маточный раствор. Полости зарастают при дальнейшем росте кристалла. Захват кристаллом маточного раствора называется *окклюзией*.

Третьим путем, приводящим к загрязнению продукта, является *соосаждение* примесей, изоморфных с очищаемым соединени-

Таким образом, для нахождения константы, степени гидролиза и рН среды достаточно иметь табличные значения констант диссоциации и заданную концентрацию растворенной соли.

Случай четвертый. Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. К солям этого типа относятся: карбонаты, ацетаты, сульфиды и фосфаты аммония, цинка, алюминия, железа, бериллия и т. п.

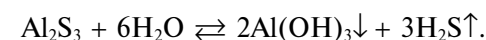
рН растворов этих солей будет зависеть от соотношения констант диссоциации основания и кислоты, образующих эти соли.

Если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты или кислотного остатка многоосновной кислоты, то среда будет щелочной. Если соотношение констант обратное, то — кислой. В случае соизмеримых констант среда раствора будет близка к нейтральной.

Примерами могут служить растворы сульфида аммония (среда щелочная), двухзамещенного фосфата аммония (среда щелочная) и ацетата аммония (среда близка к нейтральной).

Если же обе эти константы слишком малы (а в особенности, если кислота и основание мало растворимы), то соль этих кислоты и основания существовать в растворе не может. Ее можно получить только «сухим» путем. При растворении такой соли в воде будет происходить ее полное разложение с образованием соответствующих кислоты и основания.

Наиболее ярким примером является сульфид алюминия. Его получают нагреванием при достаточно высоких температурах эквимолярной смеси простых веществ (алюминия и серы) без доступа воздуха. При растворении в воде протекает реакция:



При этом сероводород и гидроксид алюминия, как плохо растворимые вещества, выделяются из сферы реакции и смещают равновесие гидролиза вправо до конца.

При попытке получить эти соли, плохо растворимые в воде, сливанием растворов, содержащих входящие в состав соли катион и анион, нужно учитывать соотношение произведений растворимости соли и основания. Если произведение растворимости соли меньше произведения растворимости основания катиона, которой образует соль, то гидролиз проходить не будет и в осадок выпадет соль. Примером может служить осаждение из растворов многих сульфидов. Если соотношение обратное, из раствора будет осаждаться гидроксид, а не сульфид.

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_w}{K_2^b} = \frac{10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-9}} = 6,67 \cdot 10^{-6},$$

показывает, что она значительно больше константы диссоциации ZnOH^+ ($K_2^b = 1,5 \cdot 10^{-9}$). Следовательно, процесс гидролиза пойдет, и за счет связывания гидроксид-ионов в растворе установится кислая реакция.

Дальнейшее протекание гидролиза не осуществляется, так как в растворе накапливаются значительные количества ионов водорода, которые и подавляют гидролиз.

На примере гидролиза хлорида цинка разберем, как можно рассчитать pH растворов гидролизующихся солей. Для этого необходимо показать связь между константой и степенью гидролиза. Вывод формулы, связывающей эти величины, аналогичен выводу закона разведения Оствальда, приведенному в разделе 2.1.1. Просто в уравнении [23] нужно заменить константу и степень диссоциации на константу и степень гидролиза. Получим следующее выражение:

$$K_{\text{гидр.}} = \alpha_{\text{гидр.}}^2 \cdot C, \quad [41]$$

где C — концентрация растворенной соли (моль/л).

Отсюда степень гидролиза будет равна:

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C}}. \quad [42]$$

Исходя из определения степени гидролиза (см. уравнение [39]) и уравнения гидролиза хлорида цинка, написанного выше, получим, что $[\text{ZnOH}^+] = [\text{H}^+] = \alpha_{\text{гидр.}} \cdot C_{\text{соли}}$. После умножения левой и правой частей выражения [42] на концентрацию соли в растворе получим, что концентрация ионов водорода в растворе равна:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C}, \quad \text{à pH} = 0,5 \lg(K_{\text{гидр.}} \cdot C) \quad [43]$$

Рассчитаем pH 0,1M раствора хлорида цинка. Константа гидролиза этой соли была рассчитана выше и составила $6,67 \cdot 10^{-6}$. Подставив в уравнение [43] соответствующие величины, получим:

$$\text{pH} = -0,5 \lg(6,67 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1) = 4,59.$$

В случае, когда требуется рассчитать pH среды соли, дающей при гидролизе щелочную среду, формула расчета примет вид:

$$\text{pH} = 14 + 0,5 \lg(K_{\text{гидр.}} \cdot C). \quad [44]$$

ем. Явление *изоморфизма* наблюдается у соединений, имеющих сходный состав и кристаллическую решетку за счет того, что их ионы отличаются по размерам не более, чем на 10–15%, и имеют одинаковый заряд. Состав изоморфных соединений выражается сходными формулами. Примером таких соединений могут служить алюмокалиевые и хромоаммонийные квасцы: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Разделение таких веществ может быть достигнуто многократным повторением процесса перекристаллизации. Такая перекристаллизация называется *дробной*. Количество проведенных перекристаллизаций определяется так называемым *коэффициентом распределения*, показывающим, в каком отношении примесь распределяется между раствором и осадком. Чаще всего это отношение мольных долей примеси в растворе и осадке.

1.4. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

Фазовая диаграмма — это график, изображающий области существования фаз в координатах, например, P (давление)—T (температура). Закономерности построения фазовых диаграмм подчиняются правилу фаз. При этом используются следующие понятия: система, составляющее вещество, независимый компонент, фаза и степень свободы.

Определение понятия системы было введено в главе «Основы термодинамики». Там же была дана классификация систем по возможности обмена их веществом и энергией с окружающей средой. Рассмотренные ниже закономерности относятся к закрытым системам.

Фаза. *Фазой* называется гомогенная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела и имеющая во всех точках одинаковые химические и физические свойства. Эти свойства описываются одним уравнением зависимости от параметров состояния.

С изменением какого-либо параметра системы свойства ее внутри фазы меняются плавно, а на ее границе скачком.

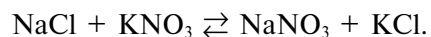
Рассмотрим пример подсчета числа фаз. При нагревании смеси хлоридов натрия и калия выше их температур плавления образуется расплав, при этом в равновесии с расплавом находится насыщенный пар. В этом случае система состоит из двух фаз: расплава и пара. При охлаждении расплава в зависимости от его состава происходит кристаллизация одной из солей. Число фаз возрастает до трех: твердая соль, насыщенный ее расплав и пар. При достижении определенной температуры из расплава начина-

ет кристаллизоваться вторая соль. Число фаз становится равным четырем. Такое равновесие может осуществляться в системе только при строго заданных значениях давления и температуры.

Независимый компонент. Систему образуют несколько веществ. Каждое вещество, которое может быть выделено из системы, называется *составляющим веществом* или *компонентом*. Содержание этих веществ в системе отражается концентрацией. Составляющие вещества, концентрации которых в рассматриваемой системе могут быть изменены произвольно, называются *независимыми составляющими веществами* или *независимыми компонентами*. Иными словами, независимые компоненты — это индивидуальные вещества, которые, будучи взятыми в минимальном числе, достаточны для построения всей системы.

Так, для образования системы, состоящей из раствора соли в воде, достаточно двух составляющих веществ: соли и воды. Произвольно можно менять количества этих двух веществ, поэтому система будет двухкомпонентной.

Иначе будет обстоять дело при растворении в воде не одной, а двух солей, например, хлорида натрия и нитрата калия. В растворе между этими веществами возможна обменная реакция:



В этом случае в системе присутствуют пять составляющих веществ: вода, хлориды натрия и калия, нитраты натрия и калия. Число же независимых компонентов будет равно четырем, так как растворение в воде любой комбинации из трех перечисленных солей приводит к образованию в растворе некоторого количества четвертой соли.

Таким образом, **число независимых компонентов в системе равно числу составляющих веществ минус число уравнений реакций, связывающих эти вещества в момент равновесия.**

Степень свободы. Состояние системы определяется параметрами. Параметры состояния определяют совокупность физических и химических свойств системы. Они делятся на зависимые и независимые.

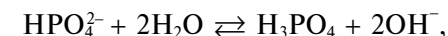
Под числом степеней свободы понимают число независимых параметров системы, которые можно изменять произвольно в некотором интервале, не меняя числа и вида фаз.

В большинстве случаев, но не всегда, в качестве независимых переменных выбирают те переменные, которые наиболее доступны точному измерению. Таковыми являются температура, давление и концентрации компонентов.

Рассмотрим пример. Пусть система состоит из какого-нибудь вещества и насыщенного пара над ним. В этом случае, выбрав

количества ионов водорода, и среда в растворе этой соли будет слабо щелочной ($\text{pH} = 8 - 9$).

Рассмотрение дальнейшего протекания процесса гидролиза с образованием недиссоциированных молекул фосфорной кислоты:

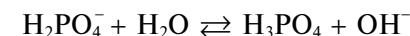


показывает, что этот процесс не идет, так как константа гидролиза для этого процесса, равная

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{K_w^2}{K_1^a \cdot K_2^a} = \frac{10^{-28}}{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} = 2,23 \cdot 10^{-15},$$

значительно меньше первой константы диссоциации фосфорной кислоты ($K_1^a = 7,08 \cdot 10^{-3}$).

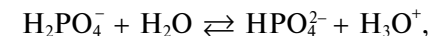
Растворение однозамещенного фосфата в воде приводит к кислой реакции раствора, что также вытекает из сравнения соответствующих констант. Константа гидролиза этой соли:



равняется:

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_1^a} = \frac{10^{-14}}{7,08 \cdot 10^{-3}} = 1,41 \cdot 10^{-10}.$$

Вторая константа диссоциации фосфорной кислоты на два порядка превышает константу гидролиза соли. Следовательно, предпочтительным будет процесс диссоциации кислого аниона:

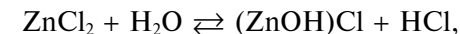


чем и объясняется кислая среда раствора этой соли ($\text{pH} = 4 - 5$).

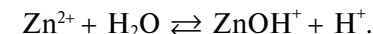
Случай третий. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. В качестве примера таких солей можно привести хлориды, сульфаты и нитраты аммония, алюминия, бериллия, цинка, железа и других катионов, образующих сложные основания

Гидролиз таких солей рассмотрим на примере хлорида цинка. В растворе этой соли присутствуют ионы Zn^{2+} , Cl^- и в небольших количествах H^+ и OH^- . Связываться в растворе могут только ионы Zn^{2+} и OH^- , так как они образуют плохо диссоциируемый ион ZnOH^+ , константа диссоциации которого равна $1,5 \cdot 10^{-9}$.

Гидролиз этой соли описывается в молекулярной форме уравнением:



а в ионной:



Расчет константы гидролиза, равной:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Чтобы выразить константу гидролиза по второй ступени через другие постоянные, необходимо числитель и знаменатель умножить на произведение $[\text{H}^+]^2[\text{HPO}_4^{2-}]$.

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}$$

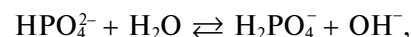
Тогда в числителе получим ионное произведение воды в квадрате, а в знаменателе произведение констант диссоциации фосфорной кислоты по второй и третьей ступеням:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{K_w^2}{K_3^a \cdot K_2^a} = \frac{10^{-28}}{4,68 \cdot 10^{-13} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} = 3,46 \cdot 10^{-9}$$

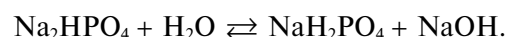
Константа гидролиза по этой ступени соизмерима со второй константой диссоциации фосфорной кислоты. Поэтому процесс гидролиза по второй ступени если и протекает, то в незначительной степени. За счет этого рН раствора чуть больше увеличится. В итоге раствор будет иметь сильно щелочную среду: рН~12.

В растворе накапливается большое количество ионов OH^- , которые препятствуют дальнейшему протеканию гидролиза с образованием фосфорной кислоты.

Рассмотрим процесс гидролиза двузамещенного фосфата натрия, который протекает согласно следующему уравнению:



а в молекулярной форме он выглядит так:



Константа гидролиза в этом случае будет выглядеть так:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов водорода. Получим выражение, аналогичное выражению [40]:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_2^a} = \frac{10^{-14}}{6,17 \cdot 10^{-8}} = 1,62 \cdot 10^{-7}$$

Константа гидролиза двузамещенного фосфата натрия незначительно превышает вторую константу диссоциации фосфорной кислоты. Отсюда следует, что будут связываться небольшие ко-

произвольно температуру, уже нельзя произвольно изменять давление, не изменяя числа фаз в системе. Это происходит вследствие того, что каждой температуре соответствует строго определенное для каждого вещества давление насыщенного пара. В противном случае рассматриваемые две фазы не будут находиться в равновесии.

Если система образована несколькими веществами, то приходится учитывать состав системы и в качестве независимых переменных выбирать концентрации компонентов. Здесь нужно помнить о том, что произвольно выбирают процентные концентрации не всех компонентов, так как концентрация одного компонента задается концентрациями остальных. Например, если система состоит из трех компонентов: А, В и С, то, задав произвольно концентрации двух компонентов, мы автоматически задаем концентрацию третьего, так как сумма процентных концентраций всегда равна 100%.

Правило фаз. Ответ на вопрос, может ли система, состоящая из определенного числа фаз и компонентов, при данных значениях параметров находиться в равновесии, получают на основе *правила фаз*. Его можно сформулировать следующим образом:

Число степеней свободы равновесной системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу независимых компонентов системы плюс два минус число фаз.

$$C = K + 2 - \Phi \quad \text{или} \quad C + \Phi = K + 2, \quad [1]$$

где С — степень свободы,

Φ — число фаз,

К — число независимых компонентов.

Число «2» появляется в уравнении в результате выбора в качестве независимых параметров системы давления и температуры. Если же система находится в других полях, например магнитном или электрическом, то их надо тоже учитывать. В общем случае вместо двойки в правиле фаз должно стоять число силовых полей, в которых находится рассматриваемая система.

Если число компонентов в системе равно единице, в уравнение, описывающее состояние системы, входят три переменных: температура, давление и мольный объем*, из которых лишь два независимых. Примером связи этих параметров между собой могут служить уравнения Менделеева-Клайперона и Ван-дер-Вааль-

*Мольный объём — объём, занимаемый грамм-молем вещества в любом агрегатном состоянии.

са. Поскольку состояние системы описывается тремя переменными, то для графического изображения зависимости этих величин друг от друга необходимо использовать трехмерную систему координат, где по оси отложены измеряемые переменные величины. Такие диаграммы, которые позволяют проследить все фазовые превращения в системе в зависимости от изменения параметров, называются полными фазовыми диаграммами. Но, несмотря на полезность полного описания процессов, происходящих в системе, пользоваться трехмерными диаграммами в повседневной работе не всегда удобно. Для простоты применения фазовых диаграмм в научных исследованиях используют проекции объемной диаграммы на ту или иную плоскость, проходящую через пару осей координат, или сечения, полученные при фиксированном значении одного переменного. Так как для однокомпонентных систем наиболее важными являются фазовые превращения, осуществляющиеся при изменении давления и температуры, для этих систем обычно рассматривают лишь «Р–Т» проекции фазовых диаграмм.

Применим правило фаз к однокомпонентной системе. Так как число компонентов равно единице, то зависимость между числом степеней свободы и числом фаз выразится, согласно уравнению [1], так:

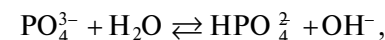
$$C = 3 - \Phi. \quad [2]$$

Используя это уравнение, определим все виды равновесий между фазами, которые могут осуществляться в системе. По числу параметров, которые могут произвольно изменяться, фазовые равновесия делятся на дивариантные, моновариантные и нонвариантные.

Дивариантное равновесие может осуществляться в системе только тогда, когда число фаз в ней равно единице. Это утверждение следует из уравнения [2]: $C = 3 - 1 = 2$, т.е. произвольно можно изменять два параметра. Такую зависимость можно описать уравнением: $z = f(x, y)$. Геометрическим образом такого равновесия в общем случае является поверхность, а в проекции — плоскость. Эта плоскость называется однофазной.

Когда в системе в равновесии находятся две фазы, будет осуществляться *моновариантное* равновесие. Т.е., согласно уравнению [2], число степеней свободы будет равно единице ($C = 3 - 2 = 1$). Произвольно можно изменять лишь один параметр ($y = f(x)$). Геометрическим образом моновариантного равновесия является кривая. На фазовой диаграмме эта кривая разграничивает две однофазные области.

лит (гидроксид-ионы) связываться не будут, и в растворе возможна лишь реакция с участием аниона:



так как HPO_4^{2-} -ион является слабым электролитом. Его константа диссоциации — это третья константа диссоциации фосфорной кислоты $K_3^a = 4,68 \cdot 10^{-13}$. Рассчитаем константу гидролиза. Она равна:

$$K_{\text{гидр.}}''' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на одну и ту же величину $[\text{H}^+]$. Значение дроби, как известно из математики, от этого не изменится.

$$K_{\text{гидр.}}''' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}$$

В числителе имеем ионное произведение воды $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$, а в знаменателе константу диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени:

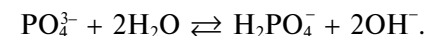
$$K_3^a = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Подставив вместо произведений концентраций ионов в выражение константы гидролиза соответствующие им константы, получим:

$$K_{\text{гидр.}}''' = \frac{K_w}{K_3^a} = \frac{10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-13}} = 2,14 \cdot 10^{-2}. \quad [40]$$

Проведенный расчет показал, что константа гидролиза PO_4^{3-} -иона много больше, чем константа диссоциации иона HPO_4^{2-} . Следовательно, более вероятным процессом в растворе является процесс гидролиза, он и будет протекать. В результате этого ионы водорода будут связываться, нарушая равновесие электролитической диссоциации воды. Их концентрация в растворе уменьшится, а концентрация гидроксид-ионов увеличится. Раствор будет иметь щелочную среду.

Но гидролиз PO_4^{3-} -иона может протекать дальше с образованием иона H_2PO_4^- :



Проверим эту возможность расчетом. Константа гидролиза в этом случае запишется так:

сильнее гидролизуются. Поэтому соли, образованные трех- и более зарядными катионами, а также многозарядными анионами, легко гидролизуются в растворе.

Степень гидролиза показывает, какая доля молекул растворенной соли гидролизовалась. Степень гидролиза равна отношению концентрации гидролизованных молекул соли к ее общей концентрации в растворе:

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}} \quad [39]$$

Сравнивая константу гидролиза с константой диссоциации иона, образующегося в результате гидролиза, можно определить, пойдет гидролиз или нет. Если константа гидролиза больше константы диссоциации образующегося иона, то гидролиз пойдет. Это обуславливается термодинамикой: чем больше константа равновесного процесса, тем больше изменение его свободной энергии, и тем процесс более вероятен.

Рассмотрим, как же будет меняться pH среды в зависимости от растворения в воде солей, образованных различными катионами и анионами. Здесь реализуются четыре случая.

Случай первый. Соль образована катионом сильного основания и анионом сильной кислоты. К таким солям относятся соли щелочных и щелочноземельных металлов и сильных кислот, например соляной, серной, азотной. Поскольку кислоты и основания, образующие такие соли, являются сильными электролитами, ионы водорода и гидроксиды не будут связываться с катионами и анионами соли с образованием плохо диссоциируемых ионов. Т.е. концентрации ионов H^+ и OH^- останутся неизменными и равными между собой. Растворы таких солей будут нейтральными, и pH их будет равняться 7.

Случай второй. Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты. Это соли щелочных и щелочноземельных металлов и таких слабых кислот, как уксусная, сероводородная, угольная. Фосфорную кислоту хотя и относят к кислотам средней силы, но это касается только ее диссоциации по первой ступени. Остальные ее кислые ионы, такие как H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , являются слабыми электролитами.

Рассмотрим процессы, протекающие при растворении всех трех натриевых солей фосфорной кислоты в воде.

При растворении трехзамещенного фосфата натрия в воде образуются ионы Na^+ и PO_4^{3-} . В воде также имеются в небольших концентрациях ионы H^+ и OH^- . Так как NaOH сильный электро-

Нонвариантным равновесием называется равновесие, которое осуществляется только при строго фиксированных значениях всех параметров системы. Произвольно нельзя менять ни один из них. В однокомпонентной системе такое равновесие наблюдается, когда в равновесии находятся три фазы. Геометрически такому равновесию на фазовой диаграмме будет соответствовать точка. Поскольку в равновесии находятся три фазы, точка будет общей для всех однофазных областей, и в ней сойдутся три двухфазные линии. Эта точка носит название *тройной точки*.

В однокомпонентной системе, согласно правилу фаз, не может находиться в равновесии более трех фаз, так как в этом случае число степеней свободы будет равно отрицательной величине, что противоречит физическому смыслу.

То, что правило фаз накладывает ограничения на максимальное количество фаз, находящихся в равновесии, не означает, что индивидуальное вещество существует лишь в трех фазах: газообразной, жидкой и твердой, и в системе может быть только одна тройная точка. Хорошо известно, что некоторые вещества в твердой фазе могут существовать в различных кристаллических модификациях (явление полиморфизма): например, ромбическая и моноклинная сера. Отсюда следует, что число фаз, реализующихся в системе, может быть больше трех. Правило фаз не запрещает существование в однокомпонентной системе нескольких тройных точек.

Рассмотрим примеры равновесий, которые могут встречаться в однокомпонентной системе.

Моновариантные равновесия: жидкость – пар, твердая фаза – пар, твердая фаза – жидкость, равновесие между двумя различными модификациями.

Нонвариантные равновесия: твердая фаза – жидкость – пар, две твердых фазы – жидкость, две твердых фазы – пар, три твердых фазы.

Если на оси ординат отложить давление, а по оси абсцисс — температуру, то, используя геометрические образы, соответствующие различным фазовым равновесиям, можно построить фазовую диаграмму однокомпонентной системы. Схема этой диаграммы без учета полиморфных превращений приведена на рис. 1.

Кривая АО отвечает зависимости давления насыщенного пара твердой фазы от температуры или зависимости температуры возгонки от давления. Линия ОВ соответствует зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры или зависимости температуры кипения от давления. Прямая ОС представляет зависимость температуры плавления от давления.



Рис. 1. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Если продолжить линии АО и ОВ за тройную точку О, то их продолжения будут соответствовать зависимостям давления пара над переохлажденной жидкой (пунктирная линия ОD) и перегретой твердой (пунктирная линия ОЕ) фазами.

Как видно из рисунка, переохлажденная жидкость при одной и той же температуре всегда имеет давление пара более высокое, чем твердая фаза. Это говорит о том, что переохлажденная жидкость в области существования твердой фазы неустойчива (метастабильна), так как в системе устойчивой фазой является фаза, имеющая меньшее давление насыщенных паров. Кривые АО и ОВ на фазовой диаграмме должны располагаться всегда так, чтобы их продолжения попадали в поле того агрегатного состояния, которое не участвует в данном моновариантном равновесии. Эти пунктирные линии описываются тем же уравнением, что и основные.

Наклон кривых АО, ОВ и ОС определяется знаком производной dP/dT . Значение и знак этой производной можно получить, проанализировав **уравнение Клаузиуса-Клапейрона**, которое выглядит так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T\Delta V} \quad [3]$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ — энтальпия фазового перехода,

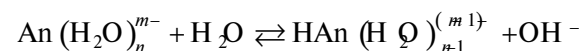
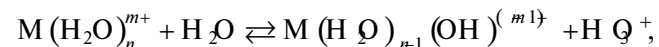
T — температура,

ΔV — изменение мольного объема вещества при фазовом превращении.

Из уравнения [3] видно, что знак производной определяется знаком ΔV , так как энтальпии сублимации, испарения и плавления — положительные величины, а температура, выраженная в

Количественно гидролиз можно описать с помощью константы и степени гидролиза.

В общем виде реакции гидролиза можно записать так:



Для этих уравнений можно записать константы равновесия, которые будут иметь следующий вид:

$$K_{кат.} = \frac{[M(OH)_{n-1}^{(m-1)+}][H_3O^+]}{[M(H_2O)_n^{m+}][H_2O]},$$

$$K_{ан.} = \frac{[HAn(OH)_{n-1}^{(m-1)-}][OH^-]}{[An(H_2O)_n^{m-}][H_2O]}.$$

Если не учитывать гидратацию ионов и перенести концентрацию воды, как постоянную величину, влево, то получим относительно простое выражение для констант, характеризующих процесс гидролиза:

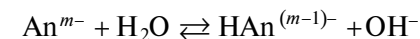
$$K_{кат.} = \frac{[M(OH)^{(m-1)+}][H^+]}{[M^+]} \quad [37]$$

и

$$K_{ан.} = \frac{[HAn^{(m-1)-}][OH^-]}{[An^{m-}]} \quad [38]$$

Константы, соответствующие соотношениям [37] и [38], называются *константами гидролиза*.

Также упростится и запись уравнений гидролиза. Такие уравнения называются уравнениями гидролиза, записанными в ионной форме:



Реакции гидролиза, как правило, не идут до конца. По мере их протекания в растворе накапливаются ионы водорода или гидроксила, которые по принципу Ле Шателье препятствуют протеканию реакции, и в растворе устанавливается динамическое равновесие.

Глубина протекания гидролиза определяется зарядом и радиусом иона. Чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем соль

Все приведенные значения: константы диссоциации, ионного произведения воды, рН нейтрального раствора — относятся к температуре 25° С. Так как степень диссоциации с повышением температуры возрастает, то увеличивается константа диссоциации и ионное произведение воды. При температурах, близких к температуре кипения воды, эти величины возрастают приблизительно в 100 раз, меняется и рН нейтрального раствора. Изменение константы диссоциации и ионного произведения воды при изменении температуры играет большую роль в физико-химических свойствах растворов.

2.4. Гидролиз солей

Отклонение среды раствора от нейтральной может быть достигнуто не только добавлением к воде кислот и оснований, но и растворением в ней некоторых солей. Это происходит вследствие того, что ионы, образующие соль, взаимодействуют с молекулами растворителя, что приводит к незначительному разложению соли и образованию в растворе ионных форм другого состава. В общем случае взаимодействие соли с молекулами растворителя, приводящее к разложению соли и к нарушению равновесия электролитической диссоциации растворителя, называется *сольволиз*. В случае, когда растворителем является вода, это явление называется *гидролизом*. Он сопровождается изменением рН раствора.

Гидролиз играет большую роль в химии и может быть использован для изменения кислотности среды за счет добавления к раствору различных солей, для обнаружения в растворе некоторых ионов, соли которых при гидролизе образует нерастворимые осадки, и для других целей.

Изменение реакции среды происходит вследствие взаимодействия катионов или анионов растворенной соли с ионами H^+ и OH^- . Это явление зависит от природы катиона и аниона, в частности, от их зарядов и радиусов.

Гидратированные ионы в растворе образуются за счет донорно-акцепторной связи, возникающей при взаимодействии свободных орбиталей катиона и свободных электронных пар кислорода воды или другого растворителя, а у анионов за счет водородной связи.

Механизм гидролиза сводится к замене донорно-акцепторной связи, в случае гидратированного катиона, и водородной связи, в случае аниона, на ковалентную связь между катионом и кислородом воды или ее водородом и кислотного аниона. Это приводит к связыванию соответствующих ионов воды в плохо диссоциирующие ионы и изменению рН раствора.

Кельвинах, также положительна. При переходе твердой фазы и жидкости в пар объем всегда увеличивается, поэтому кривые АО и ОВ наклонены вправо, так как их производная имеет знак плюс. Кривая ОС также, как правило, имеет наклон вправо вследствие того, что мольный объем жидкости для большинства веществ больше мольного объема твердой фазы. Но встречаются и исключения. Для таких веществ, как вода, металлические висмут и галлий, мольный объем жидкости меньше мольного объема твердой фазы, и линия ОС в этом случае будет наклонена к оси ординат.

Так как

$$\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{испар.}} + \Delta H_{\text{плавл.}} \quad [4],$$

производная dP/dT для кривой сублимации будет больше, чем для кривой испарения. Поэтому угол наклона кривой ОВ к оси температур больше.

Если насыщенный пар является идеальным газом, то, подставив в уравнение [3] вместо $\Delta V \approx V_{\text{газа}}^*$ выражение, рассчитанное из уравнения Менделеева-Клапейрона $V_{\text{газа}} = RT/P$, получим:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} dT}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Проинтегрировав это уравнение в следующих пределах получим уравнение зависимости давления насыщенного пара жидкости (твердой фазы) от температуры при условии, что энтальпия фазового перехода не зависит от температуры:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [5]$$

Из уравнения [5] следует, что кривые зависимости давления насыщенного пара от температуры представляют собой экспоненты.

Кривая зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры заканчивается в *критической точке*, когда исчезают различия между жидкостью и паром. Эта точка характеризуется строго определенными для каждого вещества значениями температуры и давления, которые называются *критическими*. Отсюда следуют различия в понятиях «пар» и «газ».

* $\Delta V = V_{\text{газа}} - V_{\text{крист.}}$; $V_{\text{газа}} \gg V_{\text{крист.}}$, следовательно, $\Delta V \approx V_{\text{газа}}$.

Пар — это газообразное состояние вещества, находящегося при температурах ниже критической температуры. Вещество, находящееся в парообразном состоянии, можно только одним увеличением давления перевести в жидкость.

Газ — это газообразное состояние вещества, находящегося при температурах выше критической температуры. Перевести газ в жидкость только увеличением давления невозможно. Для этого необходимо понизить его температуру таким образом, чтобы она опустилась ниже критической температуры.

Линия ОС зависимости температуры плавления от давления обычно заканчивается в другой тройной точке, соответствующей тройному равновесию: две твердых фазы — пар или две твердых фазы — жидкость (расплав).

Кривая зависимости насыщенного пара твердой фазы от температуры на Р–Т проекции заканчивается в нулевой точке. Однако это не означает, что молярный объем твердой фазы равен также нулю. Он стремится при 0К к вполне конкретному значению.

1.5. Коллигативные свойства растворов

Добавление растворимого вещества к растворителю влияет на изменение физико-химических свойств не только растворенного вещества, но и самого растворителя. Изменение свойств растворенного вещества обусловлено образованием сольватов. Это выражается в изменении цвета, объема и т. п. Основной причиной изменения свойств растворителя является уменьшение концентрации его свободных молекул. В первую очередь изменяются такие свойства, как давление насыщенного пара растворителя, температуры замерзания и кипения раствора, а также осмотическое давление. Перечисленные свойства относятся к коллигативным свойствам растворов. Количественные измерения зависимости этих свойств от концентрации для разбавленных растворов подчиняются *закону Рауля — Вант-Гоффа*:

свойства разбавленных растворов прямо пропорционально зависят от числа растворенных частиц.

Это утверждение легко понять, рассмотрев следующий пример. Возьмем два герметично закрывающихся и имеющих одинаковые сечения цилиндра (см. рис.2). В первый цилиндр нальем чистый растворитель, а во второй — раствор. Через некоторое время в цилиндрах установится равновесие жидкость — пар. Так как часть поверхности во втором цилиндре занята труднолетучими молекулами растворенного вещества, то в газе концентрация молекул растворителя будет меньше, чем в первом цилиндре. Следовательно, и

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Ввиду того, что степень электролитической диссоциации воды мала, можно пренебречь концентрацией ее молекул, распавшихся на ионы, и считать молярную концентрацию воды постоянной при любой температуре. Для ее нахождения достаточно массу одного литра воды (1000 г) поделить на ее молекулярную массу (18 г). Отсюда молярная концентрация воды получается равной 55,55 моль/л. Подставив эту концентрацию в выражение для константы диссоциации воды, получаем, что произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов является величиной постоянной, так как равняется произведению двух постоянных величин, а именно, константы диссоциации и молярной концентрации:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

Это произведение называется *ионным произведением воды* и обозначается K_w .

Ионное произведение воды остается постоянным в любых растворах, независимо от того, присутствуют ли в них кислоты, щелочи или какие-нибудь соли.

В нейтральном растворе концентрации ионов водорода и гидроксида равны и составляют 10^{-7} моль/л. В кислой среде концентрация ионов водорода превышает эту величину, а в щелочной становится меньше.

Описанный способ выражения кислотности среды является неудобным в употреблении из-за малости величин, выражающих концентрации ионов. Более удобным оказывается использовать их отрицательный десятичный логарифм. Обычно выражают концентрацию водородных ионов, так как концентрацию гидроксид-ионов легко найти по разности, зная концентрацию ионов водорода.

Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов называется *водородным показателем* и обозначается рН.

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

Концентрация гидроксид-ионов обозначается рОН = $-\lg[\text{OH}^-]$. Сумма рН и рОН равна 14.

При увеличении концентрации водородных ионов рН среды уменьшается, а при ее уменьшении — увеличивается.

В нейтральном водном растворе рН = рОН = 7.

В щелочном водном растворе рН > 7 > рОН.

В кислом водном растворе рН < 7 < рОН.

Четвертый случай заключается в понижении концентраций как катиона, так и аниона. Классическим примером этого является растворение сульфида ртути в царской водке (смеси соляной и азотной кислот):



В этом случае потребовалось снизить концентрацию катиона в растворе за счет комплексообразования и аниона за счет окисления.

2.3. Ионное произведение воды

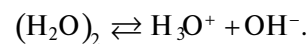
В растворе происходит не только электролитическая диссоциация растворенных электролитов. Сами молекулы растворителя тоже могут распадаться на ионы, взаимодействуя друг с другом не только в растворах, но и в чистом растворителе. Это явление называется *автоионизацией*.

Так, в полярных растворителях, таких как серная кислота, серный ангидрид, оксид азота (IV), существуют следующие ионы, которые образуются в результате реакций:



Несколько более сложная картина наблюдается в воде, где молекулы не только диссоциируют на ионы, но и полимеризуются за счет водородных связей. В жидком состоянии молекулы воды образуют ассоциаты $(\text{H}_2\text{O})_n$. Обычная степень ассоциации воды n достигает 2–4, а при температурах, близких к 0°C , n достигает 8, но наиболее устойчивым является димер $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Основным процессом автоионизации воды является:



В принципе, в воде могут существовать и более сложные ионы, являющиеся продуктами присоединения водородного катиона к другим ассоциатам, вплоть до H_9O_4^+ . Однако, для простоты рассмотрения часто принимают, что основным процессом диссоциации является процесс:



Применив закон действующих масс к написанному равновесию, получим константу диссоциации воды, равную:

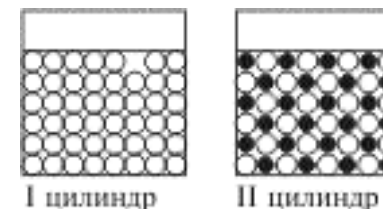


Рис.2. Причина понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором.

давление насыщенного пара в первом цилиндре будет выше, чем во втором, иными словами: давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем.

Рассмотрим следствия, вытекающие из этого утверждения. На фазовой диаграмме однокомпонентной системы линия O^*B^* зависимости давления пара растворителя над раствором расположится ниже аналогичной кривой OB для чистого растворителя (см. рис. 3).

Отсюда вытекает первое следствие понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором:

Раствор всегда кипит при температуре выше температуры кипения чистого растворителя.

Жидкость закипает тогда, когда давление насыщенного пара над ней становится равным внешнему давлению. Из рис. 3 видно, что температура кипения раствора больше, чем температура кипения чистого растворителя, т.к. давление насыщенного пара растворителя достигает внешнего давления при более высокой температуре.

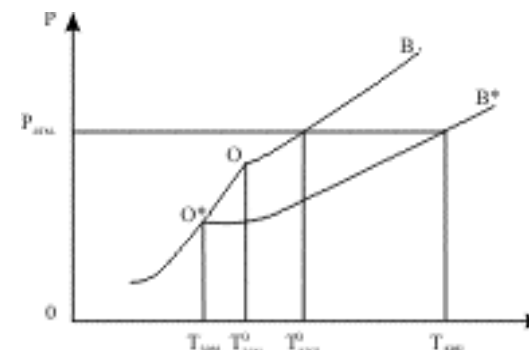


Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором и чистым растворителем

Начало кристаллизации жидкости начинается, когда сравниваются давления насыщенных паров над твердой и жидкой фазой. Из рис. 3 видно, что это происходит для раствора при более низкой температуре, чем для чистого растворителя ($T_{\text{зам.}} < T_{\text{зам.}}^0$). Следовательно:

Раствор начинает замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Этим свойством растворов широко пользуются дворники для очистки тротуаров ото льда зимой. Если ко льду добавить соль, то образуется раствор, температура замерзания которого ниже температуры окружающей среды, и лед тает.

Чем выше концентрация раствора, тем давление насыщенного пара растворителя над ним будет ниже, и раствор будет закипать при более высоких температурах, а замерзать при более низких. Отсюда:

$$T_{\text{кип. р-ра}} = EC \quad [6]$$

$$T_{\text{зам. р-ра}} = KC \quad [7]$$

где E и K — константы пропорциональности, которые называются *эбуллиоскопической* и *криоскопической постоянными*, а C — моляльная концентрация раствора.

Моляльная концентрация в уравнениях [6] и [7] применяется вследствие того, что во всех других способах выражения концентраций количество растворителя зависит от количества растворенного вещества, а в моляльной концентрации фиксировано количество растворителя (1000 граммов). Так что изменение температур плавления и кипения раствора будет зависеть лишь от количества частиц растворенного в нем вещества.

Физический смысл констант пропорциональности в уравнениях [6] и [7] легко сформулировать, допустив, что концентрация равна единице. Отсюда следует, что

эбуллиоскопическая постоянная равна моляльному повышению температуры кипения, а криоскопическая постоянная равна моляльному понижению температуры замерзания раствора.

Если в растворе растворено n граммов вещества в m граммах растворителя, то легко рассчитать моляльную концентрацию раствора. Для этого надо поделить массу растворенного вещества на M — его молекулярную массу, умножить на 1000 и разделить на массу растворителя. Получим, что

$$C = \frac{1000n}{M \cdot m}$$

Поскольку причиной растворения сульфида железа является уменьшение концентрации в растворе сульфид-иона за счет образования сероводорода, то условие растворения запишется следующим неравенством:

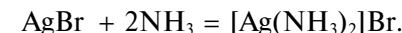
$$[S^{2-}] \text{ из ПР(FeS)} > [S^{2-}] \text{ из } K_{\text{дисс.}} \text{ H}_2\text{S}. \quad [36]$$

Т. е. концентрация сульфид-ионов, определяемая в растворе произведением растворимости сульфида железа, должна превышать концентрацию сульфид-ионов, найденную из константы диссоциации сероводородной кислоты при достаточной концентрации ионов водорода в растворе.

Второй случай. Написанное неравенство реализуется не для всех сульфидов, а только для сульфидов, имеющих произведение растворимости большее, чем 10^{-24} . Если произведение растворимости меньше, чем указанная величина, даже при больших концентрациях ионов водорода в растворе недостаточно сульфид-ионов для достижения равновесного значения концентрации, найденного из константы диссоциации сероводородной кислоты. Растворение осадка не происходит, так как знак «больше» в неравенстве [36] меняется на знак «меньше», что означает нерастворимость осадка. Тогда, чтобы понизить концентрацию сульфид-иона в растворе, его переводят в сульфат-анион окислением азотной кислотой:



Третий случай: катион связывается в комплекс, за счет чего его концентрация в растворе уменьшается. Этот случай рассмотрим на примере растворения галогенидов серебра в различных комплексообразователях. Хорошо известно, что, например, хлорид и бромид серебра растворяются в растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса:



Это происходит из-за того, что концентрация ионов серебра, определяемая произведением растворимости этих солей, достигает равновесного значения, найденного из константы нестойкости аммиачного комплекса:

$$[\text{Ag}^+] \text{ из ПР(AgBr)} > [\text{Ag}^+] \text{ из } K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+).$$

Иодид серебра растворяться в аммиаке не будет, так как его произведение растворимости мало и концентрации ионов серебра недостаточно для превышения равновесной концентрации Ag^+ из константы нестойкости аммиачного комплекса, и для растворения иодида серебра следует подобрать комплексообразователь с меньшей константой нестойкости, например, тиосульфат-анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

растворов хлорида кальция и сульфата бария или при смешении растворов хлорида бария и сульфата кальция.

Рассмотрим величины произведений растворимости сульфатов кальция и бария. Они, соответственно, равны $2,3 \cdot 10^{-5}$ и $1,05 \cdot 10^{-10}$. Рассчитав из этих величин концентрацию лимитирующего иона, в данном случае концентрацию сульфат-аниона в насыщенном растворе, приходим к следующему неравенству:

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ из } \text{PP}(\text{CaSO}_4) > [\text{SO}_4^{2-}] \text{ из } \text{PP}(\text{BaSO}_4), \quad [34]$$

так как концентрация SO_4^{2-} -ионов равна в этом случае корню квадратному из произведения растворимости.

Следовательно, при приливании насыщенного раствора сульфата кальция к раствору хлорида бария будет выпадать осадок сульфата бария, а в обратном случае — нет. Иными словами, даже такой малой концентрации сульфат-иона, которая имеется в насыщенном растворе сульфата кальция, будет достаточно для выпадения менее растворимого сульфата бария, так как высокая концентрация ионов бария обеспечивается хорошей растворимостью его хлорида.

Неравенство [34] будет условием выпадения осадка в случае, когда в растворе концентрация иона, необходимая для превышения произведения растворимости, лимитируется либо величиной другого произведения растворимости, либо константой диссоциации слабого электролита.

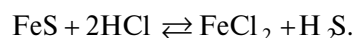
Если произведение концентраций ионов, образующих труднорастворимую соль, меньше ее произведения растворимости, раствор этой соли будет ненасыщенным, и осадок растворится. Иными словами, **неравенство:**

$$[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m < \text{PP}(\text{A}_n\text{B}_m) \quad [35]$$

является условием растворимости труднорастворимых солей.

Для того чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию катиона либо аниона. Это достигается несколькими путями: например, понижением концентрации катиона за счет связывания его в комплексный ион; связыванием аниона в плохо диссоциируемый ион; переводом его в другой анион за счет окисления, и т.д. Для солей, имеющих очень малые произведения растворимости, используются одновременно разные приемы. Рассмотрим несколько случаев.

Первый случай: анион связывается в плохо диссоциируемый соединение. Наиболее типичным здесь является растворение осадка солей слабых кислот растворами сильных кислот.



Подставив полученное выражение концентрации в уравнения [6] и [7], получим уравнения для вычисления изменений температур плавления и кипения растворов:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \frac{1000n}{M \cdot m} \quad [8]$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \frac{1000n}{M \cdot m} \quad [9]$$

Способность понижать температуру плавления или повышать температуру кипения растворов используют для определения молекулярных масс новых соединений. Массы неизвестного вещества и растворителя можно определить точно. Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные определены с большой точностью для большого числа растворителей, и их значения можно найти в справочниках. Разность между температурами кипения чистого растворителя и раствора легко измеряется. Тогда в уравнениях [8] и [9] единственной неизвестной величиной является молекулярная масса, которую можно таким образом определить очень точно. Эти методы применимы только для соединений, не диссоциирующих в выбранном растворителе.

Методами эбуллиоскопии и криоскопии можно вычислять и среднюю степень полимеризации, так как с их помощью находят среднюю молекулярную массу полимера, а молекулярная масса мономера известна.

Одним из свойств растворов, связанных с изменением количества свободных молекул растворителя, является *осмос*. Осмотические явления возникают на границе двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой перегородкой. Полупроницаемая перегородка пропускает только молекулы растворителя и препятствует проникновению через нее частиц растворенного вещества.

Сущность явления осмоса состоит в том, что происходит выравнивание концентраций соприкасающихся растворов за счет самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую перегородку из одного раствора в другой под влиянием разницы их концентраций.

Возьмем сосуд, в котором два раствора разделены гибкой полупроницаемой перегородкой (рис. 4).

При равенстве концентраций растворов число молекул растворителя, проходящих из одного раствора в другой в единицу времени, будет одинаковым, вследствие чего объемы растворов не будут изменяться. Когда же концентрации растворов разные (см. рис. 4, $C_1 > C_2$), то скорость перехода молекул растворителя

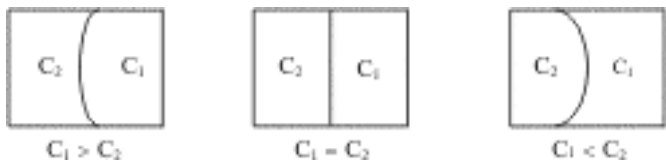


Рис.4. Схема возникновения явления осмоса

из менее концентрированного раствора выше, чем из более концентрированного. Это приводит в данном случае к увеличению объема правого раствора и уменьшению левого. Осмос прекращается, когда концентрации в обоих растворах сравниваются. Количественно это явление можно охарактеризовать величиной давления, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратилось проникновение молекул растворителя в раствор с большей концентрацией соли из более разбавленного. Такое давление называется осмотическим давлением.

Рассчитать величину осмотического давления можно по формуле:

$$\pi = CRT, \quad [10]$$

где π — осмотическое давление, C — молярная концентрация раствора (моль/л), R — универсальная газовая постоянная, T — температура в К.

Если выразить концентрацию через количество вещества и объем в литрах: n/V и подставить это отношение в уравнение [10], получим выражение:

$$\pi V = nRT, \quad [11]$$

напоминающее уравнение Менделеева-Клапейрона для идеального газа.

Используя уравнение [11], сформулируем физический смысл осмотического давления:

Осмотическое давление — это такое давление, которое создавало бы растворенное вещество в количестве n молей, если бы оно находилось в объеме раствора в газообразном состоянии при данной температуре.

Явление осмоса играет большую роль в биологии, так как свойствами полупроницаемых перегородок обладают большинство тканей организмов. Процессы обмена веществ, усвоение пищи тесно связаны с этим явлением. Резь в глазах, возникающая у человека при нырянии, также обуславливается различной проницаемостью молекул воды через глазные ткани. Этим же объясняется невозможность существования пресноводных рыб в морской воде.

До этого момента рассматривались растворы, образованные веществами со значительно отличающимися давлениями насы-

Применим к нему закон действующих масс. Тогда константа этого равновесия запишется так:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{a_{A_n B_m}},$$

а так как активность твердого вещества в таком равновесии равна единице, то получим выражение, которое называется произведением растворимости данной соли:

$$ПР(A_n B_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad [32]$$

Таким образом, произведением растворимости сильного мало-растворимого электролита в его насыщенном растворе при постоянной температуре называется произведение концентраций ионов в степенях, соответствующих индексам в формуле соединения.

Произведение растворимости является важной характеристикой труднорастворимого вещества, с помощью которой можно сформулировать условия растворения и выпадения осадка. Произведения растворимости принимают различные значения, ориентировочно от 10^{-5} до 10^{-50} . Если произведение концентраций ионов в растворе больше произведения растворимости для данной соли, то раствор этой соли является пересыщенным и выпадает осадок.

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m > ПР(A_n B_m) \quad [33].$$

Неравенство [33] отражает условие выпадения осадка.

Рассмотрим следующий пример. Смешаем раствор нитрата серебра и раствор хлорида натрия. Так как обе соли хорошо растворимы в воде, то концентрации их в растворе относительно велики, и заведомо можно утверждать, что в растворе реализуется неравенство:

$$[Ag^+][Cl^-] > ПР(AgCl),$$

так как $ПР(AgCl)$ равно $1,78 \cdot 10^{-10}$. Если же взять очень разбавленные растворы, то осадок выпадать не будет, так как

$$[Ag^+][Cl^-] < ПР(AgCl).$$

Это говорит о том, что раствор будет ненасыщенным относительно хлорида серебра.

Приведенный случай реализуется вследствие того, что у нас нет ограничений ни по одной концентрации ионов в растворе.

Но бывают случаи, когда надо предсказать, при смешении каких растворов будет выпадать осадок, если концентрация одного из ионов в растворе лимитируется другим произведением растворимости или какой-либо иной константой. Например, надо установить, в каком случае будет выпадать осадок: при смешении

менателе фигурирует значение концентрации недиссоциированных молекул растворенного вещества, которое для сильного электролита близко к нулю. Поэтому для характеристики растворов сильных электролитов вводится понятие *активных концентраций* молекул и ионов. Эти концентрации связаны с истинными концентрациями простым соотношением:

$$a_{A^+} = f_{A^+}[A^+], \quad [25]$$

где a_{A^+} — активная концентрация иона A^+ , f_{A^+} — его коэффициент активности, $[A^+]$ — истинная концентрация иона A^+ . Аналогичным образом выражаются и активные концентрации отрицательных ионов и недиссоциированных молекул.

Коэффициент активности определяет отклонение свойств растворов сильных электролитов от свойств идеальных растворов. В свою очередь, он зависит от концентрации раствора и свойств растворителя.

Поскольку в растворах сильных электролитов наблюдаются сильные электростатические взаимодействия, коэффициенты активности ионов будут зависеть от наличия в растворе любых посторонних заряженных частиц. Поэтому сравнивать активности ионов сильного электролита в разных растворах можно только при одной и той же ионной силе раствора.

Ионная сила раствора является количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий и равна:

$$J = 0,5 \sum c_i Z_i^2 \quad [30]$$

где J — ионная сила раствора, c_i — концентрация i -го иона в растворе, а Z_i — заряд i -го иона.

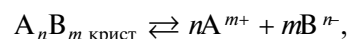
Ионная сила и коэффициент активности связаны между собой следующим выражением, предложенным Дебаем и Хюккелем:

$$\lg f_{\pm} = -0,5 Z_{\pm}^2 \sqrt{J}. \quad [31]$$

Формула [31] справедлива лишь при значениях ионной силы, меньших 0,01.

2.2. Произведение растворимости

В предыдущем разделе рассматривались растворы сильных электролитов, достаточно хорошо растворимых в воде. Но имеется большое количество мало растворимых солей. Они при растворении образуют разбавленные насыщенные растворы, т.е. в них осуществляется гетерогенное равновесие, которое описывается уравнением:



щенных паров. Рассмотрим системы, образованные двумя неограниченно растворяющимися друг в друге жидкостями, которые имеют при данной температуре соизмеримые давления насыщенных паров. В растворе молекулы обеих жидкостей не взаимодействуют между собой, и энтальпия смешения в этом случае равна нулю, так как в растворе не происходит химического взаимодействия между веществами, образующих раствор. Такой раствор называется *идеальным раствором*.

Из термодинамики известно, что для равновесия насыщенный пар — жидкость наблюдается равенство химических потенциалов компонентов в жидкой и газовой фазах:

$$\mu_{A,ж} = \mu_{A,г}. \quad [12]$$

В свою очередь

$$\mu_{A,ж} = \mu_{A,ж}^0 + RT \ln N_A \quad [13]$$

где N_A — мольная доля компонента А в растворе, а

$$\mu_{A,г} = \mu_{A,г}^0 + RT \ln p_A \quad [14]$$

где p_A — парциальное давление компонента А над раствором с мольной долей N_A .

Для чистого компонента А справедливо равенство

$$\mu_{A,ж}^0 = \mu_{A,г}^0 + RT \ln p_A^0, \quad [15]$$

где p_A^0 — давление насыщенного пара чистого компонента А. Подставив уравнения [13] и [14] в уравнение [12] и вычтя из этого равенства уравнение [15], получим выражение:

$$RT \ln p_A = RT \ln p_A^0 + RT \ln N_A \quad [16]$$

Сократив на RT и избавившись от логарифмов, получим:

$$p_A = p_A^0 N_A. \quad [17]$$

Сумма мольных долей компонентов в двухкомпонентной системе равна единице ($N_A + N_B = 1$). Используя это соотношение, уравнение [13] легко преобразовать в:

$$\frac{p_A - p_A^0}{p_A^0} = N_B \quad [18]$$

Это уравнение является математическим выражением *закона Рауля*, который формулируется так:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества.

Уравнение [17] является уравнением прямой линии. Оно также справедливо и для компонента В. На диаграмме состав — давление при постоянной температуре это будут линии, соединяющие значения давлений чистых компонентов с нулевой точкой.

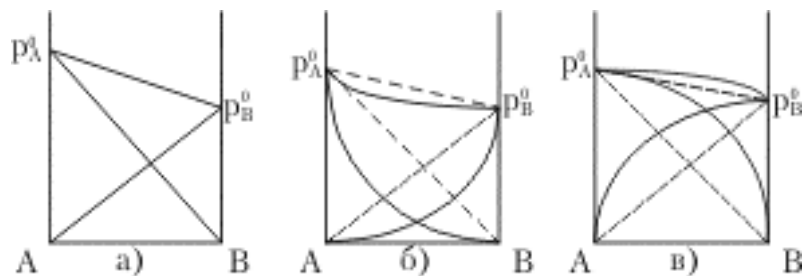


Рис. 5. Зависимости парциальных и общего давлений компонентов раствора от состава раствора

Поскольку общее давление в системе равно сумме парциальных давлений, то линия, соединяющая точки p_A^0 и p_B^0 , отражает зависимость общего давления от состава (см. рис. 5а).

Идеальные растворы на практике встречаются очень редко. Чаще молекулы веществ, образующих раствор, взаимодействуют друг с другом. Это и сольватация молекул растворенного вещества молекулами растворителя, и образование в растворе различных по составу комплексов, и другие взаимодействия. Если сила взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем сила взаимодействия между однородными молекулами, то переход в газовую фазу молекул компонентов затруднен, и парциальные давления будут меньше, чем в случае идеального раствора. В этом случае говорят, что наблюдаются *отрицательные отклонения от закона Рауля* (см. рис. 5б). Если же наоборот, силы взаимодействия однородных молекул между собой больше, чем разнородных, то это облегчает их переход из раствора в газ. Парциальные давления компонентов будут выше, чем если бы раствор был идеальным, и будут происходить *положительные отклонения от закона Рауля* (см. рис. 5в).

Возможен также случай, когда для одного и того же раствора при одних концентрациях наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при других положительные.

1.6. Физико-химические основы процесса разделения двух жидкостей перегонкой

Одной из часто встречающихся задач, встающей перед экспериментатором, является разделение двух жидкостей, смешивающихся друг с другом в любых соотношениях. Как уже было показано выше, растворение жидкостей друг в друге вызывает понижение давления насыщенных паров каждой из жидкостей. Общее давление

$$\Delta T_{пл} = iK \frac{1000n}{Mm} \quad [26]$$

$$\Delta T_{кип} = iE \frac{1000n}{Mm} \quad [27]$$

$$\pi = iCRT \quad [28]$$

2.1.3. Основы теории растворов сильных электролитов

Зная величину изотонического коэффициента, полученного экспериментально с применением метода либо эбуллиоскопии, либо криоскопии, можно вычислить значение степени диссоциации для раствора сильного электролита (см. уравнение [25]). Эти значения колеблются в зависимости от концентрации раствора в пределах 0,9–0,97. В то же время измерения электропроводности растворов показывают, что в растворах сильных электролитов отсутствуют недиссоциированные молекулы. Возникает противоречие между двумя методами исследования растворов сильных электролитов. Это противоречие удалось устранить, выдвинув следующее предположение.

Как уже отмечалось выше, при растворении солей в растворе происходит не только разрушение ионной кристаллической решетки, но и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя, в результате которого получают сольватированные частицы (см. рис. 8). За счет распределения заряда иона по поверхности сольватной оболочки образовавшиеся конгломераты остаются заряженными и могут электростатически взаимодействовать с другими частицами, имеющими противоположный заряд. В результате этого в растворе появляются нейтральные частицы, которые ведут себя как недиссоциированные молекулы. Такие частицы называются *ионными парами*. Ионную пару нельзя рассматривать как молекулу, так как расстояние между ионами в ней за счет сольватных оболочек ионов значительно больше, чем в недиссоциированных молекулах. Но в то же время существование ионных пар в растворе оказывает свое влияние на его физико-химические свойства, так как оно влияет на подвижность ионов. Поэтому растворы сильных электролитов не могут корректно характеризоваться таким понятием, как степень диссоциации. Для их характеристики введено понятие *кажущейся степени диссоциации*. На основании измерений нам кажется, что часть «молекул» сильного электролита не продиссоциировала в растворе, тогда как на самом деле образовалась ионная пара.

Применять понятие константы диссоциации для сильных электролитов также становится невозможным, так как в ее зна-

нахождению молекулярных масс диссоциирующих в растворе соединений оказались неудачными. Эти значения получались завышенными. Для растворов одной и той же концентрации и с известной молекулярной массой растворенного вещества оказывалось, что отношения экспериментально полученных изменений температур замерзания и кипения, осмотического давления к теоретически рассчитанным без учета диссоциации были одинаковыми. Это отношение было названо *изотоническим коэффициентом*, т. е. поправочным множителем, приравнивающим свойства растворов электролитов к свойствам растворов неэлектролитов.

Физический смысл изотонического коэффициента легко понять, рассмотрев следующее соотношение. Пусть число молекул растворенного вещества равно N_0 , степень диссоциации его — α , а при диссоциации растворенное вещество распадается на n частиц. Тогда число частиц, образовавшихся в растворе в результате диссоциации, будет равно $\alpha n N_0$. Число недиссоциированных молекул в растворе окажется равным $(1 - \alpha)N_0$, а общее число частиц в растворе электролита — $\alpha n N_0 + (1 - \alpha)N_0$. Так как коллигативные свойства растворов определяются числом растворенных частиц, то изотонический коэффициент, равный отношению экспериментальной величины к теоретически рассчитанной, будет описываться следующим выражением:

$$i = \frac{\alpha n N_0 + (1 - \alpha)N_0}{N_0} = \alpha n + 1 - \alpha \quad [24]$$

Иными словами, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз число частиц в растворе больше числа растворенных молекул.

Поскольку число частиц в растворе электролита всегда не меньше, чем число растворенных молекул, то изотонический коэффициент должен быть не меньше единицы. Но это утверждение не всегда справедливо, и изотонический коэффициент может принимать значения меньше единицы*.

Выразив из соотношения [24] α , получим:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad [25]$$

В формулах для расчета понижения температуры замерзания [8], повышения температуры кипения [9] и осмотического давления [10] для электролитов появится изотонический коэффициент, и они примут следующий вид:

*Это может быть связано с образованием ассоциатов.

пара смеси зависит от ее состава; как следствие этого, температура ее кипения также будет зависеть от состава жидкой смеси.

На рис. 6 представлено сечение фазовой диаграммы системы, образованной двумя жидкостями, смешивающимися друг с другом в любых соотношениях, при постоянном давлении. Нижняя кривая отражает зависимость температуры начала кипения от состава раствора. Верхняя кривая описывает изменение состава насыщенного пара с ростом температуры, или зависимость температуры начала конденсации пара от его состава. T_A и T_B — температуры кипения чистых компонентов А и В. Поскольку $T_A < T_B$, компонент А называют *низкокипящим* или *легколетучим*, а В — *высококипящим* или *труднолетучим*. Между этими кривыми располагается двухфазная область: раствор — насыщенный пар.

Рассмотрим процессы, протекающие при перегонке раствора, образованного двумя жидкостями, температуры кипения которых не сильно отличаются друг от друга. При нагревании раствора состава L_1 давление насыщенного пара над ним возрастает до тех пор, пока не станет равным внешнему давлению. Это произойдет при температуре T_1 , при которой раствор начинает кипеть. При этом состав пара станет равным V_1 . Он обогащен легкокипящим компонентом А по сравнению с исходным раствором. Вследствие этого в растворе, находящемся в колбе для перегонки, увеличивается содержание компонента В.

Образовавшийся пар поступает в дефлегматор, представляющий собой вертикальный холодильник с большой охлаждающей поверхностью. Здесь пар конденсируется и начинает стекать обратно в колбу. Снизу этот стекающий раствор обогревается парами,

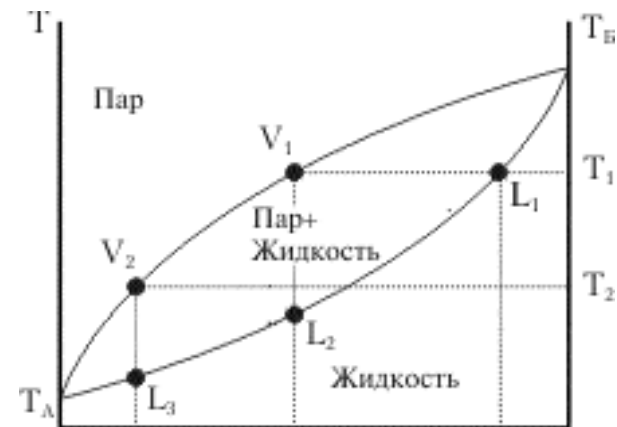


Рис.6. Фазовая диаграмма системы, образованной двумя жидкостями, смешивающимися друг с другом в любых соотношениях

температура которых выше температуры начала кипения сконденсированного раствора состава L_2 . Этот раствор вновь закипает с образованием насыщенного пара, состав которого равен V_2 . В паре компонент А будет содержаться еще в большем количестве. При достаточно высоком дефлегматоре описанный процесс будет повторяться многократно. В конце концов на выходе из дефлегматора образуется пар, содержащий только легкокипящий компонент, а в колбе после отгонки компонента А останется жидкий компонент В. Такая перегонка называется *фракционной*.

Выше была рассмотрена фазовая диаграмма, на которой линия зависимости температуры начала кипения от состава и линия состава насыщенного пара не имеют общих точек. Иными словами, состав насыщенного пара во всем интервале концентраций не равен составу равновесного с ним раствора.

На рис.7 приведены два варианта проекций фазовых диаграмм при постоянном давлении, на которых указанные выше зависимости имеют общую точку, в которой состав пара равен составу раствора. Это равенство уменьшает число степеней свободы на единицу, и по правилу фаз оно в этой точке становится равным нулю. Равенство числа степеней свободы нулю означает, что раствор данного состава кипит при постоянной температуре и называется азеотропноперегоняющимся составом или *азеотропом*.

Как видно из рис.7, приведенные фазовые диаграммы могут иметь как максимум, так и минимум на кривой зависимости температуры начала кипения раствора от состава. Составы, соответствующие этим точкам, называются азеотропом с максимумом или азеотропом с минимумом.

В случае, когда азеотроп имеет максимальную температуру кипения, он является труднолетучим составом относительно чистых компонентов. Поэтому из всех растворов, подвергающихся

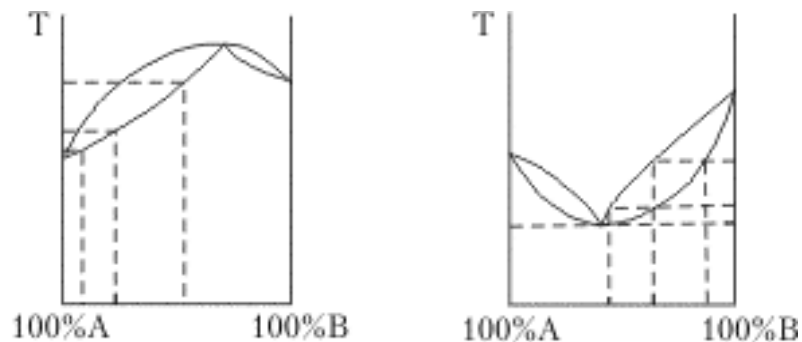


Рис. 7. Примеры фазовых диаграмм, имеющих азеотропы с максимум и минимумом температуры кипения.

ответственно равны $n\alpha C$ и $m\alpha C$, а недиссоциированных молекул АВ — $(1 - \alpha)C$. Подставив эти значения в уравнение [20], получим:

$$K = \frac{(n\alpha C)^n (m\alpha C)^m}{(1 - \alpha)C} \quad [21]$$

Так как для слабых электролитов степень диссоциации не превышает 0,03, множитель $(1 - \alpha)$ принять равным 1. Сократив на C , получим следующее уравнение:

$$K = n^n m^m \alpha^{n+m} C^{n+m-1} \quad [22]$$

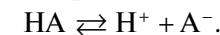
Выражение [22] связывает полную константу диссоциации электролита, который диссоциирует на n катионов и m анионов, со степенью диссоциации и концентрацией раствора. В простейшем случае, если электролит диссоциирует на два иона ($n = 1$ и $m = 1$), то уравнение [22] примет вид:

$$K = \alpha^2 C. \quad [23]$$

Это уравнение является математическим выражением *закона разведения Оствальда*.

4. Температура. При повышении температуры степень диссоциации увеличивается. Это происходит потому, что с повышением температуры увеличивается амплитуда колебания атомов в молекуле и связь между ними ослабевает. Одновременно увеличивается скорость движения молекул растворителя и их кинетическая энергия, что также способствует распаду молекул растворенного вещества на ионы за счет большего числа их столкновений с молекулами растворителя.

5. Наличие в растворе одноименных ионов. Добавление к раствору слабой кислоты ее соли или более сильной кислоты приводит к уменьшению степени диссоциации. Причину этого уменьшения легко объяснить, применив принцип Ле Шателье к равновесию:

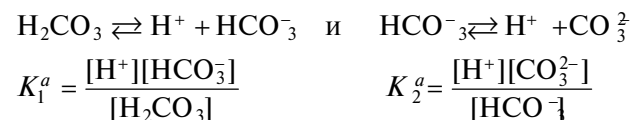


Увеличение концентрации любого из продуктов диссоциации приводит к сдвигу равновесия влево и увеличению концентрации непродиссоциировавших молекул кислоты. Это в свою очередь, согласно уравнению [19], означает уменьшение степени диссоциации.

2.1.2. Коллигативные свойства растворов электролитов

В разделе 1.5 были разобраны коллигативные свойства растворов неэлектролитов и указывалось на возможность использования их для определения молекулярных масс этих соединений. Попытки применения методов криоскопии и эбуллиоскопии к

два иона, а затем образовавшийся сложный анион или катион в свою очередь распадается на катион и другой анион и т. д. Каждая стадия характеризуется своей константой диссоциации, которые называются первой константой для первой стадии, второй для второй и т. д. Например:



Чаще дело имеют с этими константами и очень редко — с полными.

Уравнение [20] строго применимо только для идеальных растворов. При концентрациях электролитов, меньших или незначительно превышающих одномолярные, результаты расчетов с использованием констант диссоциации слабых электролитов отличаются от истинных значений незначительно.

2.1.1. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации

1. **Природа растворенного вещества.** Под природой растворенного вещества в данном случае подразумевают природу химической связи в молекулах растворенных веществ. Чем более полярна химическая связь, тем выше степень диссоциации. Вещества с ионной химической связью относятся к сильным электролитам. Ковалентной полярной связью обладают, как правило, средние и слабые электролиты.

2. **Природа растворителя.** Чем более полярна растворитель, тем выше степень диссоциации растворенного вещества. Мерой полярности молекул растворителя может служить величина их дипольного момента. Но полярность растворителя в целом лучше характеризует диэлектрическая постоянная, т. е. величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме. Если растворить хлороводород в воде и спирте, то в спирте степень диссоциации его меньше, поэтому кислотные свойства хлороводорода в спиртовом растворе будут выражены слабее.

3. **Концентрация растворенного вещества.** Увеличение содержания растворенного вещества в растворе приводит к уменьшению степени его диссоциации, так как молекула растворенного вещества будет взаимодействовать с меньшим количеством молекул растворителя. Пусть концентрация A_nB_m равна C моль/л, а степень диссоциации — α . Тогда концентрации ионов A^+ и B^- будут соот-

перегонке и лежащих слева и справа по составу от азеотропа, будут отгоняться чистые компоненты, и перегонка заканчивается получением раствора состава, равному составу азеотропа.

В случае систем с азеотропом с минимальной температурой кипения при перегонке растворов любого состава сначала отгоняется азеотропноперегоняющийся состав, а перегонка заканчивается отгонкой чистых компонентов А, если состав лежит слева от состава азеотропа, и В, если справа.

Состав азеотропа зависит от давления. Поэтому при увеличении или уменьшении давления состав азеотропа может смещаться к одному из компонентов. В конечном итоге температура точки максимума (или минимума) совпадет с температурой кипения одного из компонентов, и фазовая диаграмма примет вид диаграммы, представленной на рис.6.

Электролитическая диссоциация

2.1. Явление электролитической диссоциации

При определении температур замерзания и кипения растворов различных неорганических солей и других веществ, имеющих ионное строение, выяснилось, что растворенное вещество изменяет температуры фазовых переходов в растворах значительно сильнее, чем это следовало из расчетов по формулам [8] и [9].

Кроме того, опыты по пропусканию электрического тока через растворы и расплавы солей показали, что эти растворы и расплавы являются достаточно хорошими проводниками. Все это говорит о том, что в растворах и расплавах образуются заряженные частицы. О существовании в растворе положительных и отрицательных ионов говорит тот факт, что при прохождении электрического тока через раствор (при электролизе) ионы разряжаются на разных электродах. Положительно заряженные ионы называются *катионами*, так как они разряжаются на отрицательно заряженном электроде — *катоде*, а отрицательно заряженные ионы — *анионами*. Анионы разряжаются на положительно заряженном электроде — *аноде*.

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, получили название *электролиты*, а вещества, не проводящие электрический ток в растворах и расплавах — *неэлектролиты*. Явление распада растворенного вещества на положительно и отрицательно заряженные ионы получило название *электролитической диссоциации*.

Явление электролитической диссоциации объясняется тем, что взаимодействие полярных молекул растворителя с молекулами растворенного вещества с полярной связью, например, хлоридом водорода, приводит к ослаблению связи между атомами, образующими молекулы вещества, и их распаду на ионы (см. рис. 8). Ионная кристаллическая решетка разрушается полярными молекулами растворителя за счет электростатического взаимо-

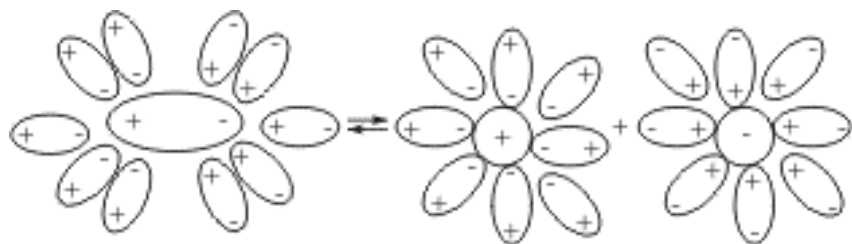


Рис.8. Схема диссоциации полярной молекулы в растворе на ионы

действия с ионами, из которых построены твердые соли. Т.е. растворение ионного кристалла всегда сопровождается электролитической диссоциацией.

Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется двумя величинами: как обратимый равновесный процесс константой равновесия, которая называется *константой электролитической диссоциации*, и *степенью диссоциации*.

Степень электролитической диссоциации показывает, какая доля молекул данного вещества распалась на ионы в растворе.

$$\alpha = N/N_0, \quad [19]$$

где α — степень электролитической диссоциации, N_0 — число растворенных молекул, а N — число молекул, распавшихся на ионы. Величина α может быть выражена в процентах, для чего ее умножают на сто.

По величине степени диссоциации все электролиты разделяются на три группы: сильные, средние и слабые.

Если α имеет значения ≤ 1 , но $> 0,3$, то такие электролиты называют сильными электролитами. К сильным электролитам относится большинство солей, щелочей и многие неорганические кислоты.

У средних электролитов значение степени диссоциации лежит в пределах $0,3 \geq \alpha > 0,03$. Примером такого электролита может служить ортофосфорная кислота.

К слабым электролитам относятся соединения, имеющие степень диссоциации меньше 0,03. Слабыми электролитами являются органические кислоты и основания. Слабыми электролитами могут быть и неорганические соединения. Это основания многозарядных катионов, заряд которых больше двух, некоторые кислоты, а также некоторые соли, такие как хлорид и цианид ртути (II), роданид железа (III) и иодид кадмия.

Поскольку процесс электролитической диссоциации является равновесным процессом и его можно в общем случае описать уравнением:



то можно применить к нему закон действующих масс и записать для этого равновесия соответствующую константу:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]} \quad [20]$$

Выражение [20] является полной константой диссоциации. На самом же деле диссоциация молекул электролита происходит ступенчато по стадиям, когда молекула диссоциирует сначала на