

## ГЛАВА 6

### РАСТВОРЫ

#### 6.1 Общее понятие о растворах и способы выражения состава растворов

Если привести в соприкосновение два или несколько веществ, то можно получить новые соединения, либо неоднородную смесь, которую можно вновь разделить на исходные составные части с помощью механических или простых физических методов, либо, наконец, однородную систему. В первом случае протекает химическая реакция, во втором - механический процесс, причем образование смеси определяется лишь усилиями, приложенными при перемешивании. Третий же случай - процесс образования раствора - является промежуточным между химическим и механическими процессами. *Растворами* называют гомогенные однородные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности. Благодаря отсутствию у растворов постоянства состава и из-за неприменимости к ним законов стехиометрии растворы приближаются к механическим смесям. С химическими соединениями их роднит однородность, другим общим признаком являются довольно значительные объемные и энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения многих веществ.

Первые обширные работы по изучению растворов принадлежат М. В. Ломоносову. Им же была намечена программа исследования растворов, сохранившая актуальность и до настоящего времени.

Различают растворы *истинные и коллоидные* (точнее коллоидные системы). При образовании истинных растворов соединения распадаются на частицы размером  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  см, т. е. растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Коллоидные растворы относятся к дисперсным\* системам - гетерогенным системам, в которых частицы одного вещества (дисперсная фаза) равномерно распределены в другом (дисперсионная среда). Размер частиц в дисперсных системах лежит в пределах от  $10^{-7}$  см до  $10^{-3}$  см (и даже более). Коллоидные растворы - это высокодисперсные ультрамикроретерогенные системы (радиус частиц  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  см). Большое распространение в природе, технике и быту имеют микроретерогенные системы (размер частиц  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  см) и грубодисперсные системы (размер частиц более  $10^{-3}$  см). В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды эти системы существуют в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях, например взвесь частиц глины в воде), эмульсий (в жидкости частицы другой нерастворимой жидкости, например молоко), аэрозолей (твердые или жидкие частицы, в газе, например дым и туман). Дисперсные системы представляют собой объект изучения коллоидной химии.

Растворы бывают газообразными (газовые смеси), жидкими и твердыми. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода - наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам относятся многие металлические сплавы.

Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как в них создаются весьма благоприятные условия для перемещения молекул и тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

\* Слово «дисперсный» происходит от латинского, *dispergere* - рассеивать, раздроблять.

Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Эти понятия условны. Если одним из составляющих растворов веществ является жидкость, а другими - газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент, которого больше.

Наряду с температурой и давлением основным параметром состояния раствора является концентрация в нем растворенного вещества.

*Концентрация* - это отношение массы растворенного вещества к массе раствора (*массовая концентрация*) или отношение количества вещества к объему раствора (*молярная концентрация*). Единицами этих концентраций служат соответственно г/л и моль/л. В аналитической практике используются также *нормальная*, или *эквивалентная* концентрация, равная отношению количества эквивалента вещества к объему раствора. Единицей этой концентрации является моль экв/л.

Молярную и нормальную концентрации обычно обозначают символами соответственно М и н. и записывают, например, так: 0,1 М (т. е. 0,1 моль/л) и 0,1 н (т. е. 0,1 моль/л). Для таких величин приняты названия соответственно *молярность раствора* и *нормальность раствора*.

Концентрация - это один из способов выражения состава раствора. Кроме того, состав раствора выражают через безразмерные относительные величины - *доли*. *Объемная доля* - отношение объема растворенного вещества к объему раствора; *массовая доля* - отношение массы растворенного вещества к массе раствора; *молярная доля* - отношение количества растворенного вещества (число молей) к суммарному количеству всех компонентов раствора. Эти величины выражают в долях единицы или в процентах.

Существуют и другие способы выражения состава раствора. В частности, концентрацию вещества в растворах, используемых для титрования, часто представляют с помощью *титра* - число грамм растворенного вещества в 1 мл раствора. В термодинамике часто используют молярную концентрацию и молярность раствора. *Молярная концентрация* - это число моль растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя; безразмерная величина, численно равная молярной концентрации, называется *молярностью* раствора, ее обозначают символом *m*.

## 6.2. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

**1. Термодинамические факторы процесса растворения. Идеальные растворы.** В результате изменения структуры веществ при переходе их из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывают, в частности, тепловые  $\Delta H$  и объемные  $\Delta V$  эффекты растворения. Так, объем раствора, образующегося при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды, оказывается равным не 2 л, а 1,93 л (25°C). В данном случае уменьшение объема (на 3,5%) обусловлено в основном возникновением водородных связей между гидроксильными группами молекул спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур воды.

Если процесс растворения протекает с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ), то в соответствии с термодинамическим уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  энтропия системы возрастает, т. е.  $\Delta S > 0$ . Если же растворение является экзотермическим процессом ( $\Delta H < 0$ ), то в соответствии с приведенным выше уравнением возможны два варианта:  $\Delta S > 0$  и  $\Delta S < 0$ . Первый вероятнее, но часто реализуется и второй, так как в силу специфичности взаимодействия в растворе чем больше  $\Delta H$ , тем более должна быть упорядочена структура раствора.

При растворении всегда происходит взаимодействие растворенного вещества с растворителем, называемое *сольватацией*. Более точно сольватацией следует считать переход вещества из стандартного газообразного состояния в стандартное растворенное

состояние. Теплоту процесса растворения можно рассматривать как сумму теплот соответствующего фазового перехода (ф. п.) растворяемого вещества и сольватации:

$$\Delta H_p = \Delta H_{ф.п.} + \Delta H_{сольв.} \quad (2.51)$$

Аналогично изменение энтропии при растворении равно:

$$\Delta S_p = \Delta S_{ф.п.} + \Delta S_{сольв.} \quad (2.52)$$

Для частного случая растворения кристаллических веществ в жидкостях первое слагаемое в этих уравнениях соответствует процессу разрушения кристаллической решетки, поэтому  $\Delta H_{ф.п.} > 0$  и  $\Delta S_{ф.п.} > 0$ . Сольватация является процессом экзотермическим ( $\Delta H_{сольв.} < 0$ ), поэтому теплота растворения (сумма  $\Delta H_{ф.п.}$  и  $\Delta H_{сольв.}$ ), может иметь различный знак. Сольватация означает упорядочение состояния системы (происходит ориентация частиц), следовательно,  $\Delta S_{сольв.} < 0$ . По абсолютной величине  $\Delta S_{сольв.}$  обычно невелико, поэтому растворение, как правило, сопровождается возрастанием энтропии.

При смешении жидкостей, молекулы которых неполярны и сходны между собой по структуре и химическим связям, тепловые и объемные изменения очень малы. Например, для процесса образования раствора толуола и бензола  $\Delta H \approx 0$  и  $\Delta V \approx 0$ . Если при образовании раствора двух жидкостей происходит лишь хаотическое распределение частиц без межчастичного взаимодействия, то теплота смешения равна нулю, а энтропия меняется лишь в результате изменения концентрации компонентов.

Смеси, процесс образования которых не сопровождается тепловыми и объемными эффектами, т. е.  $\Delta H = 0$  и  $\Delta V = 0$ , называются *идеальными растворами*. Иногда для выражения этой особенности идеальных растворов говорят, что для них энтальпия и объем аддитивны. (Для идеальных растворов, в отличие от реальных, вполне строго выполняются рассматриваемые далее термодинамические соотношения: закон Рауля и др. Это более существенная особенность, чем выполнение соотношений  $\Delta H = 0$  и  $\Delta V = 0$ :  $\Delta H$  и  $\Delta V$  могут быть близким к нулю и для растворов, далеких от идеальности.) Понятие об идеальном растворе - воображаемое; реальные растворы могут быть только более или менее близки к идеальным.

Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь его концентрацией. По некоторым свойствам к идеальным растворам близки бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества из-за их разбавленности.

Если агрегатное состояние компонентов и их смеси неодинаково, то процесс образования идеального раствора уже не будет ни изоэнтальпийным, ни изохорным. Очевидно, в этом случае

$$\Delta H_p = \Delta H_{ф.п.} \text{ и } \Delta V_p = \Delta V_{ф.п.}$$

Так, при растворении твердого нафталина в жидком бензоле

$$\Delta H_p \approx \Delta H_{пл} \text{ и } \Delta V_p \approx \Delta V_{пл}$$

т. е. наблюдаются эффекты, близкие к тем, которые отвечают плавлению нафталина - переходу в состояние жидкости (переохлажденной, если температура раствора ниже т. пл. нафталина).

**2. Растворимость.** Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.

При внесении растворимого вещества в растворитель процесс растворения идет самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) и раствор остается *ненасыщенным*, т. е. в раствор может переходить еще некоторое количество вещества. Когда энтальпийный и энтропийный факторы процесса станут одинаковыми, т. е.  $\Delta G = 0$ , система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится *насыщенным*, в такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворимого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ.

Можно получить и *пересыщенный* раствор, т. е. такой, концентрация вещества в котором выше концентрации вещества в насыщенном растворе (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы можно приготовить осторожным и медленным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов, например, солей  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Пересыщенный раствор представляет собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии ( $\Delta G > 0$ ). Встряхивание или внесение в него кристаллов того же вещества, которое находится в растворе, или другого, например изоморфного с ним, вызывает кристаллизацию, происходит выделение избытка растворенного вещества и раствор становится насыщенным. Таким образом, система переходит в состояние истинного равновесия, что сопровождается убылью энергии Гиббса.

Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.

Растворимость - наиболее изученное свойство растворов. Для различных веществ она колеблется в значительных пределах. В табл. 2.7 указана растворимость некоторых веществ в одном растворителе (в воде), а в табл. 2.8 - растворимость одного вещества (иодида калия) в различных растворителях.

Абсолютно нерастворимых веществ нет. Даже серебро и золото растворимы в воде, однако их растворимость крайне незначительна.

Если ввести в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, растворимое в них вещество, то оно распределится между этими жидкостями так, что при данных температуре и давлении отношение его концентраций в этих растворителях  $c_1$  и  $c_2$  остается неизменным (независимо от общего количества распределенного вещества), т. е.

$$c_1/c_2 = K. \quad (2.53)$$

Таблица 2.7 Растворимость некоторых веществ в воде при 20 °С

Вещество	Растворимость, г на 100 г H <sub>2</sub> O	Вещество	Растворимость, г на 100 г H <sub>2</sub> O
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (глюкоза)	200	CaCO <sub>3</sub>	0,0013
NaCl	26	AgI	0,00000013
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5		

Таблица 2.7 Растворимость иодида калия в различных растворителях при 20 °С

Растворитель	Растворимость, % (масс.)	Растворитель	Растворимость, % (масс.)
H <sub>2</sub> O	598	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,307
NH <sub>3</sub> (ж)	64,5	н- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (этиленгликоль)	33,01	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CN	0,05
CH <sub>3</sub> OH	14,97	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,00016
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1,302	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,00012

Константа равновесия  $K$  в данном случае называется *коэффициентом распределения*, а соотношение (2.53) представляет собой *закон распределения\**. Соотношение (2.53) можно рассматривать как пример применения уравнения (2.28). На законе распределения основана

широко применяемая в промышленности экстракция - процесс извлечения вещества из раствора в слой другой, не смешивающейся с раствором жидкости (экстрагента).

Растворимость определяется тремя факторами: природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и др.).

**3. Некоторые закономерности растворимости веществ различной природы.** До настоящего времени нет теории, с помощью которой можно предсказывать и вычислять растворимость. Это объясняется сложностью взаимодействия частиц в растворе, а также отсутствием общей теории жидкого состояния. Тем не менее многие наблюдаемые зависимости, связанные с растворимостью, можно объяснить.

Известно, что силы, действующие между ковалентными молекулами, обычно неспецифичны и для малополярных молекул невелики. В смеси двух жидкостей А и В, состоящих из молекул с малополярными ковалентными связями, энергия взаимодействия частиц А и В существенно не отличается от энергии взаимодействия между частицами А и А или частицами В и В. Поэтому различные жидкие вещества с ковалентной связью в молекулах обычно неограниченно растворяются друг в друге. По этой же причине молекулярные кристаллы также хорошо растворяются в таких жидкостях. Например, растворимость толуола в бензоле не ограничена, а кристаллический нафталин хорошо растворим в неполярных жидкостях.

Из сказанного становится понятной справедливость старинного, найденного из многовекового опыта правила: «подобное растворяется в подобном».

Наоборот, если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В больше, чем, А и В, то одинаковые молекулы одного и того же компонента будут связываться между собой и растворимость А в В понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора, например, полярный хлороводород мало растворим в неполярном бензоле. Этим же объясняется небольшая растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например, в воде. Молекулы  $H_2O$  в жидкой воде связаны друг с другом сильными водородными связями, поэтому притяжение неполярных молекул к молекулам воды меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу.

\* Уравнение (2.53) справедливо при условии одинакового молекулярного состава растворенного вещества в обеих фазах (должны отсутствовать как диссоциация, так и ассоциация молекул).

Очень высокая растворимость веществ часто обусловлена образованием с растворителем водородных или донорно-акцепторных связей. Например, водородные связи образуются при растворении этилового спирта в воде, а донорно-акцепторные связи - при растворении  $AgCl$  в жидком аммиаке (практически не растворимый в воде  $AgCl$  хорошо растворим в жидком аммиаке).

Растворимость солей в воде определяется разностью между энергией кристаллической решетки соли и энергией гидратации ионов. Это малая разность двух больших величин пока не может быть рассчитана теоретически с хорошей точностью. Поэтому химику-неорганику приходится руководствоваться эмпирическими закономерностями. Так, почти все соли щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Хорошо растворимы нитраты, галогениды (кроме галогенидов серебра, ртути, свинца и таллия) и сульфаты (кроме сульфатов щелочноземельных металлов и свинца). Для переходных металлов характерна небольшая растворимость их сульфидов, фосфатов, карбонатов и некоторых других солей, а также их гидроксидов.

Для сходных веществ (например, для малополярных газов) растворимость обычно закономерно уменьшается с увеличением эндотермичности теплового эффекта процесса растворения (рис. 2.18).

Установлен ряд закономерностей, характеризующих влияние природы растворителя на растворимость. К их числу относится *правило Семенченко*: растворимость данного вещества

проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных в порядке возрастания энергии межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает такому растворителю, взаимодействие молекул которого близко к взаимодействию молекул растворенного вещества. Это правило иллюстрирует рис. 2.19 (иногда создается впечатление несправедливости правила Семенченко, когда экспериментально удается получить только часть кривой, аналогичной представленной на рис. 2.19).

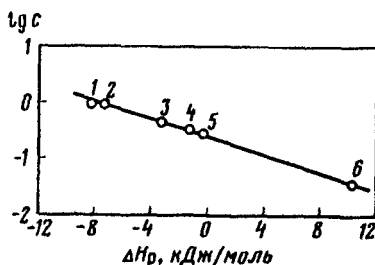


Рис. 2.18. Взаимосвязь между теплотой растворения  $\Delta H_p$  и растворимостью газов  $c$  в  $C_2H_5OH$  при  $25^\circ C$ : 1 - He; 2 - Ne; 3 -  $N_2$ ; 4 - CO; 5 - Ar; 6 -  $CO_2$

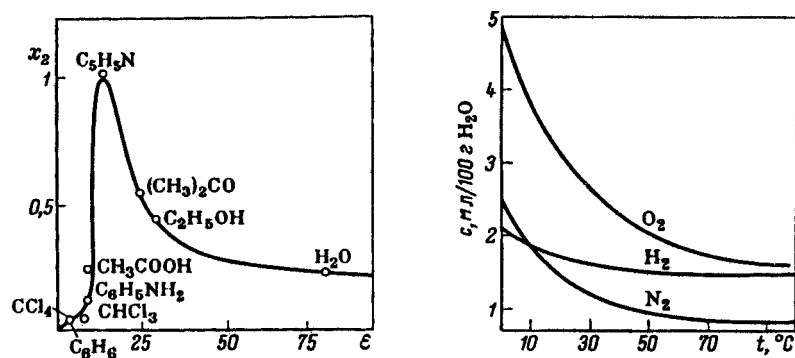


Рис. 2.19. Зависимость растворимости резорцина от диэлектрической проницаемости растворителя при  $30^\circ C$ ,  $x_2$  - мольная доля резорцина; на кривой у каждой экспериментальной точки указана химическая формула растворителя

Рис. 2.20. Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры

Правило Семенченко не является строгим. При условии химического взаимодействия между компонентами растворимость резко увеличивается (экспериментальные точки оказываются над кривой, аналогичной на рис. 2.19).

**4. Влияние на растворимость внешних условий.** Поскольку растворимость характеризует истинное равновесие, для определения влияния температуры и давления на растворимость можно воспользоваться принципом Ле Шателье: характер влияния  $T$  и  $p$  определяется соответственно знаком теплового и объемного эффектов процесса растворения  $\Delta H_p$  и  $\Delta V_p$ , а степень этого влияния - абсолютным значением этих эффектов.

*Растворимость газов в жидкостях.* Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул). Поэтому согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов понижается (рис. 2.20). Однако известны случаи, когда нагревание вызывает увеличение растворимости газов, например при растворении благородных газов в некоторых органических растворителях.

Так как при растворении газообразных веществ в жидкости объем системы уменьшается,  $\Delta V < 0$ , то рост давления способствует увеличению растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается *законом Генри* (1802 г.): **растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его давлению.**

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Например, в воде растворяется столько же кислорода из воздуха, сколько бы его растворялось при контакте воды с чистым кислородом, находящимся под давлением 21 кПа (парциальное давление кислорода в воздухе).

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и в отсутствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем. В области низких и умеренных давлений растворимость газов всегда растет с повышением давления (рис. 2.21а). При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума (рис. 2.21б). Это обусловлено тем, что изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа при очень высоких давлениях становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

Применительно к процессу растворения газа при небольших давлениях закон Генри можно сформулировать так: объем газа, растворяющегося при данной температуре в определенном количестве растворителя, не зависит от давления газа (это непосредственно следует из закона Бойля - Мариотта).

*Растворимость жидкостей в жидкостях.* При смешивании жидкостей, между молекулами которых проявляются различной силы взаимодействия, возможны три варианта растворимости: а) неограниченная растворимость, б) ограниченная растворимость, в) практически полная нерастворимость.

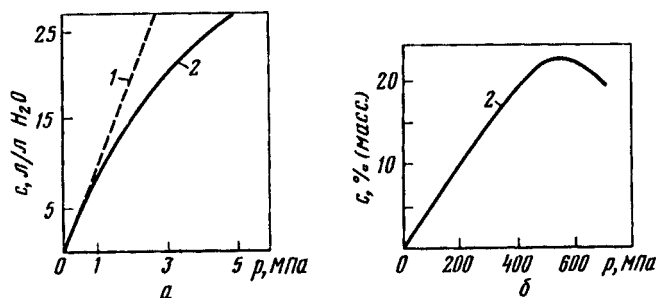


Рис. 2.21. Зависимость растворимости  $\text{CO}_2$  в воде при  $15^\circ\text{C}$  (а) и  $\text{N}_2$  в жидком диоксиде серы при  $25^\circ\text{C}$  (б) от давления:  
1 - по закону Генри; 2 - экспериментальные данные

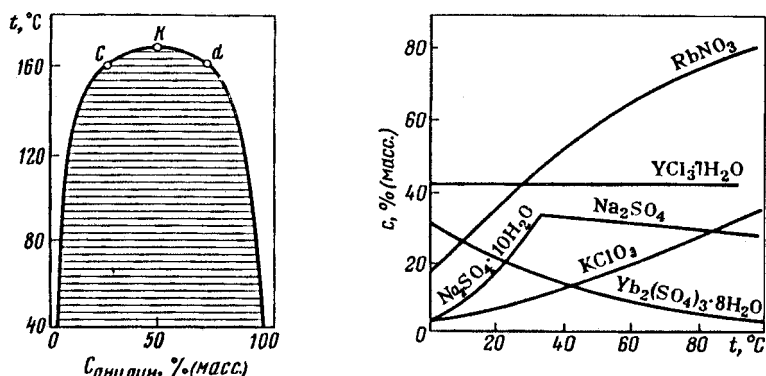


Рис. 2.22. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры

Рис. 2.23. Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры

Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, в системе вода-анилин (рис. 2.22). Кривая на рис. 2.22 разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная площадь - это область существования гетерогенной системы, т. е. расслаивания жидкой системы. Так, 50%-ная смесь анилин-вода при 160°C расслаивается на два взаимно насыщенных раствора (точки *c* и *d* на кривой отвечают соответственно концентрации насыщенного раствора анилина в воде и воды в анилине при 160°C). Температура, соответствующая точке *K*, - *критическая температура растворения*.

Это та температура, начиная с которой имеет место неограниченная смешиваемость обоих компонентов. Рост взаимной растворимости с повышением температуры в данном случае обусловлен эндотермичностью процесса растворения.

На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку объемные эффекты растворения невелики.

*Растворимость твердых веществ в жидкостях.* На растворимости твердых веществ давление значительно не сказывается (так как  $\Delta V_p \approx 0$ ). Влияние становится ощутимым лишь при очень высоких давлениях. Например, лишь при давлении порядка  $10^9$  Па растворимость нитрата аммония в воде снижается ( $\Delta V_p > 0$ ) почти вдвое.

Температура влияет на растворимость твердых веществ по-разному, что определяется, как сказано выше, знаком и величиной теплового эффекта растворения. Температурную зависимость растворимости твердых веществ часто выражают графически в виде кривых растворимости (рис. 2.23). Растворимость нитрата рубидия  $RbNO_3$  и хлората калия  $KClO_3$  при нагревании от 0 до 100°C увеличивается в несколько раз (процесс растворения протекает с поглощением теплоты). Для кристаллогидрата сульфата иттербия  $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  теплота гидратации преобладает над теплотой разрушения кристаллической решетки и процесс растворения экзотермичен, поэтому растворимость этого соединения с повышением температуры снижается. Растворимость кристаллогидрата хлорида иттрия  $YCl_3 \cdot 7H_2O$  практически не зависит от температуры, что связано с почти нулевым тепловым эффектом его растворения. На кривой растворимости сульфата натрия имеется излом, соответствующий 32,4°C. До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком кристаллогидрата  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , выше ее - с безводной солью. Резкое изменение хода кривой растворимости сульфата натрия обусловлено значительной эндотермичностью процесса растворения кристаллогидрата и экзотермичностью растворения безводной соли.

**5. Влияние на растворимость посторонних веществ.** В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Так, растворимость газов в воде часто сильно уменьшается при внесении в воду солей или других растворимых в ней веществ. Например, в 1 г воды при 20°C растворяется  $\approx 3$  см<sup>3</sup> хлора, а в 1 г насыщенного раствора  $NaCl$  растворяется всего 0,3 см<sup>3</sup> хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Например, растворимость фенола в чистой воде больше, чем в солевом растворе. Эффект понижения растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из причин высаливания может быть сольватация солей, вызывающая уменьшение числа свободных молекул растворителя, а значит, и понижение растворяющей способности жидкости.

На растворимость электролитов очень сильно влияют добавки веществ, содержащих одноименные ионы (см. разд. 6.5.7).



### 6.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это изменение обусловлено, с одной стороны, взаимодействием между компонентами и, с другой стороны, уменьшением концентрации молекул каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворимого вещества, их количественный учет очень сложен.

Общие закономерности, характерные для процесса растворения и растворов, изучают на примере очень разбавленных растворов, при образовании которых тепловой и объемный эффекты пренебрежимо малы, т. е.  $\Delta H \approx 0$  и  $\Delta V \approx 0$ . В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние очень незначительно, а растворитель практически не меняет своих свойств. Разбавленные растворы приближаются к идеальным, свойства таких растворов описываются более простыми уравнениями.

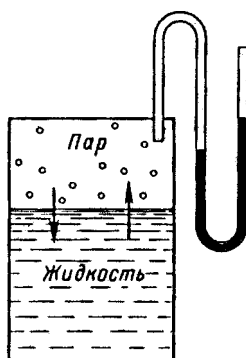


Рис. 2.24. Схема измерения давления насыщенного пара

При рассмотрении разбавленных растворов в данном разделе примем, что при изменении температуры из раствора выделяется (испаряется или кристаллизуется) только один компонент (растворитель) и что растворенное вещество не является электролитом.

**1. Давление пара над растворами.** В результате естественного процесса испарения над жидкостью образуется пар, давление которого можно измерить с помощью манометра (рис. 2.24). Эндотермический процесс испарения обратим: одновременно протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ( $\Delta G = 0$ ). Равновесное состояние системы жидкость - пар при данной температуре характеризуется *давлением насыщенного пара*.

Представим себе, что в равновесную систему жидкость - пар введено нелетучее вещество\* (его переход в паровую фазу невозможен). При образовании раствора концентрация жидкости - растворителя уменьшается, его мольная доля  $x_1$  становится меньше единицы; это вызывает нарушение равновесия жидкость - пар. В соответствии с принципом Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить влияние воздействия, т. е. происходит конденсация пара. Это означает снижение давления пара. Таким образом, можно заключить, что давление пара над раствором  $p_1$  меньше, чем над чистым растворителем  $p_1^0$ .

Понижение давления над раствором тем значительнее, чем больше вещества содержится в растворе или чем меньше мольная доля растворителя в растворе, т. е. давление насыщенного пара растворителя над раствором  $p_1$  пропорционально мольной доле растворителя  $x_1$ :

$$p_1 = Kx_1. \quad (2.54)$$

Физический смысл коэффициента пропорциональности  $K$  в этом уравнении можно показать путем следующих рассуждений. В пределе, когда  $x_1 = 1$ , т. е. растворенного вещества нет,  $p_1 = p_1^0$ , т. е.  $K = p_1^0$ . Следовательно, это уравнение может быть записано так:

$$p_1 = p_1^0 x_1, \quad (2.55)$$

т. е. **давление насыщенного пара растворителя над раствором равно произведению его давления над чистым растворителем на мольную долю растворителя** (*первый закон Рауля*, 1887 г.).

\* Нелетучим можно считать вещество, температура кипения которого примерно на  $150^\circ\text{C}$  или более отличается от температуры кипения растворителя.

Уравнению (2.55) можно придать несколько иной вид. Так как  $x_1 = 1 - x_2$  (где  $x_2$  - мольная доля растворенного вещества), то

$$p_1 = p_1^0(1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2 \text{ или } p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$$

Разделив последнее равенство на  $p_1^0$ , получим

$$(p_1^0 - p_1) / p_1^0 = x_2. \quad (2.56)$$

Следовательно, **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества** (другая формулировка первого закона Рауля, строго применимого для идеальных растворов неэлектролитов).

**2. Температуры кипения и отвердевания растворов.** В прямой зависимости от давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению (так, при  $101 \text{ кПа}$  температура кипения воды равна  $100^\circ\text{C}$ , бензола  $80^\circ\text{C}$ ).

Понижение давления пара растворителя в результате растворения в нем вещества означает необходимость повышения температуры кипения раствора для восстановления нарушенного равновесия жидкость - пар. Тогда давление насыщенного пара будет доведено до первоначального, например атмосферного. Таким образом, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.

С понижением давления пара над раствором связана более низкая температура отвердевания раствора, чем у чистого растворителя (температура отвердевания - это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой). Температура отвердевания раствора отвечает выделению из него первого кристалла твердой фазы - кристаллического растворителя (выделение в виде кристаллов даже малого количества растворителя приведет к уменьшению мольной доли растворителя в растворе).

Здесь употреблен термин «отвердевание» в смысле «начало замерзания» вместо часто применяемого в подобном изложении термина «замерзание». Замерзание означает полное затвердевание раствора, которое достигается при гораздо более низкой температуре, чем начало замерзания.

Так как для разбавленных растворов понижение давления пара растворителя пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорциональны концентрации растворенного вещества. В выражении данной зависимости (в отличие от закона Рауля) концентрацию принято указывать через моляльность  $m$ . Таким образом,

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em, \quad (2.57)$$

$$\Delta T_{\text{отв}} = Km. \quad (2.58)$$

Коэффициенты пропорциональности  $E$  и  $K$  называются соответственно *эбулиоскопической* и *криоскопической постоянной*. Для определения этих постоянных использовать тот же прием, который позволяет выяснить физический смысл константы уравнения (2.54), здесь не представляется возможным. Действительно, хотя математически  $E = \Delta T_{\text{кип}}$  и  $K = \Delta T_{\text{отв}}$  при  $m = 1$ , однако при моляльности  $m = 1$  раствор столь далек от большого разбавления (в одномоляльном растворе 342 г тростникового сахара приходится на 1 л воды!), что соотношения (2.57) и (2.58) становятся несправедливыми. Чтобы найти численные значения  $E$  и  $K$ , результаты измерения температуры кипения и начала замерзания очень разбавленных растворов следует экстраполировать на концентрацию растворенного вещества, равную 1 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом,  $E$  и  $K$  являются экстраполяционными постоянными.

Постоянные  $E$  и  $K$  не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель\*. Значения постоянных  $E$  и  $K$  для некоторых растворителей приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Эбулиоскопические  $E$  и криоскопические  $K$  постоянные некоторых растворителей

Растворитель	$E$	$K$	Растворитель	$E$	$K$
Вода	0,516	1,86	Уксусная кислота	3,1	3,9
Бензол	2,57	5,12	Нитробензол	5,27	6,9

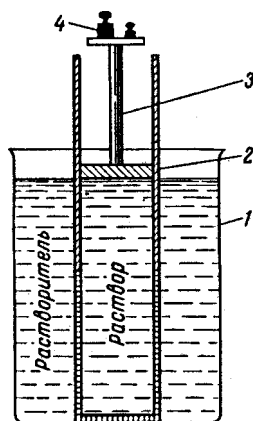


Рис. 2.25. Схема опыта, поясняющего осмотическое давление:  
1 - сосуд с растворителем; 2 - сосуд с раствором; 3 - поршень; 4 - груз

\* Можно показать, что

формула

где  $M_1$  - молярная масса растворителя; величины с индексом  $^\circ$  соответствуют  $p = 101$  кПа. Таким образом, в эти уравнения входят только характеристики растворителя.

Поскольку  $\Delta T_{\text{кип}}$  и  $\Delta T_{\text{отв}}$  изменяются пропорционально числу молей растворенного вещества, а каждый моль содержит одинаковое число молекул ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ), то эти характеристики раствора зависят только от числа частиц растворенного вещества. Отсюда следует, что **повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы (второй закон Рауля).**

**3. Осмотическое давление.** Представим себе, что в сосуд 1 (рис. 2.25) с чистым растворителем опущен цилиндр 2 с раствором. Нижняя половина цилиндра изготовлена из материала, проницаемого для растворителя, но не пропускающего частицы растворенного вещества (полупроницаемая перегородка)\*. В цилиндре перемещается поршень 3. Таким образом, имеется неравновесная система: молярная доля растворителя в сосуде 1  $x = 1$ , в растворе  $x < 1$ . Поэтому в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя переходят в цилиндр с раствором (обратный переход растворенного вещества исключен).

Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называют *осмосом*.

В результате осмоса объем жидкости в цилиндре увеличится и поршень 3 поднимется. Чтобы предотвратить возрастание объема раствора и остановить осмос, необходимо оказать внешнее давление на раствор. Внешнее давление вызывает процесс *обратного осмоса* - выход растворителя из раствора. При определенной нагрузке на поршень наступит динамическое равновесие между скоростями обоих процессов.

Гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется *осмотическим давлением*.

Изучение осмотического давления разбавленных растворов показало, что оно не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально молярной концентрации растворенного вещества  $c$  и абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной  $R$ . Таким образом,

$$p_{\text{осм}} = cRT \quad \text{или} \quad p_{\text{осм}} V = nRT \quad (2.59)$$

(во второй формуле концентрация  $c$  выражена числом молей  $n$  растворенного вещества в единице объема  $V$ ).

\* В качестве полупроницаемых перегородок для водных растворов применяют пленки растительного или животного происхождения, а также искусственные полимерные пленки (целлофан и др.). Прочные сосуды с полупроницаемыми стенками получают из неглазурованной керамики, поры которой заполнены осадком  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Второе уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, что позволило голландскому физикохимику Вант-Гоффу (1887 г.) прийти к выводу, что **осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (закон Вант-Гоффа).**

Осмотические явления широко распространены в природе. В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

**4. Определение молекулярной массы растворенного вещества.** Соотношения (2.56) - (2.59) лежат в основе четырех методов определения относительной молекулярной массы, так как она численно равна мольной массе, входящей в эти уравнения.

Уравнение (2.56) можно записать так:

$$(2.60)$$

где  $g$  - масса;  $M$  - молекулярная масса; индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Отсюда можно определить молекулярную массу растворенного вещества, зная его навеску и навеску растворителя, молекулярную массу растворителя, и измерив при данной температуре давления насыщенного пара над раствором  $p_1$  и чистого растворителя  $p_1^0$  (последнюю величину можно найти в справочнике).

Выразим согласно определению молярность раствора

формула

и введем это выражение в (2.57) и (2.58), после преобразования получим

$$(2.61)$$

$$(2.62)$$

Эти уравнения позволяют определить молекулярную массу вещества по результатам измерения повышения температуры кипения

и понижения температуры отвердевания разбавленного раствора этого вещества.

Наконец, молекулярную массу вещества можно определить, измерив осмотическое давление раствора. Расчет проводят по формуле

$$(2.63)$$

На практике наиболее часто используют криоскопический метод определения молекулярных масс, основанный на зависимости (2.62). Он особенно удобен для изучения органических соединений. Исследуемое вещество обычно растворяют в бензоле и с помощью точного термометра (термометр Бекмана) определяют  $\Delta T_{\text{отв}}$ . Реже применяют эбулиоскопический метод, основанный на измерении  $\Delta T_{\text{кип}}$ .

## 6.4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Закономерности, описанные в разд. 6.3, в частности уравнения (2.56), (2.57), (2.58) и (2.59), справедливы лишь для очень разбавленных растворов нелетучих веществ при условии, что в растворе они не диссоциируют на ионы, т. е. являются неэлектролитами. Рассмотрим свойства растворов электролитов.

**1. Электропроводность растворов.** Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток. Величиной, характерной для данного раствора, является *удельная электропроводность* - электропроводность раствора объемом  $1 \text{ см}^3$ , заключенного между электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ . Опытным путем обычно определяют не электропроводность, а электрическое сопротивление. Электропроводность является величиной, обратной сопротивлению:

$$\chi = 1 / \rho,$$

где  $\chi$  - удельная электропроводность;  $\rho$  - удельное электрическое сопротивление.

При разбавлении раствора удельная электропроводность уменьшается, так как уменьшается концентрация электролита. Электропроводность раствора, содержащего один моль-эквивалент растворенного вещества, объем которого заключен между двумя параллельно расположенными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, называется *эквивалентной электропроводностью*. Очевидно, что *эквивалентная электропроводность*  $\lambda$  равна

$$\lambda = \chi V_3, \quad (2.64)$$

где  $V_3$  - объем раствора, содержащего 1 моль-эквивалент растворенного вещества (разбавление раствора).

В отличие от удельной, эквивалентная электропроводность возрастает с уменьшением концентрации, стремясь к некоторому пределу (рис. 2.26).

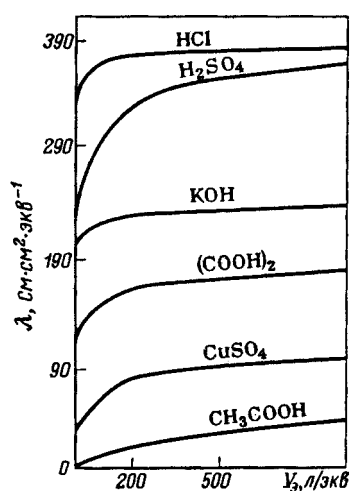


Рис. 26. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для водных растворов некоторых электролитов при 25°C

**2. Основы теории электролитической диссоциации\*.** В 1887 г. Вант-Гофф установил, что определенное экспериментально осмотическое давление в растворах электролитов (солей, кислот и оснований) превышает вычисленное по уравнению (2.59). Подобные отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям наблюдаются также для температуры кипения и температуры отвердевания растворов электролитов. По этой причине молекулярная масса, например, NaCl, определенная на основании криоскопических измерений, оказалась примерно равной 30 (действительная величина 58,6). Не зная, как можно объяснить эти отклонения, но стремясь приспособить уравнения, описывающие свойства растворов неэлектролитов, к растворам электролитов, Вант-Гофф ввел поправочный множитель  $i$ , названный *изотоническим коэффициентом\*\**. Подставляя коэффициент  $i$  в уравнение для расчета осмотического давления и в выражения законов Рауля, получаем соотношения, пригодные для описания свойств разбавленных растворов всех веществ, в том числе и для растворов солей, кислот и оснований, причем для электролитов  $i > 1$ :

$$p_1^0 - p_1 / p_1^0 = ix_2; \Delta T_{\text{кип}} = iEm; \Delta T_{\text{отв}} = iKm; p_{\text{осм}} = ic_2RT.$$

Коэффициент  $i$ , физический смысл которого Вант-Гофф не выяснил, зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение  $i$  одинаково во всех четырех приведенных уравнениях. Аррениус установил, что подобно закономерностям изменения эквивалентной электропроводности растворов солей, кислот и оснований коэффициент  $i$  растет при разбавлении раствора.

Отмеченные выше отклонения свойств растворов, определенных экспериментально, от вычисленных нельзя объяснить ничем иным, кроме как увеличением числа частиц растворенного вещества, т. е. диссоциацией молекул электролита в растворе на более мелкие частицы.

\* Рассмотренные в данном разделе закономерности строго применимы только к слабым электролитам (см. разд. 6.5.2).

\*\* Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*.

Установив, что значения коэффициента  $i$ , полученные по результатам измерения понижения температуры замерзания раствора, совпадают с рассчитанными на основании данных по электропроводности, т. е. выяснив, что растворы электролитов ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока, и в его отсутствие, Аррениус пришел к следующему выводу: диссоциация молекул растворенных электролитов на ионы происходит не под действием тока (как считали в то время), а уже в процессе растворения, независимо от того, пропускают через раствор электрический ток или нет. Такой распад молекул электролитов на ионы в среде растворителя получил название *электролитической диссоциации* (или *ионизации*). В результате этого процесса в растворе увеличивается число частиц, поэтому коэффициент  $i$  принимает значения больше единицы.

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием степени электролитической диссоциации (ионизации). *Степень электролитической диссоциации*  $\alpha$  равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества. Величина  $\alpha$  показывает долю молекул электролита, распавшихся на ионы.

Можно предположить, что эквивалентная электропроводность растворов электролитов пропорциональна степени электролитической диссоциации в растворе:

$$\lambda = K\alpha. \quad (2.65)$$

Из рис. 2.26 следует, что при очень большом разбавлении электролиты полностью распадаются на ионы, т. е. в этих условиях  $\alpha = 1$ . Таким образом, воспользовавшись приемом, аналогичным приему для нахождения константы уравнения (2.54), приходим к выводу, что коэффициент пропорциональности  $K$  равен эквивалентной электропроводности при очень большом (бесконечном) разбавлении  $\lambda_\infty$ , т. е.  $K = \lambda_\infty$ . Подставляя это значение  $K$  в (2.65), получим

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty, \quad (2.66)$$

т. е. степень электролитической диссоциации равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении раствора к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Удобно определять  $\alpha$  также с помощью коэффициента  $i$ , который сравнительно легко измеряется эбулиоскопическим или криоскопическим методом.

Рассмотрим раствор, содержащий 1 моль электролита, т. е.  $N_A$  молекул (число Авогадро). Если каждая из них распадается на  $m$  ионов, то при степени диссоциации  $\alpha$  в растворе число образующихся ионов и число непродиссоциированных молекул составит соответственно:

$$N_A m \alpha \quad \text{и} \quad N_A - N_A \alpha = N_A (1 - \alpha).$$

Общее число частиц (молекул и ионов) после растворения равно

$$N_A m \alpha + N_A (1 - \alpha).$$

Отношение этого числа к числу молекул растворенного вещества даст изотонический коэффициент:

формула

откуда

$$(2.67)$$

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на *сильные*, *слабые* и *средней силы*. Принято считать сильными электролитами те, для которых  $\alpha > 30\%$ , слабыми - если  $\alpha < 3\%$  и средней силы - если  $3\% < \alpha < 30\%$ , причем все указанные значения  $\alpha$  относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации, о которых сказано ниже.

К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , муравьиная  $\text{HCOOH}$ , сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , гидроксиды многих d-элементов [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и др.], а также немногие соли [ $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  и др.].

## 6.5. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диссоциация - обратимый процесс\*, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов  $\text{K}_n\text{A}_m$



\* Исключение составляет диссоциация некоторых сильных электролитов, в частности галогенидов щелочных металлов. Диссоциация их в водном растворе практически необратима.

можно охарактеризовать константой равновесия:

$$(2.68)$$

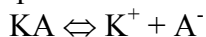
Константу равновесия данного процесса называют *константой диссоциации* (ионизации).

Уравнение закона действия масс (2.68) справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Ниже рассмотрено применение уравнения (2.68) для различных типов ионных равновесий.



**1. Равновесие в растворах слабых электролитов.** При растворении слабого электролита КА в растворе установится равновесие



Применяя к нему закон действия масс, можно написать:

$$(2.69)$$

Если растворен 1 моль электролита, степень электролитической диссоциации которого равна  $\alpha$ , то число моль образовавшихся ионов  $K^+$  и  $A^-$  в единице объема (т. е. молярная концентрация) и число моль непродиссоциированного вещества КА в единице объема составит:

$$[K^+] = \alpha / V_m; [A^-] = \alpha / V_m, [КА] = (1-\alpha) / V_m,$$

где  $V_m$  - объем раствора, содержащего 1 моль электролита; величина  $V_m$  (разбавление) обратна молярной концентрации  $c$ .

Подставляя выражения для  $[КА]$ ,  $[K^+]$ ,  $[A^-]$  в уравнение (2.69), получим:

$$(2.70)$$

где  $c$  - молярная концентрация электролита.

Соотношение (2.70) называется законом разбавления (Оствальд, 1888 г.). Оно выражает зависимость степени диссоциации от концентрации электролита. Если  $\alpha \ll 1$ , то согласно (2.70)

$$(2.71)$$

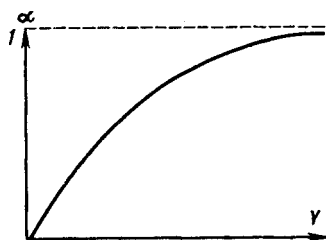


Рис. 2.27. Зависимость степени электролитической диссоциации от разбавления раствора

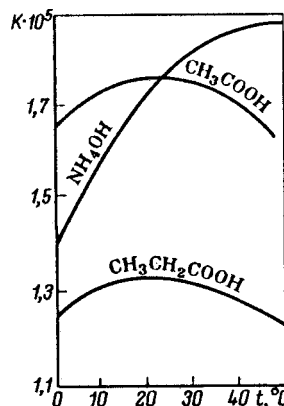


Рис. 2.28. Зависимость константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры

Величина  $K$  зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных  $CH_3COOH - CH_2ClCOOH - CHCl_2COOH - CCl_3COOH$  обусловлено оттягиванием электронов от группы  $OH$  электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов  $K < 10^{-4}$ . При  $K < 10^{-4}$  и  $c = 0,1$  моль/л согласно формуле (2.71)  $\alpha < 3\%$ , что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Согласно (2.70) степень электролитической диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора растет. Так, для раствора, содержащего 1 моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 1л  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha = 0,0038$  (0,38%), при 100 - кратном разбавлении раствора  $\alpha$  возрастает до 0,041 (4,1%), при 10000 - кратном - до 0,306 (30,6%). Схематически эта зависимость представлена на рис. 2.27. При очень большом разбавлении  $\alpha$  достигает предела.

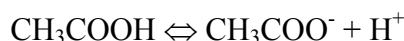
Уравнению (2.70) можно придать иной вид, подставив в него значение  $\alpha$  из уравнения (2.66):

$$(2.72)$$

С помощью этого уравнения можно вычислить константу диссоциации на основании результатов измерений электропроводности.

Константа диссоциации является характерной величиной для данного электролита и растворителя и зависит лишь от температуры. Повышение температуры оказывает различное на нее влияние (рис. 2.28.). Для многих веществ константа диссоциации проходит через максимум. В соответствии с принципом Ле Шателье это объясняется переменной знака  $\Delta H$  процесса диссоциации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул.

Как указано выше, на состояние равновесия электролитической диссоциации слабого электролита влияет его концентрация в растворе. Ионное равновесие можно сместить также изменением концентрации одного из находящихся в растворе ионов. Так, введение в систему



сильно диссоциирующей соли уксусной кислоты, например  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , увеличивает концентрацию ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , что вызывает значительный сдвиг равновесия диссоциации влево и понижение кислотности среды.

Подобным же образом уменьшается концентрация ионов  $\text{OH}^-$  при введении в водный раствор аммиака какой-нибудь аммонийной соли. Таким образом, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает его диссоциацию.

**2. Растворы сильных электролитов.** Строго говоря, закон действия масс применим лишь к идеальным газам и идеальным растворам, поскольку он имеет статистическое обоснование, не учитывающее влияние силовых полей частиц. Опыт показывает, что этот закон применим и к разбавленным растворам слабых электролитов и неэлектролитов.

Даже для очень разбавленных растворов сильных электролитов уравнение (2.68) неприменимо, константа диссоциации, определенная с помощью вытекающих из (2.68) соотношений (2.70) и (2.72), зависит от концентрации,  $K = f(c)$ .

Поведение сильных электролитов в растворах не соответствует их полной ионизации, что обнаруживается экспериментально. Так, для растворов хлорида натрия, который полностью распадается на ионы, следовало бы ожидать, что изотонический коэффициент  $i = 2$ . Однако этого не наблюдается. Только в предельно разбавленных растворах  $\text{NaCl}$  значение  $i$  приближается к двум. Эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов не остается постоянной при изменении концентрации, как этого можно ожидать при полной диссоциации, а увеличивается при разбавлении растворов.

Особенности поведения сильных электролитов обусловлены тем, что ионы в растворе взаимодействуют благодаря наличию значительных электростатических сил. Взаимодействие усиливается с ростом концентрации электролита в растворе, т. е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом каждый ион в растворе окружается противоположно заряженными ионами, а ионы одноименного знака отдаляются друг от друга. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов подобно их

положению в кристаллах, но в более удаленных друг от друга положениях. При этом ионы сольватируются, что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя. Такое взаимодействие ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя вызывает уменьшение скорости их движения в электрическом поле, что ведет к понижению электропроводности с увеличением концентрации.

В растворах сильных электролитов при повышенных концентрациях может происходить также ассоциация ионов. В водных растворах установлено образование сложных ионов, например  $\text{BaCl}^+$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{LiCl}_2^-$ . При разбавлении раствора эти частицы диссоциируют. Поэтому с повышением концентрации сильных электролитов в растворе даже при полной их диссоциации свойства раствора изменяются аналогично тому, как если бы уменьшалась степень диссоциации электролита.

Указанные изменения не связаны с изменением истинной степени диссоциации, как это имеет место у слабых электролитов, а обусловлены проявлением кажущейся степени диссоциации. Поэтому уравнение закона действия масс, выраженное через концентрации веществ, неприменимо для растворов сильных электролитов.

Закон действия масс становится справедливым для растворов любых концентраций при подстановке в него вместо аналитической (измеряемой) концентрации эффективной концентрации - *активности* (данное понятие введено американским ученым Г. Льюисом в 1907 г.).

Эта характеристика компонента, которая связана с другими термодинамическими величинами [ $\Delta G$  и др., см. уравнения (2.31), (2.55) и др.] так же, как в идеальном растворе связана с ними концентрация. Иными словами, активность является условной концентрацией, при использовании которой законы, описывающие растворы, имеют одинаковую форму независимо от концентрации. Активность количественно отражает взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя.

Введение понятия об активности не раскрывает механизма процессов этих взаимодействий. Это лишь удобный прием, позволяющий определять свойства любых растворов. Активность  $a$  связана с аналитической концентрацией  $c$  с уравнением

$$a = \gamma / c, \quad (2.73)$$

где  $\gamma$  - коэффициент активности.

Коэффициент активности характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов и вообще реальных растворов от идеальных растворов (понятие об активности применимо к растворам не только электролитов, но и любых других веществ).

Для предельно разбавленных растворов, в которых практически отсутствуют силы взаимодействия ионов из-за их отдаленности друг от друга,  $a = c$ , т. е.  $\gamma = 1$

Таблица 2.70. Константы диссоциации некоторых соединений и ионов в воде при 25°C

Соединение (ион)	K	Соединение (ион)	K
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCN}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{HCO}_3^-$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$\text{H}_2\text{S}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$\text{HF}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{HS}^-$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HSO}_4^-$	$1,0 \cdot 10^{-2}$		

Активность и коэффициент активности можно определить на основании экспериментальных данных (по повышению температуры кипения и понижению температуры отвердевания растворов, по давлению насыщенного пара над раствором и др.).

**3. Диссоциация кислот, оснований и солей в воде.** Кислоты диссоциируют в воде на катион водорода  $H^+$  (точнее - катион гидроксония  $H_3O^+$ ) и на анион. В табл. 2.10 приведены значения констант диссоциации (ионизации) некоторых электролитов в воде, в том числе кислот.

Максимальное число ионов водорода, образующихся из одной молекулы кислоты, определяет ее основность. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя один ион водорода за другим, и каждая ступень диссоциации характеризуется определенной константой диссоциации. Так, для ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$  константы диссоциации каждой ступени при  $25^\circ C$  равны:

#### Константы диссоциации

Первый ион водорода отрывается от молекулы легче, последующие все труднее, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка. Поэтому в не очень разбавленных растворах фосфорной кислоты ионов  $PO_4^{3-}$  мало. Соотношения  $K_1 > K_2 \dots$  характерны и для других многоосновных кислот. Можно считать, что каждая последующая константа диссоциации ориентировочно меньше предыдущей в  $10^5$  раз.

Способностью многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей.

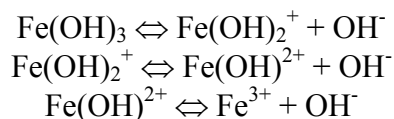
Как уже было отмечено, константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не меняется при разбавлении раствора. Поэтому она является важной характеристикой электролита.

Сила бескислородных кислот  $H_n^+E^{-n}$  зависит от радиуса иона элемента и его степени окисления, она увеличивается с ростом ионного радиуса и с уменьшением условного заряда иона  $n$ .

Сила кислородсодержащих кислот, формула которых имеет общий вид  $E^{+(2m+n)}O_m(OH)_n$ , зависит как от природы элемента  $E$ , так и от значений  $m$  и  $n$ . Ввиду большой электроотрицательности атома кислорода он оттягивает электроны от связей  $O-H$ , и поэтому сила кислот увеличивается с ростом числа атомов кислорода  $m$  и уменьшением  $n$  - числа связей  $O-H$ . Кроме того, она растет с увеличением степени окисления элемента.

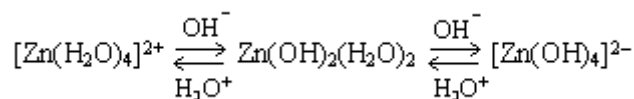
О закономерностях изменения силы кислородсодержащих кислот можно судить по значениям первой константы диссоциации этих кислот в водных растворах:  $Cl(OH)$ , т. е.  $HOCl$ ,  $B(OH)_3$ ,  $Si(OH)_4$ ,  $Te(OH)_6$  ( $m = 0$ ) являются слабыми кислотами (для них  $K_1 < 10^{-8}$ );  $NO(OH)$ , т.е.  $HNO_2$ ,  $SO(OH)_2$ , т.е.  $H_2SO_3$ ,  $IO(OH)_5$ , т.е.  $H_5IO_6$  ( $m = 1$ ) - значительно сильнее (для них  $K_1 = 10^{-5} \div 10^{-2}$ );  $NO_2(OH)$ , т.е.  $HNO_3$ ,  $SO_2(OH)_2$ , т.е.  $H_2SO_4$  ( $m = 2$ ) - сильные кислоты.

Основания диссоциируют в воде с образованием гидроксид-ионов  $OH^-$ . Основания многозарядных катионов диссоциируют ступенчато, например:



Этим объясняется способность оснований многовалентных металлов образовывать основные соли, например  $Zn(OH)Cl$ ,  $Cu_2(OH)_2CO_3$ .

Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типу. Примером служит диссоциация гидроксида цинка:

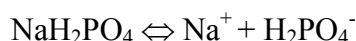


В кислой среде равновесие сдвигается влево, в щелочной - вправо. Это находится в соответствии с законом действия масс. Оба процесса приводят к образованию очень слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$ .

Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются амфотерными. К амфотерным электролитам относятся  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и многие др. Амфотерность проявляется и у соединений, содержащих большие атомы неметаллов, например у иодноватистой кислоты  $\text{HIO}$ .

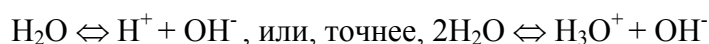
Соли при электролитической диссоциации в воде образуют катионы металлов или комплексные катионы и одноатомные или многоатомные анионы. Соли бывают *средние* [например  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], *кислые* ( $\text{CaHPO}_4$ ), *основные* [ $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ ].

Кислые соли диссоциируют ступенчато, легко отщепляя вначале ионы металлов, а затем ионы водорода, например:



В последних двух ступенях равновесие смещено влево, поэтому ионов  $\text{H}^+$  в растворе очень мало.

**4. Диссоциация воды.** Закон действия масс применим для процесса диссоциации воды. Вода весьма незначительно, но все же диссоциирует на ионы:



(Для простоты записи вместо иона гидроксония далее будем указывать негидратированный ион  $\text{H}^+$ . Эта замена совершенно условна, так как протонов в воде не может быть, по расчетам один протон может появиться, если объем раствора равен  $10^{76}$  л.) Следовательно, вода является типичным амфотерным электролитом, т. е. она может действовать в равной степени и как кислота, и как основание.

Запишем выражение для константы равновесия диссоциации воды, учитывая, что безразмерная относительная концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  (ж) равна 1 (см. разд. 4.7.8):

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (2.74)$$

Данную константу равновесия, характеризующую произведение молярных концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , называют *ионным произведением воды* и обозначают  $K_w$  или  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ . Значение  $K_w$  можно вычислить из  $\Delta G^\circ$  реакции диссоциации воды по формуле (2.30):

формула

$$K_w = 1,007 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$$

Увеличение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксид-ионов, и наоборот. Равновесие между ионами  $H^+$  и  $OH^-$  существует не только в воде, но и во всех водных растворах. Поэтому соотношение (2.74) может характеризовать кислотность и основность различных сред. Для процесса  $\Delta H_{298}^\circ = -58$  кДж/моль; диссоциация же воды является эндотермическим процессом. Отсюда в соответствии с принципом Ле Шателье температура оказывает значительное влияние на  $K_w$  (рис. 2.29).

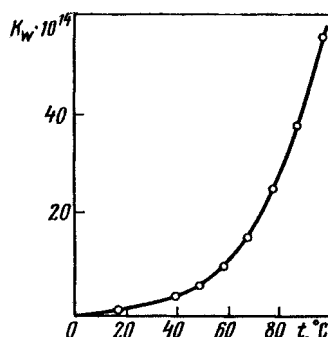
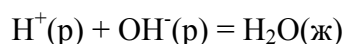


Рис. 2.29. Зависимость константы диссоциации воды от температуры

Так как  $K_w \neq 0$ , то не может быть водного раствора, в котором концентрация  $H^+$  или  $OH^-$  равнялась бы нулю. Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют совместно ионы  $H^+$  и  $OH^-$ .

*В нейтральной среде*

$$[H^+] = [OH^-] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

*в кислой среде*

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] < 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

*в щелочной среде*

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] > 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для характеристики кислотности (щелочности) среды можно пользоваться любой из этих величин, так как

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] \quad \text{и} \quad [OH^-] = 10^{-14} / [H^+].$$

Обычно кислотность и щелочность среды характеризуют концентрацией водородных ионов.

Строго говоря, постоянство ионного произведения воды справедливо лишь в том случае, если аналитические концентрации ионов заменены их активностями. Это особенно важно для концентрированных водных растворов сильных кислот и оснований (для малых

концентраций  $H^+$  и  $OH^-$  значения концентрации и активности практически совпадают).

Для оценки кислотности, нейтральности и щелочности водных растворов удобно пользоваться не концентрацией водородных ионов, а *водородным показателем* рН. Он равен десятичному логарифму значения молярной концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (2.75)$$

Например, если  $[H^+] = 10^{-5}$  моль/л, то  $pH = -\lg 10^{-5} = 5$ .

Для *нейтральной среды*

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л, } pH = 7,$$

для *кислой среды*

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л, } pH < 7,$$

для *щелочной среды*

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л, } pH > 7.$$

Таблица 2.11 Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал рН перехода окраски	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Метилловый фиолетовый	0-3	Желто-зелёная	Фиолетово-голубая
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5-8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3-10,0	Бесцветная	Красная
Индиго карминовый	12-14	Голубая	Желтая

Чем выше концентрация водородных ионов, тем меньше рН. Водородный показатель может быть немного больше 14 (в сильнощелочной среде), а также может принимать отрицательные значения (в очень кислой среде).

Водородный показатель измеряется различными методами. Сравнительно грубое, но быстрое определение рН может быть произведено с помощью специальных реактивов - *кислотно-основных индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов приведены в табл. 2.11.

Точное значение рН определяют потенциометрическим методом. Для этого измеряют эдс гальванического элемента, имеющего электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. В качестве такого электрода обычно используют стеклянный электрод, действие которого основано на свойстве тонкой стеклянной мембраны обменивать ионы  $Na^+$  на ионы водорода.

**5. Буферные растворы.** В лабораторной практике часто требуется применять растворы с вполне определенным и постоянным значением рН. Очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением рН нельзя получить путем разбавления растворов сильных кислот или оснований, так как незначительные количества  $CO_2$  из воздуха, щелочей из стекла посуды или незначительных примесей кислотного или основного характера в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию растворов. Растворы, обладающие способностью сохранять определенное значение рН, готовят смешиванием слабых кислот и слабых оснований с их солями.

Рассмотрим раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия. Из уравнения константы диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  следует, что

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

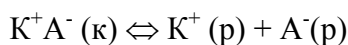
При введении в раствор хорошо диссоциирующего ацетата натрия диссоциация кислоты подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  становится почти равной общей концентрации кислоты, а концентрация ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  - общей концентрации соли. Тогда предыдущее уравнение можно записать в общем виде так:

$$[\text{H}^+] = K [\text{Кислота}] / [\text{Соль}] \quad (2.76)$$

Так как константа диссоциации при данных условиях - постоянная величина, то концентрация водородных ионов в таком растворе определяется только соотношением концентраций кислоты и ее соли и не зависит от абсолютного значения концентраций. Поэтому разбавление этого раствора практически не изменит его рН. Даже добавление некоторого количества сильной кислоты не повлияет заметно на рН такого раствора, так как введенные ионы  $\text{H}^+$  свяжутся с кислотным анионом в недиссоциирующие молекулы слабой кислоты. Почти не изменится рН и при добавлении щелочи.

Растворы слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли), концентрация водородных ионов в которых почти не меняется при введении в них сильной кислоты или сильного основания, называются *буферными растворами*. Такие растворы играют большую роль в регулировании биохимических процессов в организмах животных и растений, широко применяются в лабораторной практике.

**6. Ионное равновесие в системе раствор - осадок.** Закон действия масс применим к гетерогенной равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого электролита (соли, основания, кислоты) и его ионов в насыщенном растворе:



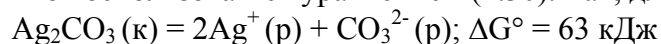
При установившемся гетерогенном ионном равновесии в раствор переходит в единицу времени столько ионов, сколько их снова возвращается в осадок (вследствие ничтожно малой растворимости считаем, что степень ионизации электролита в растворе равна 1). Константа равновесия для данной системы равна

$$K = [\text{K}^+] [\text{A}^-]. \quad (2.77)$$

Если малорастворимый электролит имеет сложный состав  $\text{K}_a\text{A}_b$  и при его диссоциации образуется более двух ионов, то в выражении константы равновесия  $K$  записывают концентрации ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам  $a$  и  $b$ .

Следовательно, для насыщенного водного раствора малорастворимого электролита произведение равновесных молярных концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре есть величина постоянная. Она называется *произведением растворимости* и обозначается символом ПР.

Для расчета ПР можно воспользоваться уравнением (2.30). Так, для карбоната серебра



Зная  $\Delta G^\circ$  данной реакции, находим  $K_c = \text{ПР} = 9,05 \cdot 10^{-12}$ .

Чем меньше величина ПР, т. е. чем меньше константа равновесия в системе раствор - осадок, тем в меньшей степени в соответствии с уравнением (2.30) осуществляется переход вещества в раствор.



Зная ПР, можно вычислить концентрацию ионов и соли в насыщенном растворе, т. е. ее растворимость. Например, для системы



где  $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-]$ , ПР  $\text{AgSCN} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1,16 \cdot 10^{-12}$ ,

откуда  $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = (1,16 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Следовательно, равновесная концентрация AgSCN в растворе равна  $1,08 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

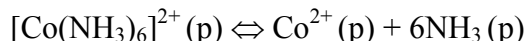
Исходя из произведения растворимости, можно установить, выпадает или нет данная соль в осадок. Так, в 0,001 М растворе  $\text{CaSO}_4$  осадок не выпадает, так как

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6},$$

что меньше, чем ПР $_{\text{CaSO}_4} = 63 \cdot 10^{-6}$ . Следовательно, 0,001 М раствор  $\text{CaSO}_4$  - ненасыщенный, и при введении в этот раствор кристаллов соли они будут растворяться. Если же  $[\text{K}^+][\text{A}^-] > \text{ПР}$ , то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Так как ПР = const, то при введении одноименного иона в систему раствор - осадок равновесие смещается в направлении выпадения осадка. Так, при добавлении хорошо растворимой соли  $\text{BaCl}_2$  к насыщенному раствору  $\text{BaSO}_4$  концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  возрастает, что приведет к связыванию ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , т. е. к образованию осадка  $\text{BaSO}_4$ . Данную закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимой соли.

**7. Диссоциация комплексных ионов.** Применим закон действия масс к диссоциации комплексов. В растворе комплексные ионы диссоциируют как слабые электролиты, в конечном итоге на составные части иона\*:



\* Приведенная запись является условной. В действительности идет замещение лигандов растворителем:

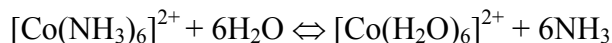


Таблица 2.12. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водном растворе при 25°C

Ион	$K_H$	Ион	$K_H$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{-23}$	$[\text{FeSCN}]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

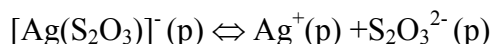
Обычно равновесие сильно сдвинуто влево. Действительно, для данного процесса константа равновесия, называемая константой нестойкости, равна:

формула

Чем больше константа нестойкости, тем легче распадается комплексный ион на составные части и, следовательно, тем менее он устойчив (табл. 2.12).

Устойчивость комплексов часто характеризуют обратной величиной  $1 / K_H = \beta$ , называемой константой устойчивости комплекса.

Комплексные ионы, как правило, диссоциируют ступенчато, например:

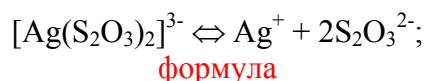


Каждая ступень характеризуется своей константой. В данном случае  $K_{\text{H}_1} = 2,3 \cdot 10^{-3}$  и  $K_{\text{H}_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ .

Общая константа нестойкости многоступенчатой диссоциации комплекса равна произведению констант нестойкости по всем ступеням диссоциации:

$$K_{\text{H}} = K_{\text{H}_1} K_{\text{H}_2} \dots, \text{ причём } K_{\text{H}_1} > K_{\text{H}_2} > \dots$$

К диссоциации комплексного иона применимо правило смещения ионного равновесия при изменении концентрации в растворе одноименного иона. Покажем влияние одноименного иона на примере диссоциации иона  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ :

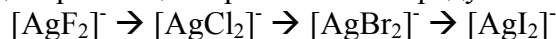


Если увеличить концентрацию ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , например, введением в раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , то равновесие сместится влево (при возрастании числителя дроби в выражении для  $K_{\text{H}}$  должен возрасти и знаменатель - условие постоянства значения  $K_{\text{H}}$ ). Следовательно, увеличится и концентрация нераспавшегося комплексного иона. Наоборот, удаление тиосульфатного иона из раствора вызывает разложение комплекса.

Процесс комплексообразования сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Константа нестойкости связана уравнением (2.30) - с энергией Гиббса, т. е. с изменением и энтальпийного  $\Delta H$ , и энтропийного  $T\Delta S$  факторов.

Энтальпийный фактор обусловлен энергией связи между лигандами и комплексообразователем. Если эта связь близка к чисто ионной, то ее энергия растет с увеличением заряда иона и с уменьшением радиусов взаимодействующих частиц. Например, ион  $\text{Al}^{3+}$  образует более устойчивый комплекс с небольшими ионами  $\text{F}^{-}$ , чем с большими ионами  $\text{Cl}^{-}$ . Большой однозарядный ион  $\text{ClO}_4^{-}$  проявляет очень малую склонность к комплексообразованию с ионами металлов.

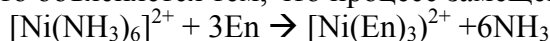
Если связь между атомом комплексообразователя и лигандами преимущественно ковалентная, то она прочная в соединениях с лигандами, имеющими свободные разрыхляющие молекулярные  $\pi$ -орбитали, или с лигандами, способными отдавать электронные пары на свободные d-орбитали атомов металлов. Так, прочные комплексы образуют переходные металлы VII, VIII и I групп, т. е. d-элементы середины больших периодов, лигандами в этих комплексах являются анионы или полярные молекулы, склонные к образованию донорно-акцепторной связи. В ряду



прочность комплексного иона повышается за счет увеличения степени ковалентности связи  $\text{Ag}-\Gamma$  при переходе от  $\text{F}^{-}$  к  $\Gamma$ .

Энтропийный фактор особенно сильно проявляется при замене лигандов, занимающих по одному координационному месту во внутренней сфере (монодентатные лиганды), на лиганды, каждый из которых способен занимать по два и больше мест (полидентатные лиганды). Например, аммиак  $\text{NH}_3$  занимает одно координационное место в комплексе, а этилендиамин (En)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  - два. Несмотря на то, что по количеству теплоты, выделяющейся в реакциях комплексообразования, две молекулы  $\text{NH}_3$  эквивалентны одной молекуле En, комплексы этилендиамина значительно устойчивее аналогичных комплексов

аммиака. Так, константа нестойкости комплексов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$  соответственно равна  $1,8 \cdot 10^{-9}$  и  $7,8 \cdot 10^{-20}$ . Это объясняется тем, что процесс замещения лигандов



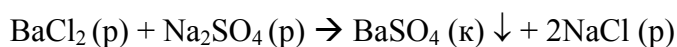
протекает с увеличением числа частиц, а это ведет к росту энтропии.

В еще большей степени возрастает прочность комплекса при замене монодентатных лигандов на этилендиаминтетраацетатный ион (ЭДТА), занимающий три или шесть координационных мест (хелатный эффект, см. разд. 7.5). Реакцию образования очень прочных комплексных соединений щелочноземельных, редкоземельных и других металлов с ЭДТА используют в химическом анализе и других областях.

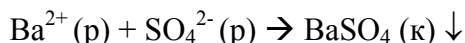
**8. Обменные реакции.** Реакции обмена между ионами протекают обычно с большой скоростью.

Рассмотрим четыре типичных варианта обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в направлении образования продуктов реакции.

*Реакции, идущие с выделением осадка.* Такая реакция протекает, например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия:

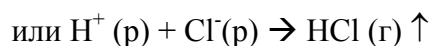
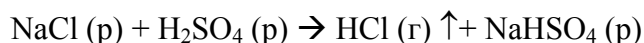


Химическую сущность этого процесса выражает ионное уравнение



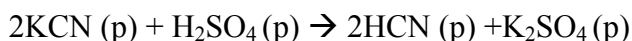
Поскольку  $\text{BaSO}_4$  выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т. е. реакция практически идет до конца ( $\Delta G^\circ = -60$  кДж).

*Реакции, сопровождающиеся выделением газообразных (легколетучих) веществ.* При сливании концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлороводород:



Равновесие данной реакции смещено вправо, так как  $\text{HCl}$  удаляется из сферы реакции. Смещению равновесия способствует и то, что в среде концентрированной серной кислоты  $\text{HCl}$  является слабым электролитом. Путем нагревания можно почти полностью удалить  $\text{HCl}$  из раствора. Действительно, так как в подобного рода процессах  $\Delta S > 0$ , то в соответствии с уравнением (2.24) повышение температуры приведет к еще более отрицательным значениям  $\Delta G$  реакции.

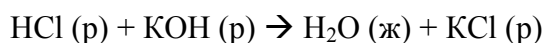
*Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.* Пример такой обменной реакции:



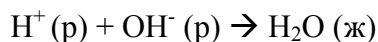
В результате получается малодиссоциирующее соединение  $\text{HCN}$ , поэтому равновесие смещается почти полностью вправо ( $\Delta G^\circ_{298} = -53$  кДж), т. е. реакция практически идет до конца.

Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые основания, например  $\text{NH}_3$  из солей аммония).

К обменным ионным процессам рассматриваемого типа относится также реакция нейтрализации, в результате которой образуется слабый электролит - вода, например:

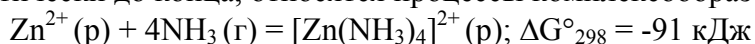


Ионное уравнение этой реакции записывается так:



Поскольку образующаяся при нейтрализации любых других сильных кислот и оснований соль полностью диссоциирует на ионы, реакция в любом случае протекает лишь между ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , т. е. процесс нейтрализации в общем виде выражается одним и тем же ионным уравнением (см. выше), энергия Гиббса этой реакции  $\Delta G^\circ_{298} = -79,9$  кДж.

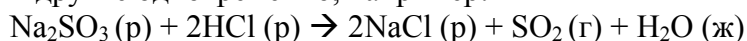
*Реакции, идущие с образованием комплексных ионов.* К числу обменных реакций, протекающих практически до конца, относятся процессы комплексообразования, например:



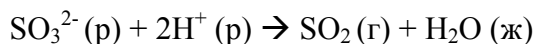
Комплексные ионы обычно слабо диссоциируют, поэтому реакция протекает практически необратимо в сторону их образования.

Подводя итог, можно сказать, что реакции обмена в растворах электролитов практически идут необратимо и до конца в тех случаях, если в качестве продуктов получают либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые электролиты или комплексные ионы). Это утверждение известно как *правило Бертолле*.

Некоторые практически необратимые ионные реакции сопровождаются образованием непрочных соединений, распадающихся на малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, или на те и другие одновременно, например:

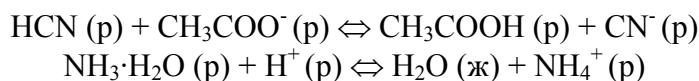


Ионное уравнение этой реакции:



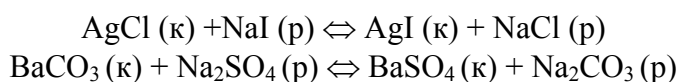
В данном случае образуются слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  и газ  $\text{SO}_2$ . Оба продукта вызывают смещение равновесия вправо; ( $\Delta G^\circ_{298} = -51$  кДж). Повышение температуры способствует течению этой реакции ( $\Delta S > 0$ ).

Часто встречаются процессы, в которых слабыми электролитами или малорастворимыми соединениями могут быть и исходные вещества, и продукты реакции. Например, в уравнениях реакций



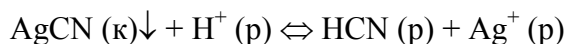
слабые электролиты записаны и в левой части ( $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), и в правой части ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) уравнений. Равновесие в таких обратимых процессах смещается в сторону образования веществ, обладающих меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево ( $K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), во второй - сильно сдвинуто вправо ( $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,007 \cdot 10^{-14}$ ,  $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Это отвечает значениям  $\Delta G^\circ$ , равным 43 и -84 кДж соответственно для первой и второй реакции.

Примерами процессов, в которых исходными веществами и продуктами реакции могут быть труднорастворимые вещества, являются следующие:



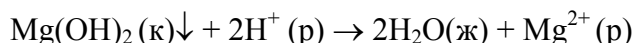
Равновесие в таких системах смещается в сторону образования менее растворимого соединения. В первой реакции оно смещено вправо, так как  $PP_{AgI} < PP_{AgCl}$ ; здесь  $\Delta G^{\circ}_{298} = -54$  кДж. Во втором процессе равновесие лишь несколько сдвинуто в направлении образования  $BaSO_4$  ( $PP_{BaCO_3} = 4,9 \cdot 10^{-9}$ ;  $PP_{BaSO_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$ ); здесь  $\Delta G^{\circ} \approx 0$ .

Нередко встречаются процессы, в которых исходным веществом является малорастворимое соединение, а продукт реакции - слабый электролит. Так, равновесие в системе



значительно смещено вправо ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -46$  кДж), поскольку ион  $CN^-$  образует более прочную молекулу очень слабого электролита  $HCN$  по сравнению с молекулой малорастворимого вещества  $AgCN$ . Поэтому осадок цианида серебра растворяется при добавлении азотной кислоты.

Аналогичной причиной объясняется растворение в водном растворе гидроксидов многих металлов в присутствии кислот. Например, гидроксид магния полностью растворяется при добавлении к раствору азотной кислоты:



Здесь ионы  $OH^-$  связываются в малодиссоциирующие молекулы воды прочнее, чем в гидроксиде магния. Для данной реакции  $\Delta G^{\circ}_{298} = -96$  кДж.

Подобным образом объясняется растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Примером может служить процесс



В этом случае введение ионов  $OH^-$  среды способствует образованию малодиссоциирующих гидроксокомплексов; равновесие смещается вправо.

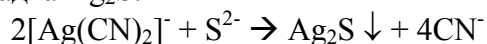
Приведенные примеры иллюстрируют возможность растворения в кислотах и растворах щелочей многих веществ, которые в воде практически нерастворимы. Они показывают также влияние среды на направление процесса.

Некоторые малорастворимые соли многоосновных кислот растворяются при избытке этой же кислоты благодаря образованию малодиссоциирующего кислотного аниона, например:



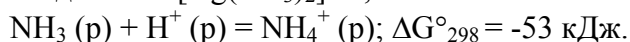
Эта реакция ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -11$  кДж) обуславливает наличие временной жесткости в природных водах.

Многие хорошо растворимые комплексные соединения можно разрушить действием других электролитов или растворителя, если в результате образуются малорастворимые соединения или новые комплексные ионы, степень диссоциации которых меньше степени диссоциации исходного комплексного иона. Например, прибавлением к раствору  $[Ag(CN)_2]^-$  сульфида натрия можно полностью разрушить комплекс, поскольку при этом осаждается ион серебра в виде труднорастворимого осадка  $Ag_2S$ :



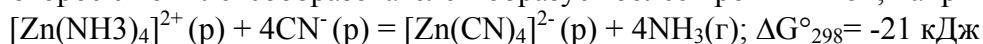
Здесь ионы серебра более полно удаляются из раствора, чем при связывании их в комплексный ион.

Действием сильных кислот можно разрушить аминок комплексы, так как молекулы аммиака связываются водородными ионами в прочный ион аммония. Например,  $HNO_3$  разрушает комплексное соединение  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ , связывая аммиак по реакции



Этому способствует также одновременное осаждение ионов серебра в виде  $AgCl$ .

Разрушение комплекса может произойти и в том случае, если к его раствору прибавить вещество, которое с комплексообразователем образует более прочный ион, например:



Малоустойчивые комплексы легко разрушаются при разбавлении водой их концентрированных растворов вследствие замены первоначальных лигандов на молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Особое место среди обменных реакций занимает гидролиз. *Гидролиз* - это взаимодействие веществ с водой.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. При гидролизе солей образуются основание и кислота; при гидролизе соединений неметаллов обычно образуются две кислоты, например:



(формулу воды в уравнениях реакций гидролиза удобно записывать в виде  $\text{HOH}$ ).

В неорганической химии чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, т.е. с обменным взаимодействием ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой в водном растворе. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Упрощенно сущность процесса гидролиза можно представить следующим образом.

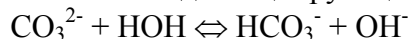
Катионы  $\text{K}^{n+}$  связываются в растворе с гидратирующими их молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором являются атомы кислорода молекулы воды, имеющие две неподеленные электронные пары, акцептором - катионы, имеющие свободные атомные орбитали. Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее поляризующее действие  $\text{K}^{n+}$  на  $\text{H}_2\text{O}$ .

Анионы  $\text{A}^{n-}$  связываются с молекулами воды водородной связью. Сильное воздействие анионов может привести к полному отрыву протона от молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  - водородная связь становится ковалентной. В результате образуется кислота или анион типа  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и т. п. Взаимодействие анионов  $\text{A}^{n-}$  с протонами тем значительнее, чем больше заряд аниона и меньше его радиус. Таким образом, интенсивность взаимодействия вещества с водой определяется силой поляризующего влияния  $\text{K}^{n+}$  и  $\text{A}^{n-}$  на молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Так, катионы элементов побочных подгрупп и непосредственно следующих за ними элементов подвергаются более интенсивному гидролизу, чем другие ионы одинаковых с ними заряда и радиуса, так как ядра первых менее эффективно экранируются d-электронами.

Различают четыре варианта действия воды на соли.

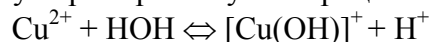
1. Если катионы и анионы имеют небольшие заряды и большие размеры, то их поляризующее влияние на молекулы воды невелико, т. е. взаимодействие соли с  $\text{H}_2\text{O}$  практически не происходит. Это относится к таким катионам, как  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и к таким анионам, как  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Следовательно, соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не нарушается. Поэтому растворы таких солей практически нейтральны ( $\text{pH} \approx 7$ ).

2. Если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  и др.), то происходит гидролиз по аниону. Пример - взаимодействие  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$ , сопровождающееся образованием малодиссоциирующего гидрокарбонат - иона:



Так как в растворе появляется избыток гидроксид - ионов, то раствор принимает щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ). Чем больше поляризующее влияние анионов, тем интенсивнее гидролиз. В соответствии с законом действия масс это означает, что гидролиз протекает тем интенсивнее, чем слабее кислота.

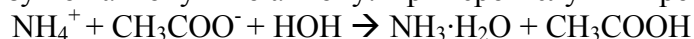
3. Если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, то происходит гидролиз по катиону. Примером служит процесс



Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц  $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ . В результате равновесие электролитической диссоциации воды смещается, и в растворе появляется

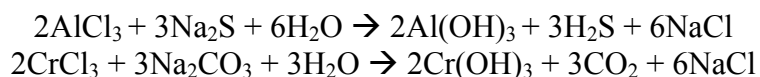
избыток ионов водорода, поэтому реакция среды кислая ( $pH < 7$ ). Очевидно, чем слабее основание, тем полнее идет гидролиз.

4. Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу по катиону и по аниону. Примером служит процесс



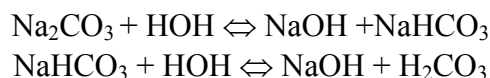
Растворы солей этого типа в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. величина  $pH$  близка к 7.

Гидролиз некоторых солей, образованных очень слабыми основаниями и кислотами, является необратимым процессом, например, гидролиз сульфидов и карбонатов  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Эти соединения нельзя получить в водном растворе. При взаимодействии солей  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в растворе с сульфидами и карбонатами в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:



В рассмотренных примерах происходит взаимное усиление гидролиза двух солей ( $AlCl_3$  и  $Na_2S$  или  $CrCl_3$  и  $Na_2CO_3$ ) и реакция идет до конца.

Если соль содержит однозарядный катион (анион) и многозарядный анион (катион), то возможен *ступенчатый гидролиз*. Образующиеся в результате первой ступени гидролиза по аниону кислые соли могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующие ступени гидролиза выражены менее сильно. Это обусловлено уменьшением константы диссоциации при переходе от  $K_1$  к  $K_2$ , от  $K_2$  к  $K_3$  и т. д. Например, поскольку ион  $HCO_3^-$  диссоциирует слабее, чем  $H_2CO_3$ , то он и образуется в первую очередь при гидролизе  $Na_2CO_3$ :



Гидролиз солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступеням протекает мало, и содержание в растворе продуктов гидролиза по этим ступеням незначительно и их можно не учитывать в расчетах.

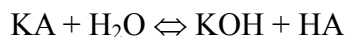
Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза  $\alpha_r$  и константой гидролиза  $K_r$ . *Степень гидролиза* - это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул:

$$\alpha_r = c_r / c, \quad (2.78)$$

где  $c_r$  - молярная концентрация гидролизованной части вещества;  $c$  - общая молярная концентрация растворенного вещества.

В растворах с умеренной концентрацией растворенного вещества степень гидролиза при комнатной температуре обычно невелика. Для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, она практически равна нулю; для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой или сильным основанием и слабой кислотой, она составляет  $\approx 1\%$ . Так, для 0,01 М раствора  $NH_4Cl$   $\alpha_r = 0,01\%$ ; для 0,1 н. раствора  $CH_3COONH_4$   $\alpha_r \approx 0,5\%$ .

**Реакцию гидролиза в растворе соли КА в общем виде можно представить уравнением**



Тогда константа равновесия этой реакции - *константа гидролиза* будет иметь выражение:

формула

Для гидролиза соли по аниону константа равновесия записывается так:

формула

Заменяя  $[\text{OH}^-]$  на  $K_w/[\text{H}^+]$ , получим

(2.79)

где  $K_{\text{HA}} = K_{\text{кисл}}$  - константа диссоциации кислоты.

Аналогично для гидролиза по катиону и для гидролиза и по катиону, и по аниону константы гидролиза имеют выражение соответственно

(2.80)

(2.81)

где  $K_{\text{осн}}$  - константа диссоциации основания.

Эти уравнения служат количественным подтверждением приведенного ранее вывода: чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает.

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда).

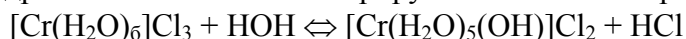
С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается (в соответствии с принципом Ле Шателье). Рост степени гидролиза карбоната натрия



при разбавлении раствора иллюстрирует рис. 2.30.

Поскольку при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действия масс равновесие можно сместить в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим часто пользуются для усиления или подавления процесса гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается при повышении температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза - слабых кислот и оснований, поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает. К этому выводу легко прийти и иначе: так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом, эндотермичен, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает усиление гидролиза. Рис. 2.31 иллюстрирует влияние температуры на гидролиз



Гидролиз солей в ряде случаев может протекать очень сложно. (Простые уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи часто являются условными.) Продукты гидролиза можно установить лишь на основании аналитического исследования.

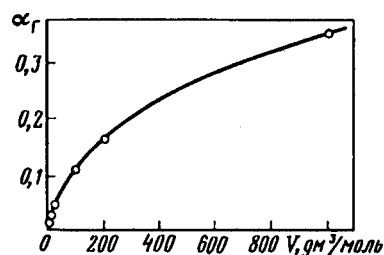


Рис. 2.30. Зависимость степени гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от разбавления при  $20^\circ\text{C}$

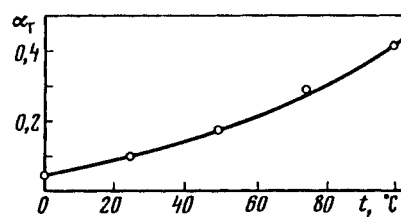


Рис. 2.31. Зависимость степени гидролиза  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  от температуры



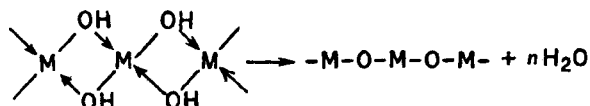
Продуктами гидролиза солей, содержащих многозарядные катионы, могут быть полиядерные комплексы. Так, если в растворах  $Hg^{2+}$  содержатся только одноядерные комплексы, то в растворах  $Fe^{3+}$  помимо комплексов  $[FeOH]^{2+}$  и  $[Fe(OH)_2]^+$  обнаруживается двухъядерный комплекс  $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ ; в растворах  $Be^{2+}$  в основном образуются многоядерные комплексы состава  $[Be_3(OH)_3]^{3+}$ ; в растворах  $Sn^{2+}$  образуются комплексные ионы  $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ ,  $[Sn_2(OH)_2]^{2+}$ ,  $[SnOH]^+$ ; в растворах  $Bi^{3+}$  наряду с  $[BiOH]^{2+}$  находятся комплексные ионы состава  $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ .

Реакции гидролиза, приводящие к образованию полиядерных комплексов, можно представить следующим образом:



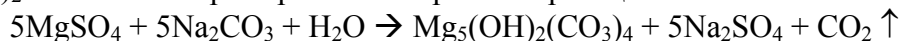
где  $m$  изменяется от 1 до 9, а  $n$  может принимать значения от 1 до 15. Такого рода реакции возможны для катионов более чем 30 элементов. Установлено, что каждому заряду иона в большинстве случаев отвечает определенная форма комплекса. Так, для ионов  $M^{2+}$  характерна форма димеров  $[M_2(OH)]^{3+}$ , для ионов  $M^{3+}$  -  $[M_2(OH)_2]^{4+}$ , а для  $M^{4+}$  - форма  $[M_2(OH)_3]^{5+}$  и более сложные, например  $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ .

При высоких температурах и больших значениях pH образуются и оксокомплексы:  
 $2MOH \rightarrow MOM + H_2O$  или

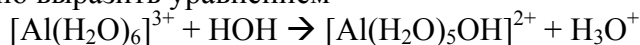


Структурно полиядерные комплексы можно представить в виде октаэдров, соединенных между собой по вершине, ребру или грани посредством различных мостиков (O, OH и др.).

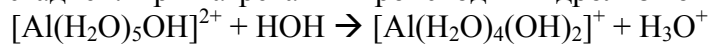
Сложный состав имеют продукты гидролиза карбонатов ряда металлов. Так, при взаимодействии растворимых солей  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  с карбонатом натрия образуются не средние карбонаты, а гидрокарбонаты, например  $Cu_2(OH)_2CO_3$ ,  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ,  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ . В качестве примера можно привести реакцию



В химической практике весьма распространен гидролиз по катиону солей, образованных многозарядным катионом и однозарядным анионом, например  $AlCl_3$ . В растворах этих солей менее диссоциированное соединение образуется в результате присоединения одного гидроксид-иона к иону металла. Учитывая, что ион  $Al^{3+}$  в растворе гидратирован, первую стадию гидролиза можно выразить уравнением



При обычной температуре гидролиз солей многозарядных катионов практически ограничивается этой стадией. При нагревании происходит гидролиз по второй ступени:



Таким образом, кислая реакция водного раствора соли объясняется тем, что гидратированный катион теряет протон и аквагруппа  $H_2O$  превращается в гидроксогруппу OH. В рассмотренном процессе могут образоваться и более сложные комплексы, например  $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ , а также комплексные ионы вида  $[AlO(OH)_4]^{3-}$  и  $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$ . Содержание различных продуктов гидролиза зависит от условий проведения реакции (концентрация раствора, температура, присутствие других веществ). Имеет значение также длительность протекания процесса, так как равновесие при гидролизе солей многозарядных катионов обычно достигается медленно.

## 6.6. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Рассмотренные выше представления о кислотах и основаниях, вытекающие из теории электролитической диссоциации Аррениуса, полностью применимы лишь для водных растворов. Детальное изучение обменных реакций, протекающих в неводных средах, а также без участия растворителей потребовало существенного дополнения и обобщения этих представлений. Естественно, что любая более общая теория кислот и оснований должна включать представления Аррениуса как частный случай.

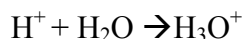
В настоящее время используются и разрабатываются несколько обобщенных теорий кислот и оснований. Наиболее широко применяются три теории - *теория сольвосистем*, начало которой положили работы американских химиков Кэди и Франклина, опубликованные в 1896-1905 гг., *протонная теория* кислот и оснований, выдвинутая в 1923 г. независимо датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури, и *электронная теория*, предложенная в 1923 г. американским физикохимиком Льюисом. Хотя эти теории исходят из разных предпосылок, они не противоречат друг другу, и каждая из этих теорий анализирует те особенности кислотно-основного взаимодействия, которых другая теория не касается. Вопрос о том, какую из указанных теорий использовать, следует решить, исходя из конкретной системы и условий взаимодействия.

В разработке современных представлений о кислотах и основаниях значительная роль принадлежит отечественным ученым А. Н. Саханову, В. А. Плотникову, Н. А. Измайлову, А. И. Шатенштейну, М. И. Усановичу и др.

**1. Теория сольвосистем.** Обратимся к реакции диссоциации воды:

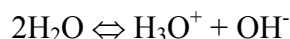


Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , как и все прочие ионы, в водном растворе гидратируются. Имеется много фактов, свидетельствующих о том, что ион водорода интенсивно взаимодействует с одной молекулой воды:

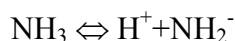


Соединения, содержащие ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , могут быть выделены в кристаллическом состоянии. Например, рентгеноструктурное исследование гидрата хлорной кислоты  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показало, что это вещество представляет собой перхлорат гидроксония.  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ClO}_4)^-$

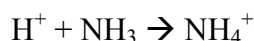
Таким образом, собственная диссоциация воды может быть выражена уравнением



Исследования реакций различных соединений в среде жидкого аммиака показали глубокую аналогию между реакциями электролитов в водных растворах и в среде жидкого аммиака (аммиак превращается в жидкость при  $-33^\circ\text{C}$ ). Выяснилось, что аммиак, хотя и в ничтожной степени, диссоциирует на ионы:



Ион водорода в растворе сольватирован; он интенсивно взаимодействует с одной молекулой растворителя с образованием иона аммония - аналога иона гидроксония:



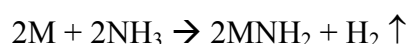
Таким образом, собственная диссоциация жидкого аммиака происходит аналогично

диссоциации воды:



Ион  $\text{NH}_2^-$  можно считать аналогом иона  $\text{OH}^-$ .

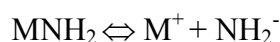
В жидком аммиаке хорошо растворяются щелочные и щелочноземельные металлы, при этом получаются растворы синего цвета, обладающие металлической проводимостью. Эти растворы нестабильны, в них постепенно происходит реакция, аналогичная взаимодействию щелочного металла с водой:



(сравните:  $2\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}_2 \uparrow$ )

Получающиеся в результате реакции с аммиаком амиды металлов содержат отрицательный ион  $\text{NH}_2^-$ , образующийся при собственной диссоциации аммиака. Таким образом, амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Эта аналогия усиливается тем, что ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{NH}_2^-$ , а также молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  изоэлектронны.

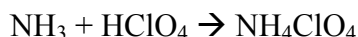
Указанная аналогия не является формальной, она проявляется во множестве свойств. Подобно водным растворам щелочей, аммиачные растворы амидов хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией:



Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при добавлении кислот происходит их нейтрализация. Даже растворимость амидов изменяется в той же последовательности, что и растворимость гидроксидов:  $\text{LiNH}_2$  - нерастворим,  $\text{NaNH}_2$  - малорастворим,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{RbNH}_2$  и  $\text{CsNH}_2$  - хорошо растворимы.

На основании изложенного можно сделать вывод, что амиды металлов в среде жидкого аммиака ведут себя как сильные основания, хотя эти вещества не содержат группу  $\text{OH}^-$ . Рассмотрим поведение кислот в жидком аммиаке.

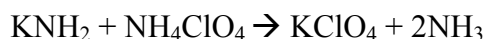
При добавлении к жидкому аммиаку какой-либо кислоты, например хлорной, происходит реакция образования аммонийной соли; аналогичная реакция протекает в водном растворе:



(сравните:  $\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}]\text{ClO}_4$ )

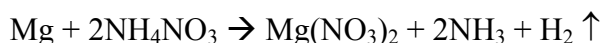
Если растворить в жидком  $\text{NH}_3$  соль аммония, то получится тот же результат, что и при растворении соответствующей кислоты - и в том, и в другом случае образуется раствор аммонийной соли.

Соли аммония, растворенные в жидком аммиаке, реагируют с амидами металлов как кислоты:



(сравните:  $\text{KOH} + [\text{H}_3\text{O}]\text{ClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Активные металлы вытесняют водород из раствора аммонийных солей в жидком аммиаке:



Таким образом, аммонийные соли в растворе жидкого аммиака ведут себя как кислоты. Реакция нейтрализации в жидком аммиаке сводится к взаимодействию, приводящему к образованию недиссоциированных молекул растворителя:



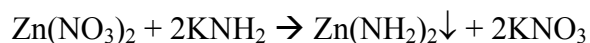
Рассмотренные закономерности были обобщены в теории кислот и оснований, получившей название теории сольвосистем. Согласно этой теории, кислотой является соединение, дающее в растворе те положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Основанием является вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ).

Разберем теорию сольвосистем на примере реакций в жидком аммиаке, которые изучены очень подробно, а затем кратко рассмотрим реакции в некоторых других неводных растворителях, при этом будем указывать их аналогию с реакциями в водных растворах.

*Реакции в жидком аммиаке.* Как известно, при действии щелочей на соли большинства металлов в водном растворе выпадают осадки нерастворимых гидроксидов, например:



В жидком аммиаке в осадок выпадают нерастворимые амиды (в жидком  $\text{NH}_3$  растворяются только амиды K, Rb, Cs), например:



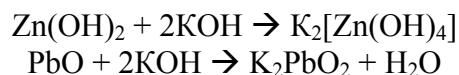
В водном растворе в ряде случаев выпадают не гидроксиды, а оксиды металлов, например:



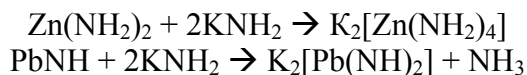
Аналогично в жидком аммиаке в осадок выпадают имиды (содержащие группу NH) или нитриды (содержащие атомы азота в качестве электроотрицательной составляющей):



Ряд гидроксидов в водном растворе проявляет амфотерность, они растворяются в избытке раствора щелочи с образованием гидроксо- или оксокомплексов, например:

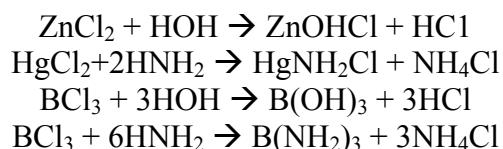


Аналогично растворяются с образованием амидных и имидных комплексов соответствующие соединения в жидком аммиаке:



Амфотерность среди амидов гораздо более распространена, чем среди гидроксидов. Например, амфотерны  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{AgNH}_2$  - аналоги неамфотерных  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Даже  $\text{NaNH}_2$  - аналог  $\text{NaOH}$  - проявляет признаки амфотерности.

Гидролизу в водных растворах солей металлов и неметаллов соответствует происходящий в среде жидкого аммиака *аммонолиз*:



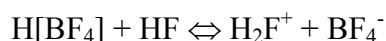
Реакции, аналогичные гидролизу, происходят и в других неводных растворителях, общее название таких реакций - *сольволиз*.

Поскольку аммиак диссоциирует на ионы в значительно меньшей степени, чем вода, многие соединения, гидролизующиеся водой, не подвергаются сольволизу в среде аммиака. Эту особенность аммиака используют в тех случаях, когда необходимо избежать сольволиза. Например, безводный  $\text{K}_2\text{S}$  получают взаимодействием калия с серой в среде жидкого  $\text{NH}_3$ , после чего удаляют аммиак нагреванием. Выделяемый из водных растворов кристаллогидрат  $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  обезвожить нагреванием не удастся, так как при этом происходит гидролиз и продукт загрязняется значительным количеством  $\text{KOH}$ .

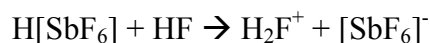
*Реакции в жидком фтороводороде.* Собственная диссоциация жидкого  $\text{HF}$  протекает следующим образом:



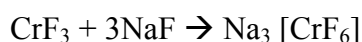
Молекула  $\text{HF}$  изоэлектронна  $\text{H}_2\text{O}$ , а ион  $\text{F}^-$  - иону  $\text{OH}^-$ . Согласно теории сольвосистем, основаниями в безводном  $\text{HF}$  являются фториды щелочных металлов: при их диссоциации увеличивается концентрация ионов  $\text{F}^-$ . Кислотами являются вещества, образующие прочные комплексы с фторид-ионами ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$  и др.), так как при их растворении в  $\text{HF}$  возрастают концентрации ионов  $\text{H}_2\text{F}^+$ :



или



Некоторые соединения проявляют амфотерность в среде жидкого  $\text{HF}$ . К ним относятся фториды алюминия и хрома. Например, трифторид хрома может образовать фторидный комплекс, проявляя кислотные свойства:



Эта реакция аналогична реакции, идущей в водном растворе:



С другой стороны,



Эта реакция аналогична процессу, происходящему в водной среде:



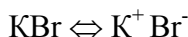
В среде жидкого HF кислота  $\text{H}[\text{SbF}_6]$  растворяет многие металлы, например медь.

Интересно, что сила кислот, образуемых элементами VA группы в безводном HF, в ряду  $\text{H}[\text{PF}_6] - \text{H}[\text{AsF}_6] - \text{H}[\text{SbF}_6]$  возрастает, тогда как в соответствующем ряду кислородсодержащих кислот в водных растворах она уменьшается.

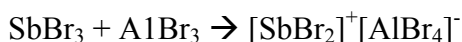
*Реакции в расплавленном трибромиде сурьмы.* Собственная диссоциация расплавленного  $\text{SbBr}_3$  (т. пл.  $97^\circ\text{C}$ ) протекает следующим образом:



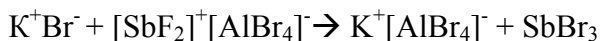
Основаниями в этом растворителе являются бромиды щелочных металлов и  $\text{NH}_4\text{Br}$ , так как при их диссоциации образуются бромид-ионы:



Кислотой в этом растворителе будет  $\text{AlBr}_3$ :

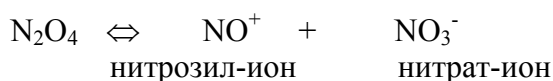


Реакция нейтрализации протекает согласно уравнению



В результате образуются недиссоциированные молекулы растворителя.

*Реакции в жидком тетраоксиде азота.* Это соединение превращается в жидкость при  $21,15^\circ\text{C}$ . Его собственная диссоциация такова:



Тетраоксид азота реагирует со многими металлами, реакция идет по схеме



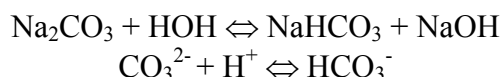
[сравните:  $2\text{M} + 2n\text{HOH} \rightarrow 2\text{M}(\text{OH})_n + n\text{H}_2$ ]

Реакция металлов с безводным оксидом  $\text{N}_2\text{O}_4$  широко используется для получения безводных нитратов, которые приготовить другими методами не удастся (это нитраты цинка, меди, бериллия и др.).

Взаимодействие металла с  $\text{N}_2\text{O}_4$  часто сильно тормозится образующейся на поверхности металла пленкой нитрата - соли малорастворимы в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , так как этот растворитель имеет низкое значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Для ускорения реакции  $\text{N}_2\text{O}_4$  разбавляют растворителями с высоким значением  $\epsilon$  (нитрометаном или этилацетатом) или вводят в реакцию не металл, а его карбонил, растворимый в  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**2. Протонная теория.** Согласно протонной теории, выдвинутой Бренстедом и Лоури, кислотой является частица (молекула или ион), способная отдавать протон, а основанием является частица (молекула или ион), способная присоединить протон.

Таким образом, к кислотам и основаниям могут относиться не только нейтральные частицы - молекулы, но и ионы. Например, основанием является и карбонат натрия, и карбонат-ион, так как в водном растворе легко происходят реакции

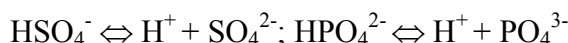


По протонной теории кислоты разделяются на три типа:

1) нейтральные кислоты, например



2) анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы, например



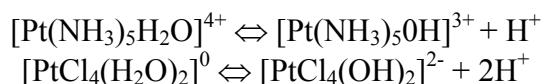
3) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например



К катионным кислотам относятся также гидратированные ионы многовалентных металлов, например гидратированный ион алюминия. Как известно, соли алюминия имеют в растворе кислую реакцию, что обусловлено процессом



К кислотам относятся многие комплексы, например



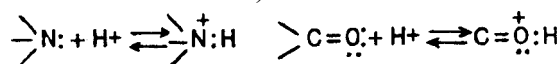
Аналогичная классификация может быть дана и для оснований: нейтральные ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), анионные ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), катионные ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$ ). Анионы многоосновных кислот амфотерны.

Процесс отдачи (присоединения) протона согласно протонной теории в общем виде выражается схемой

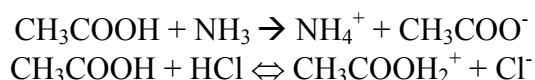


Основание и кислота, участвующие в таком процессе, называются *сопряженными*. Например, ион  $\text{HSO}_4^-$  - основание, сопряженное кислоте  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  - кислота, сопряженная основанию  $\text{H}_2\text{O}$ .

Протонная теория объясняет основной характер таких органических соединений, как амины, эфиры, кетоны и тиоэфиры. Присоединяя при помощи донорно-акцепторной связи протон, эти соединения образуют так называемые *оний-катионы*, являющиеся сопряженными кислотами (в приведенных ниже уравнениях записаны функциональные группы указанных органических соединений):



Растворители принято делить на протонные и апротонные. Протонные растворители могут присоединять протоны, но способность отдавать протоны у них выражена значительно сильнее. Сравним взаимодействие уксусной кислоты с  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ :



Первая из этих реакций протекает до конца, вторая - обратима.

Протонные растворители типа воды и жидкого аммиака амфотерны. Так, для воды характерны процессы:

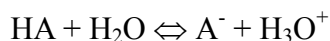


В первой реакции вода отщепляет протон, следовательно, она является кислотой. Во второй реакции молекула воды присоединяет протон, следовательно, она является основанием.

Апротонные растворители - нейтральные растворители (бензол, толуол,  $\text{CCl}_4$ , дихлорэтан и др.). Способность присоединять или отщеплять протоны у них выражена очень слабо.

Отметим количественные характеристики кислотно-основных свойств веществ с учетом представлений протонной теории.

В водном растворе кислоты (обозначим ее общей формулой  $\text{HA}$ ) устанавливается равновесие:



Сила кислоты в растворе характеризуется константой этого равновесия  $K_a$  (индекс  $a$  от слова *acidum* - кислота):

формула

(концентрацию растворителя - воды в этом выражении не записываем, так как это конденсированная фаза). Константу  $K_a$  принято называть *константой кислотности*. Вместо  $K_a$  обычно приводят десятичный логарифм этой величины, взятый с обратным знаком, обозначаемый  $\text{p}K_a$ . Кислота тем сильнее, чем меньше значение  $\text{p}K_a$ .

Сила основания, например амина  $\text{R}_3\text{N}$ , в водном растворе определяется степенью смещения слева направо равновесия



Щелочные свойства раствора основания обусловлены образующимися ионами  $\text{OH}^-$ . Для приведенной реакции можно записать выражение константы равновесия, называемой *константой основности*,  $K_b$  (индекс «b» от слова *base* - основание):

формула

На практике обычно пользуются не константой  $K_b$ , а величиной  $\text{p}K_b$ , которая численно равна  $-\lg K_b$ . Основание тем сильнее, чем меньше значение  $\text{p}K_b$ .



Силу основания можно оценивать и величиной  $K_a$ , рассматривая при этом равновесие отщепления протона от атома, который его удерживает. Например, для основания  $R_3NH$



формула

Для водных растворов величины  $pK_a$  и  $pK_b$  связаны с ионным произведением воды ( $pK_w = 14,00$  при  $25^\circ C$ ) уравнением

$$pK_a + pK_b = 14,00. \quad (2.82)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для неводных растворов.

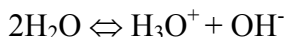
Важное значение в протонной теории имеет представление о *собственной диссоциации* растворителя, происходящей с отщеплением протона. Запишем эту реакцию для нескольких соединений,

Таблица 2.13. Значения  $pK_s$  для некоторых растворителей при  $25^\circ C$

Растворитель	$pK_s$	Растворитель	$pK_s$
$H_2O$	14,00	Метанол $CH_3OH$	16,7
$NH_3$ (при $-33,4^\circ C$ )	$\approx 22$	Этанол $C_2H_5OH$	19,1
Уксусная кислота $CH_3COOH$	12,6	HF	$\approx 10$
Муравьиная кислота $HCOOH$	6,2	Ацетонитрил $CH_3CN$	19,5
$H_2SO_4$	$\approx 3$		

учитывая, что образующийся ион водорода (протон) ввиду чрезвычайно малого размера внедряется в электронные оболочки молекулы растворителя:

для воды



для серной кислоты



Количественной характеристикой собственной диссоциации (ионизации) растворителя является константа  $K_s$  - *ионное произведение протонного растворителя*. Для воды произведение концентраций ионов водорода и гидроксид - ионов при данной температуре является величиной постоянной - это ионное произведение воды (разд. 6.5.5). Учитывая, что ион водорода в водном растворе существует в виде иона  $H_3O^+$ , формулу ионного произведения воды точнее следует записать так:

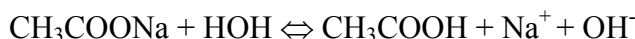
$$[H_3O^+] [OH^-] = K_w$$

Аналогичное соотношение, вытекающее из закона действия масс, соблюдается и для всех других растворителей:

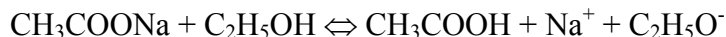
$$[Liоний] [Лиат] = K_s$$

Чем сильнее собственная диссоциация растворителя, тем выше его кислотность. Вместо ионного произведения  $K_s$  обычно указывают его десятичный логарифм, взятый с обратным знаком,  $pK_s$ . В табл. 2.13 приведены значения  $pK_s$  для некоторых растворителей.

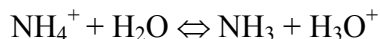
Собственная ионизация воды вызывает гидролиз веществ в водном растворе, например



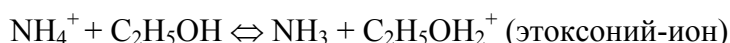
Аналогично этому собственная диссоциация неводных растворителей вызывает сольволиз растворенных веществ, например сольволиз ацетата натрия в этаноле протекает следующим образом:



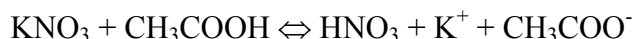
В соответствии с изложенными выше представлениями гидролиз иона аммония протекает согласно уравнению:



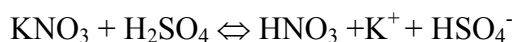
Аналогично происходит его сольволиз в спиртовой среде:



Чем полнее протекает собственная диссоциация растворителя, т. е. чем больше его ионное произведение, тем в большей степени происходит сольволиз веществ в данном растворителе. Например, в водном растворе соли азотной кислоты не подвергаются гидролизу, в растворе же безводной уксусной кислоты идет интенсивный сольволиз:



Еще интенсивнее протекает сольволиз солей, растворенных в безводной серной кислоте:



В этой среде все без исключения соли подвергаются далеко идущему сольволизу.

Другой важной характеристикой растворителя по теории Бренстеда - Лоури является *средство к протону*, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше средство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

В порядке уменьшения средства к протону растворители можно расположить в следующий ряд:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ . Как показывает этот ряд, средство к протону изменяется приблизительно в порядке, обратном изменению констант  $K_s$ . Однако это правило является весьма приблизительным. Например, для бензола и других углеводородов ионное произведение ничтожно мало - эти вещества не диссоциируют на ионы, но протонное средство также невелико.

Вещества, легко присоединяющие протоны, называют *протофильными* ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и др.), легко их отщепляющие - *протогенными* ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.). Соединения, способные как присоединять, так и отщеплять протоны, называют *амфипротонными*, или *амфолитами* ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и др.).

Приведенный ряд изменения средства к протону позволяет сделать важные выводы о проявлении кислотных и основных свойств вещества в различных растворителях.

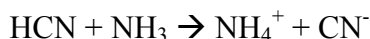
Наибольшим средством к протону обладает жидкий аммиак. При растворении в нем любого вещества, которое может отдавать протоны, последние присоединяются к молекуле  $\text{NH}_3$ , образуя ион аммония  $\text{NH}_4^+$ , т. е. любое вещество, способное отдавать протоны, в жидком аммиаке реагирует как кислота.

Например, при растворении в нем воды происходит реакция

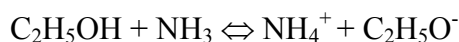


Таким образом вода, растворенная в жидком аммиаке, ведет себя как довольно сильная кислота, и ее можно оттитровать раствором основания. Основаниями в растворе жидкого  $\text{NH}_3$  являются амиды щелочных металлов.

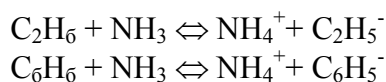
Вещества, которые ведут себя в водном растворе как слабые кислоты, в жидком аммиаке станут сильными кислотами, например



В среде жидкого аммиака сильными кислотами являются также  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$  и др. Более того, в среде жидкого  $\text{NH}_3$  ведут себя как кислоты такие вещества, которые в водном растворе не проявляют кислотных свойств, например, спирты:



Раствор этанола в жидком аммиаке можно титровать как кислоту амидом калия. Даже углеводороды, растворенные в жидком  $\text{NH}_3$ , проявляют слабые кислотные свойства:



Поэтому углеводороды можно титровать как кислоты в растворе жидкого аммиака раствором металлического калия, при этом идет реакция:



Таким образом, в среде жидкого аммиака кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кислоты, сильные в водном растворе ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и т. д.), останутся сильными и в жидком аммиаке (сила этих кислот при переходе из водной среды в жидкий аммиак даже несколько уменьшится ввиду того, что диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака ниже, чем воды, и это затрудняет диссоциацию на ионы). С другой стороны, кислоты, слабые в водном растворе ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и др.), в среде жидкого аммиака станут приблизительно такими же по силе, как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Таким образом, в растворе жидкого аммиака различия в силе кислот сглаживаются, это обусловлено большим сродством аммиака к протону.

Вода также обладает большим сродством к протону (хотя и меньшим, чем  $\text{NH}_3$ ), поэтому в водном растворе также сглаживаются различия между кислотами, правда, в меньшей степени, чем в среде жидкого аммиака. В водном растворе  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  - почти одинаково сильные кислоты: степень их диссоциации в разбавленных растворах практически равна 100%.

Таблица 2.14. Константы диссоциации некоторых кислот в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 20 °С

Кислота	К	Кислота	К
$\text{HClO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$6 \cdot 10^{-9}$
$\text{HBr}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$\text{HNO}_3$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCl}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$		

Растворители, в которых сглаживаются различия в силе кислот (или оснований), называются *нивелирующими*. Для кислот нивелирующими растворителями являются вещества с большим сродством к протону - жидкий аммиак и его органические производные, а также гидразин, вода.

Рассмотрим поведение кислот и оснований в растворителе с гораздо меньшим сродством к протону, чем у жидкого аммиака и воды, например, в безводной уксусной кислоте.

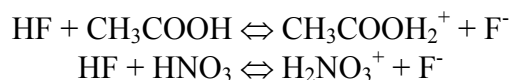
Протон в уксусной кислоте сольватируется очень слабо, поэтому диссоциация кислот в этом растворителе затруднена. Кислоты, сильные в водном растворе, становятся слабыми в уксусной кислоте. В табл. 2.14 приведены константы диссоциации некоторых кислот в среде безводной уксусной кислоты. Все эти кислоты являются слабыми в среде уксусной кислоты, но неодинаково слабыми. В водном растворе  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  - одинаково сильные кислоты, а в безводной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  азотная кислота в  $\approx 4000$  раз слабее хлорной кислоты. Таким образом, в среде уксусной кислоты становятся более заметными различия в силе кислот.

Растворители, в которых в большой степени проявляются различия в силе кислот (или оснований), называются *дифференцирующими*. Проявление дифференцирующего действия имеет большое практическое значение. Оно дает возможность при выборе соответствующего неводного растворителя проводить анализ и разделение таких веществ, которые в водном растворе ведут себя практически одинаково. Дифференцирующими растворителями для кислот являются уксусная кислота, этанол, ацетон и другие органические растворители, обладающие меньшим сродством к протону, чем вода.

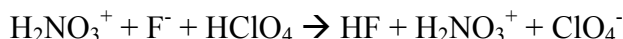
Если для кислот безводная уксусная кислота является дифференцирующим растворителем, то для оснований это нивелирующий растворитель.

Рассмотрим поведение оснований и кислот в безводном фтороводороде, для которого сродство к протону еще меньше, чем у безводной уксусной кислоты. В среде  $\text{HF}$  вещества не могут реагировать как кислоты (за исключением хлорной кислоты). Зато основные свойства проявляют почти все вещества, содержащие водород.

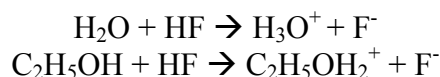
Например, в жидком фтороводороде основаниями будут  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HNO}_3$ :



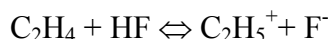
В среде  $\text{HF}$  азотная кислота реагирует как основание с хлорной кислотой (молекула  $\text{HNO}_3$  отбирает протон от  $\text{HF}$  и в растворе образуются фторид-ионы, которые взаимодействуют с  $\text{HClO}_4$ ):



В безводном  $\text{HF}$  сильными основаниями являются вода и спирты:



Раствор этанола в этой среде хорошо титруется хлорной кислотой. Даже углеводороды в безводном  $\text{HF}$  ведут себя как основания, например:

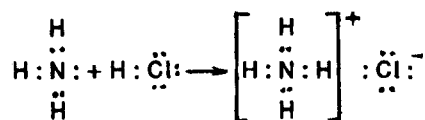


Их можно титровать хлорной кислотой.

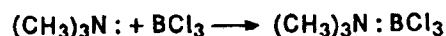
**3. Электронная теория.** Согласно электронной теории, разработанной Льюисом, основание - это соединение, поставляющее электронные пары для образования химической связи, т. е. донор электронных пар; кислота - вещество, принимающее электронные пары, т. е. акцептор электронных пар. Кислотно-основное взаимодействие согласно электронной

теории заключается в образовании донорно-акцепторной связи. В результате взаимодействия кислоты с основанием образуются солеподобные вещества, называемые *аддуктами*. Часто (но не всегда) их удается выделить как индивидуальные соединения.

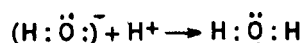
Ниже приведены примеры реакций, которые согласно электронной теории представляют собой кислотно-основное взаимодействие:



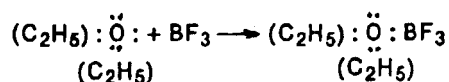
основа-кислота  
ние



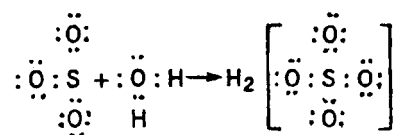
основа-кислота  
ние



основа-кислота  
ние



основание кислота



кислота основа-  
ние



основа-кислота  
ние

Таким образом, электронная теория Льюиса рассматривает нейтрализацию в водных растворах (реакция 1), взаимодействие аминов с галогенидами бора (реакция 2), комплексообразование (реакция 6), реакции ангидридов с водой (реакция 5) как сходные процессы.

Вещества, являющиеся донорами электронных пар, называют *основаниями Льюиса*, а акцепторы электронных пар - *кислотами Льюиса*. К основаниям Льюиса относятся галогенид-ионы, вещества, содержащие аминный азот (аммиак, алифатические и ароматические амины, пиридин и т. п.), кислородсодержащие соединения общей формулы  $\text{R}_2\text{CO}$  (где R - органический радикал или атом галогена). Кислотами Льюиса являются галогениды бора, алюминия, кремния, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы и многих других элементов, ионы-комплексообразователи  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  и др.

Многие аддукты находят практическое применение. Например, широко используемый в качестве катализатора в органических синтезах  $\text{BF}_3$  часто вводят в реакцию в виде «эфирата»  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}:\text{BF}_3$ ; с твердым солеподобным эфиратом удобнее работать, чем с газообразным  $\text{BF}_3$ .

**4. Значение теорий кислот и оснований.** Теории кислот и оснований позволяют предвидеть, какие вещества проявляют функции кислоты, а какие - функции основания при взаимодействии друг с другом. Кроме того, они позволяют предсказать особенности поведения веществ в различных растворителях.

Эти теории являются основой кислотно-основного титриметрического анализа - одной из важнейших практических областей аналитической химии.

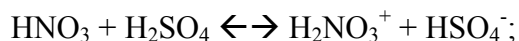
Кислотно-основные реакции имеют ряд специфических черт, которые обуславливают их широкое применение. Такие реакции, как правило, идут быстро даже при низкой температуре, не сопровождаются побочными процессами, не требуют для проведения катализаторов и часто протекают полностью со 100%-ным выходом продукта.

Наряду с методами водного титрования важное значение имеют методы неводного титрования, которые позволяют быстро и точно определять состав таких смесей, которые невозможно анализировать в водных растворах.

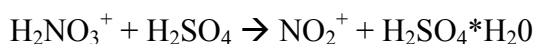
В методах неводного титрования широко используется дифференцирующее действие растворителей. Например, HCl, HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> в водном растворе являются одинаково сильными кислотами. При титровании основанием смеси этих кислот они реагируют как одно вещество, и нельзя определить, сколько в смеси содержится каждой кислоты. Однако если эту смесь растворить в соответствующем дифференцирующем растворителе, например безводной уксусной кислоте, то можно провести раздельное титрование указанных кислот и найти содержание каждой из них.

Теории кислот и оснований дают истолкование огромного числа реакций с участием органических веществ. Приведем один пример - объяснение хорошо известного химикам-органикам нитрующего действия смеси серной и азотной кислот.

В растворе безводной серной кислоты азотная кислота ведет себя как основание, принимая протон:



Серная кислота, будучи сильным водоотнимающим агентом, отделяет молекулу H<sub>2</sub>O от иона нитроксония H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>:

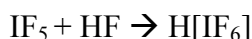


Таким образом, в среде безводной серной кислоты образуется большое количество ионов нитроила NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (относительная диэлектрическая проницаемость H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равна 101), которые имеют положительный заряд и поэтому легко могут замещать водород в органических веществах, давая нитросоединения.

Велико значение теории кислот и оснований в области неорганического синтеза. В результате реакций в неводных средах получено колоссальное число новых неорганических соединений; многие из них весьма своеобразны и не похожи на вещества, существующие в водных растворах.

Одним из практически важных процессов является фторирование. Этот процесс широко используется в технологии редких элементов, в производстве синтетических материалов и биологически активных препаратов. При исследованиях реакций фторирования были обнаружены новые, весьма своеобразные соединения, в качестве примеров назовем некоторые из них.

При растворении пентафторида иода IF<sub>5</sub> в безводном HF происходит реакция (аналогичная взаимодействию ангидрида I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> водой, дающего HIO<sub>3</sub>):

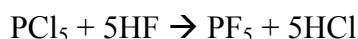


В результате образуется комплексная кислота H[IF<sub>6</sub>], фторный аналог HIO<sub>3</sub>; получены многие соли этой кислоты. Данное соединение своеобразно тем, что в его анионе содержатся только атомы галогенов,

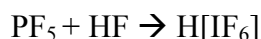
В среде безводного фтороводорода могут быть получены и другие фторзамещенные кислоты. Например, при растворении ортофосфорной кислоты происходит реакция



При дальнейшем действии HF образуется дифторофосфорная кислота. Можно полностью заменить атомы кислорода в ортофосфорной кислоте на фтор, при этом получается  $\text{H}[\text{PF}_6]$  - аналог метафосфорной кислоты  $\text{HPO}_3$ . Для этого в безводном HF растворяют пентахлорид фосфора  $\text{PCl}_5$ , при этом происходит сольволиз:



Образующийся пентафторид фосфора  $\text{PF}_5$  сразу же присоединяет фтороводород:

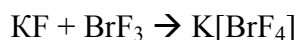


Для кислоты  $\text{H}[\text{PF}_6]$  известно много солей.

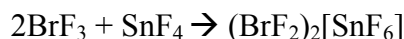
В жидком фториде брома  $\text{BrF}_3$  могут быть получены также весьма своеобразные комплексные фториды. Собственная диссоциация этого соединения выражается уравнением



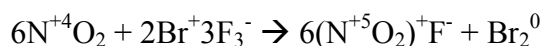
Фторид калия, растворенный в  $\text{BrF}_3$ , согласно теории сольвосистем ведет себя как основание:



Получается соль, в анионе которой содержатся только атомы галогенов. Фторид олова (IV) в растворе  $\text{BrF}_3$  ведет себя как кислота:



При растворении диоксида азота в  $\text{BrF}_3$  происходит реакция окисления-восстановления, аналогичная взаимодействию металлов с водой:

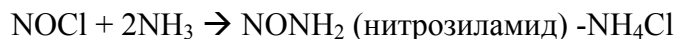
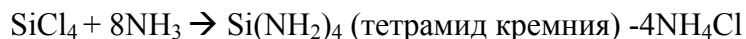


[сравните:  $2\text{Na}^0 + 2\text{H}^{+1}(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{OH})^- + \text{H}_2^0\uparrow$ ]

Образующийся фторид нитроила  $\text{NO}_2\text{F}$  согласно теории сольвосистем в растворе  $\text{BrF}_3$  является основанием. Следовательно, рН будет реагировать с кислотами, давая соли:  $(\text{NO}_2)\text{BF}_4$ ,  $(\text{NO}_2)\text{AuF}_4$ ,  $(\text{NO}_2)\text{PF}_6$  и др.

Как уже указывалось, весьма своеобразные соединения могут быть получены в среде жидкого аммиака, причем некоторые из них образуются только в жидком аммиаке. Например, единственным способом получения нитрида ртути  $\text{Hg}_3\text{N}_2$  является взаимодействие соли ртути с амидами щелочных металлов в жидком аммиаке. Аналогично получают нитриды висмута  $\text{BiN}$  и таллия  $\text{Tl}_3\text{N}$ . Другими способами приготовить эти соединения не удаемься.

В заключение приведем примеры аммонолиза, приводящего к образованию весьма своеобразных продуктов:



Таковы лишь некоторые, довольно произвольно выбранные примеры, показывающие, что многообразные химические соединения и реакции укладываются в рамки современных теорий кислот и оснований.

## 6.7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для изучения свойств соединений их часто выделяют в чистом состоянии, применяя для этого кристаллизацию, выпаривание, сублимацию, фильтрование, перегонку и другие операции. Это - приемы *препаративного метода* исследования. Использование этого метода ограничено. С его помощью не всегда удается исследовать растворы, сплавы, стекла. Возможны и экспериментальные трудности. Например, отделить кристаллы от маточного раствора становится сложным, если он обладает большой вязкостью, или если соль разлагается под действием растворителей, применяемых для отмывания маточного раствора. Еще труднее отделить твердое вещество от жидкого при высоких температурах или разделить сплав на составные части.

Для того чтобы выяснить характер взаимодействия веществ в смеси, т.е. узнать, дают ли они между собой механические смеси, растворы или химические соединения, используют *метод физико-химического анализа*. С его помощью устанавливают зависимость между изучаемым свойством и составом системы, результаты исследования выражают в виде *диаграммы состав - свойство*. Анализ диаграммы состав - свойство позволяет определить число и химическую природу фаз в различных смесях, границы существования фаз, характер взаимодействия компонентов, наличие соединений, их состав и относительную устойчивость.

Физико-химический анализ как метод исследования предложен М. В. Ломоносовым, широко применен Д. И. Менделеевым в работах по изучению плотностей растворов и выделен в самостоятельную научную дисциплину академиком Н. С. Курнаковым.

С помощью методов физико-химического анализа можно изучать более 30 свойств - температуру плавления, плотность, вязкость, электропроводность, давление пара и многие др.

Ограничимся рассмотрением раздела физико-химического анализа, посвященного изучению зависимости температуры кристаллизации (плавления) исследуемой системы от ее состава (термический анализ). Объектами термического анализа могут быть самые разнообразные системы - простые вещества, например металлы, органические соединения, растворы, смеси солей и т. д.

**1. Кривые охлаждения.** Рассмотрим процесс охлаждения чистого индивидуального жидкого вещества и раствора (расплава).

Графически зависимость между температурой и временем для охлаждения чистой жидкости может быть выражена в виде кривой охлаждения (кривая 7 на рис. 2.32). Участок *ab* соответствует практически равномерному понижению температуры жидкости. Затем начинается процесс кристаллизации (если не происходит переохлаждения), характеризующийся горизонтальным участком *bc*. Переход из жидкого состояния в твердое сопровождается выделением теплоты кристаллизации, и поэтому, пока вся жидкость полностью не отвердеет, температура системы остается постоянной. В точке с затвердевает



последняя капля жидкости. Далее отвердевшее вещество охлаждается - участок  $cd$ . Можно осуществить обратный процесс и получить *кривую нагревания  $dcba$* . Приведенная кривая охлаждения характерна для веществ, которые не претерпевают превращений ниже температуры кристаллизации (если при  $t < t_{отв}$  происходят полиморфные превращения, то появляются дополнительные температурные остановки).

Кривая охлаждения раствора (расплава) имеет несколько иной вид, который зависит от природы системы. Рассмотрим простейший случай, когда из бинарного раствора кристаллизуются чистые компоненты. Для охлаждения такого раствора характерна зависимость, представленная кривой 2 на рис. 2.32. Понижение температуры системы от  $a$  до  $b$ , как и при охлаждении чистого вещества, происходит примерно равномерно. Затем из раствора начинают выделяться кристаллы одного из веществ. Так как температура отвердевания раствора ниже, чем чистого растворителя, то выделение кристаллов произойдет при температуре ниже температуры отвердевания чистого вещества. При этом состав жидкости будет изменяться, вследствие чего температура ее отвердевания непрерывно понижается (участок  $bc$ ). Таким образом, кристаллизация жидкой смеси, в отличие от кристаллизации чистого вещества, растягивается на некоторый температурный интервал.

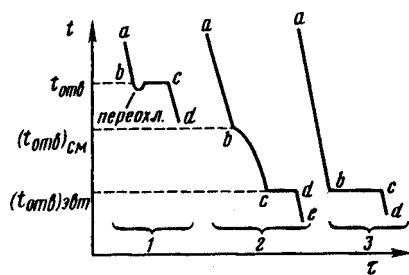


Рис. 2.32. Кривые охлаждения: 1-чистая жидкость; 2-раствор, отличающийся по концентрации от эвтектической смеси; 3 - раствор, состав которого совпадает с составом эвтектической смеси

Увеличивая в растворе долю второго компонента, можно получить раствор, который в момент начала отвердевания будет насыщен относительно обоих компонентов (кривая 3). При его охлаждении начинают кристаллизоваться сразу оба вещества при постоянной температуре (в точке  $b$ ). Этому процессу соответствует горизонтальный участок  $bc$  на кривой 3 (таким образом, кривая 3 аналогична кривой 1 для чистого вещества). Так как температура кристаллизации такой смеси ниже температуры начала кристаллизации любых других смесей в рассматриваемой системе, то смесь данного состава будет самой легкоплавкой. Эта смесь называется *эвтектической* (от греч. «хорошо плавящийся»), или *эвтектикой*. При плавлении эвтектики образуется раствор, насыщенный относительно всех ее компонентов.

Если состав смеси не соответствует эвтектическому (кривая 2), то при охлаждении начинает кристаллизоваться один из компонентов, и при этом изменяется состав жидкой фазы. Когда состав смеси совпадает с эвтектическим, начинается кристаллизация эвтектики; поэтому процессу отвечает горизонтальный участок  $cd$  на кривой 2.

На основании достаточного количества кривых охлаждения строят *диаграмму состояния*, перенося с них точки, отвечающие температурным остановкам или резкому изменению скорости охлаждения, на диаграмму температура-состав. Ниже рассмотрены различные типы диаграмм состояния.

**2. Диаграммы состояния систем, состоящих из веществ, не образующих химических соединений.** На рис. 2.33 показана диаграмма состояния системы  $Sb - Pb$ ; эти вещества неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и нерастворимы в твердом состоянии. В верхней части рисунка схематически представлен общий вид диаграммы

данного типа. Точка *a* отвечает температуре плавления компонента А (сурьма, 631°C), точка *b* - температуре плавления компонента В (свинец, 327°C); кривые *aE* и *bE* - кривые кристаллизации соответственно Sb и Pb.

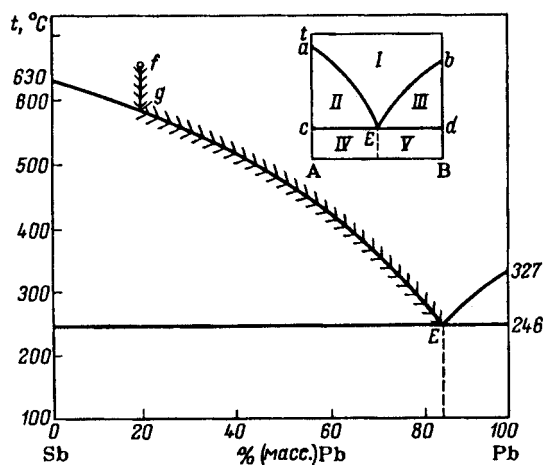


Рис. 2.33. Диаграмма состояния системы веществ (Sb - Pb), образующих эвтектическую смесь. Изменение температуры и состава жидкой фазы показано на диаграмме «елочкой»

Допустим, при 650 °C взята жидкая смесь, состоящая из 80% (масс.) Sb и 20% (масс.) Pb (точка *f*). При охлаждении в системе не произойдет никаких изменений до тех пор, пока не будет достигнута температура, соответствующая пересечению вертикальной линии, отвечающей охлаждению (кривая 2 на рис. 2.32) с кривой *aE* кристаллизации Sb (точку *g*). В этой точке расплав становится насыщенным сурьмой. Поэтому дальнейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов Sb, и концентрация сурьмы в оставшемся расплаве начнет уменьшаться.

При этом состав расплава изменяется по кривой *gE* кристаллизации Sb, пока не будет достигнут состав, соответствующий 83% Pb (246 °C - точка *E*); этой точке отвечает совместная кристаллизация оставшейся сурьмы и всего взятого свинца с образованием эвтектики. После отвердевания всей системы понижение температуры не приводит к изменению состава фаз.

Если охлаждению подвергать жидкую смесь, состоящую из 83% Pb и 17% Sb, то состав образующейся твердой массы (точка *E*) будет представлять собой эвтектику (кривая 3 на рис. 2.32). При других соотношениях металлов в исходном расплаве к эвтектике будут примешаны ранее выпавшие крупные кристаллы Sb или Pb.

Из изложенного следует, что диаграмма состояния рассматриваемой системы делится на пять областей: I - раствор (расплав); II - смесь из раствора, насыщенного веществом А (в данном примере - сурьмой), и кристаллов этого вещества; III - смесь из раствора, насыщенного веществом В (свинец), и кристаллов В; IV - твердая смесь эвтектики и кристаллов А (Sb); V - твердая смесь эвтектики и кристаллов В (Pb). Кривая *aEb* начала кристаллизации (конца плавления) называется *линией ликвидуса*, линия *cEd* конца кристаллизации (начала плавления) - *линией солидуса*.

Эвтектика в системе вода-соль называется *криогидратом*. Эта тонкая смесь кристаллов льда и соли применяется на практике для поддержания постоянной низкой температуры, которая может быть значительно ниже 0 °C. Так, эвтектика H<sub>2</sub>O - ZnCl<sub>2</sub> (51% соли) отвечает температуре -62 °C.

**3. Диаграммы состояния систем, состоящих из веществ, образующих химические соединения.** Примером такой системы является I-Te; иод и теллур образуют устойчивое соединение TeI<sub>4</sub>. Если при сплавлении веществ между ними образуется химическое соединение, то на диаграмме состояния появляется максимум, отвечающий его составу.

Такие диаграммы (рис. 2.34, вариант I) представляют собой как бы сочетание двух диаграмм вида, представленного на рис. 2.33. Как наглядно видно из общей диаграммы (вверху рисунка), в такой системе образуются две эвтектики  $E_1$  и  $E_2$ ; площади под кривыми  $E_1c$  и  $cE_2$  -области сосуществования кристаллов химического соединения  $A_nB_m$  (в данном примере  $TeI_4$ ) с растворами, насыщенными им.

Острый максимум свидетельствует о прочности образующегося соединения; оно плавится без разложения (*конгруэнтно*), т.е. подобно чистому веществу. Легкоплавкие металлы могут дать тугоплавкий сплав. Примером служит смесь магния (т. пл.  $Mg$   $650,9^\circ C$ ) и сурьмы (т.пл.  $Sb$   $630^\circ C$ ), образующая сплав  $Mg_3Sb_2$  с т. пл.  $961^\circ C$ . Кристаллизация, соединения  $A_nB_m$  в областях, лежащих по обе стороны прямой  $cc_1$ , протекает в неодинаковых условиях; в области слева от нее молекулы  $A_nB_m$  находятся в сочетании с молекулами А, справа - в сочетании с молекулами В. Изменение условий кристаллизации графически выражается в том, что точка с является точкой пересечения двух кривых ( $E_1c$  и  $cE_2$ ), т. е. в ней происходит излом кривых состав - свойство. Такие точки называются *сингулярными* (или *дальтоновскими*).

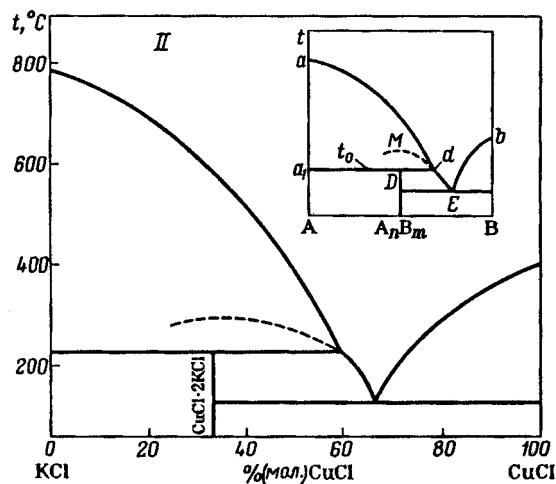
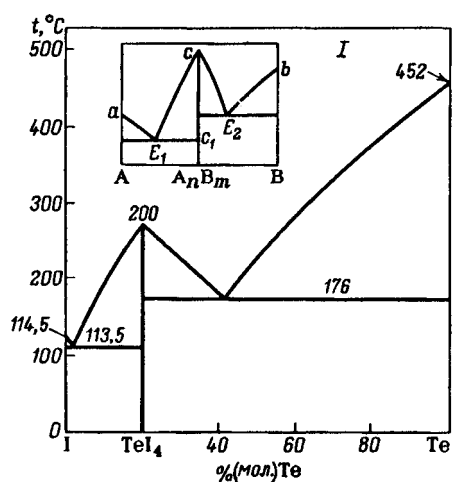
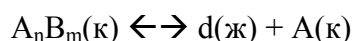


Рис. 2.34. Диаграмма состояния системы веществ, образующих устойчивое (вариант I) и неустойчивое (вариант II) химическое соединение  $A_nB_m$ . Примеры систем: I -  $Te$  с образованием  $TeI_4$ );  $KCl$  -  $CuCl$  с образованием  $K_2CuCl_3$ (II)

Если образующееся соединение при плавлении частично разлагается, то на диаграмме состояния это отражается в том, что максимум становится округлым, причем с ростом степени непрочности соединения его округлость увеличивается, а высота уменьшается. Действительно, согласно закону Рауля, понижение начала температуры кристаллизации раствора тем значительнее, чем больше концентрация растворенного вещества (в данном примере содержание свободных иода и теллура в расплаве).

Если число максимумов на диаграмме состояния больше одного, то это означает, что компоненты образуют несколько соединений (число их равно числу максимумов).

Для систем, образующих соединения, которые плавятся с разложением, диаграмма состояния имеет вид, изображенный на варианте II рис. 2.34. Выше температуры  $t_0$  соединение разлагается, т. е. его плавление в точке  $D$  сопровождается разделением жидкой фазы на жидкость состава  $d$  и кристаллы  $A$  (точка  $a_i$ ), т. е. при  $t_0$  наступает равновесие:



где буквой  $d$  обозначена жидкая фаза, содержащая  $A$ ,  $B$  и  $A_nB_m$ , состав этой фазы отвечает точке  $d$  на диаграмме.

Из рис. 2.34 видно, что образующееся соединение  $CuCl \cdot 2KCl$  ( $K_2CuCl_3$ ) при температуре несколько выше  $200^\circ C$  распадается на две фазы: кристаллы  $KCl$  и насыщенный раствор, содержащий 60%  $CuCl$ .

Плавление, при котором составы исходной твердой фазы и получающейся жидкой фазы не совпадают, называется *инконгруэнтным*. Воображаемая кривая кристаллизации химического соединения  $dM$  (пунктир) превращается в кривую кристаллизации компонента  $ad$ , вследствие чего максимум на диаграмме (точка  $M$ ) отсутствует.

**4. Диаграммы состояния систем, состоящих из веществ, образующих твердые растворы.** Вещества, молекулы (атомы) которых обладают близкими размерами и близкой поляризуемостью, и имеющие сходную кристаллическую структуру, кристаллизуются из раствора совместно, образуя непрерывные твердые растворы (изоморфные смеси) - твердую фазу переменного состава. Примерами подобного рода систем служат смеси  $Mo - W$ ,  $KBr - KI$ ,  $K_2SO_4 - K_2CrO_4$ . Они имеют диаграммы состояния, аналогичные диаграмме состояния системы  $Ag - Au$ , показанной на рис. 2.35.

Диаграмма состояния системы, в которой образуются твердые растворы, состоит из двух кривых. Верхняя кривая (кривая ликвидуса) выражает состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами. Нижняя кривая (кривая солидуса) определяет состав кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом. Следовательно, область над кривой ликвидуса отвечает условиям существования жидкой фазы, область под кривой солидуса - условиям существования твердого раствора, область, заключенная между обеими кривыми, соответствует сосуществованию жидкого расплава и смешанных кристаллов.

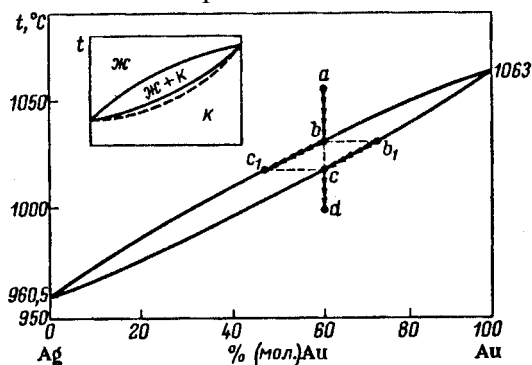


Рис. 2.35. Диаграмма состояния системы веществ, образующих твердые растворы. Пояснение буквенных обозначений см. в тексте

Например, если охлаждать сплав серебра с золотом, содержащий 60% Au (точка  $a$ ), то из него начинают выделяться смешанные кристаллы, первая порция которых должна содержать 75% Au (точка  $b_1$ ). В ходе отвердевания состав насыщенного раствора (точка  $b$ ) изменяется, он соответствует отрезку  $bc_1$  кривой ликвидуса, а состав отвечающей ему твердой фазы - отрезку  $b_1c$  кривой солидуса. Последняя капля жидкости имеет состав  $c_1$ , а равновесный ей кристалл - состав  $c$ . Дальнейший отвод тепла приведет к охлаждению твердого раствора (вертикаль  $cd$ ). Нередко на практике кривая солидуса отвечает неравновесным состояниям (пунктирная кривая на общем виде диаграммы, показанной в верхней части рисунка) - сказывается медленность изменения состава в твердой фазе; перемешивание расплава в сочетании с медленным охлаждением «подтягивает» ее к равновесной кривой.

Наряду с изоморфными системами, подобными представленной на рис. 2.35, встречаются изоморфные системы, имеющие диаграммы состояния иного вида, например Cu - Ag,  $Cu_2S$ - $Ag_2S$ , KI - KBr, NaOH - KOH,  $KBO_2$  -  $NaBO_2$ ,  $CaSiO_3$  -  $SrSiO_3$  (рис. 2.36, вариант I), Ni-Mn и Mn-Cu (рис. 2.36, вариант II). Они представляют собой как бы две диаграммы, подобные изображенной на рис. 2.35, «сросшиеся» в точке экстремума.

Смыкание кривых ликвидуса и солидуса (точка  $e$ ) означает тождественность составов сосуществующих фаз. Охлаждение любых смесей, представленных на рис. 2.36, кроме смеси состава  $e$ , приводит к выделению кристаллов твердого раствора, состав которого отличается от состава жидкой фазы. Это в свою очередь вызывает постепенное изменение состава расплава и, как следствие, температуры его отвердевания (см. участки кривых, показанные «елочками» на рис. 2.36, I). Охлаждение же смеси состава, соответствующего точке  $e$ , приводит к отвердеванию всей системы при неизменности состава. Поэтому для них кривая охлаждения подобна кривой I на рис. 2.32. Аналогичные рассуждения применимы и к процессам нагревания (рис. 2.36, II).

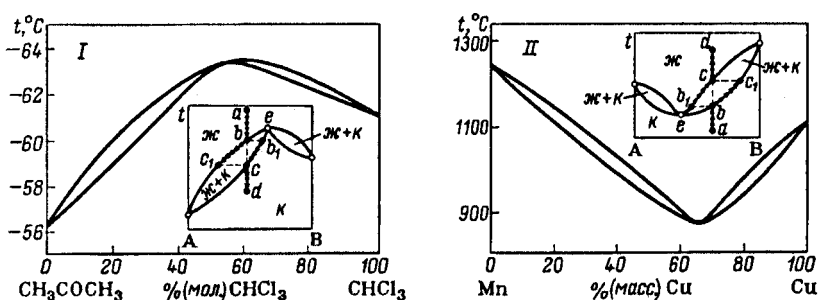


Рис. 2.36. Диаграмма состояния систем веществ, образующих твердые растворы с максимумом (I) и минимумом (II) температур плавления:  $a$  - состав нагреваемого твердого раствора;  $b_1$  - состав первой капли;  $c_1$  - состав последнего кристалла;  $bc_1$  - кривая составов «тающих» кристаллов;  $b_1c$  - кривая составов равновесных кристаллов жидких растворов (на варианте II)

Кратко рассмотрим связь типа диаграммы состояния с положением элементов в периодической системе элементов. Многие химически подобные вещества часто имеют аналогичные диаграммы. Элементные вещества одной подгруппы или стоящие рядом в периоде с почти одинаковыми размерами атомов часто образуют твердые растворы. Закономерность в изменении типа диаграмм состояния на примере щелочных металлов показана на рис. 2.37. Отличие свойств Li от свойств других металлов IA подгруппы приводит к тому, что Li и Rb взаимно нерастворимы ни в твердом, ни в жидком состоянии; линия ликвидуса представляет собой горизонталь при температуре плавления Rb, линия солидуса - горизонталь при температуре плавления Li.

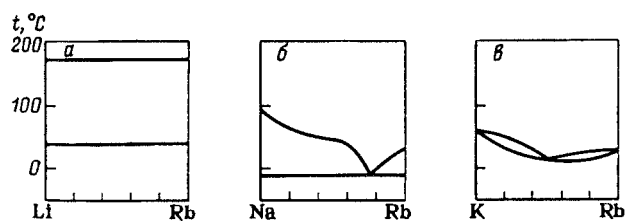


Рис. 2.37. Диаграммы состояния систем некоторых щелочных металлов при полной нерастворимости металлов в кристаллическом и жидком состояниях (а), при полной растворимости в жидком и полной нерастворимости в кристаллическом состояниях (б) и при полной растворимости в кристаллическом и жидком состояниях (в)

Сходство Na с более тяжелыми его аналогами обуславливает неограниченную взаимную растворимость жидких компонентов: диаграмма состояния для системы Na - Rb имеет вид, аналогичный представленной на рис. 2.33. Еще больше сходство у K, Rb и Cs, поэтому они образуют изоморфные смеси, т. е. их диаграммы имеют вид как на рис. 2.36, II. Такой же вид имеет диаграмма для Си и Ag, а для Ag и Au (сказывается лантаноидное сжатие) она приобретает простейшую форму (см. рис. 2.35).

Другой пример закономерного изменения диаграмм состояния дают системы  $\text{ScCl}_3 - \text{MCl}$  (M-Li, Na, K, Rb, Cs). При переходе от лития к цезию происходит закономерное изменение типа и характера диаграммы, в частности увеличивается число компонентов, расширяется область концентраций, в которой кристаллизуются бинарные соединения, повышается их устойчивость.