

Сказанное позволяет наглядно объяснить поднятие столбика жидкости в описанном опыте (рис. 237). Молекулы растворенного вещества, как молекулы газа, насакаивают на непроницаемую для них поверхностную пленку жидкого столбика и отражаются от нее; отсюда возникает сила, заставляющая эту пленку подобно поршню двигаться кверху. Но так как пленка тянет за собой и весь столбик, то в конце концов сила давления молекул растворенного вещества уравновешивается тяжестью столбика.

С помощью уравнения $\pi v = RT$ легко вычислить для любого раствора осмотическое давление. Пусть, например, в 1 л содержится 0,1 моля растворенного вещества, не являющегося электролитом (например, сахара), при температуре 27° С. В таком случае v равняется 10 л/моль, и осмотическое давление

$$\pi = \frac{RT}{v} = \frac{0,082 \cdot 300}{10} = 2,46 \text{ ат.}$$

Мы видим, что осмотическое давление не зависит от химической природы ни растворителя, ни растворенного вещества (если это последнее не является электролитом).

Руководствуясь законом Вант-Гоффа, можно следующим образом объяснить понижение давления пара над раствором нелетучего вещества. Молекулы растворенного вещества, наскочив на поверхностную пленку и отразившись от нее, встречают молекулы растворителя движущиеся навстречу им, т. е. по направлению к пленке. Некоторые из этих молекул растворителя могли бы прорвать поверхностную пленку и вылететь в атмосферу пара, но встретившимися молекулами растворенного вещества они отбрасываются вниз. Поэтому численность молекул в паре, а значит, и давление пара уменьшаются.

Так как понижение давления пара над раствором и осмотическое давление сводятся к одной и той же причине, то между величиной осмотического давления и понижением давления пара над раствором существует количественная связь: *для разведенных растворов стenosительное уменьшение давления пара, повышение точки кипения и понижение точки замерзания прямо пропорциональны осмотическому давлению.*

§ 121. Электролитическая диссоциация. Закон Оствальда

Совершенно чистая вода не проводит электрического тока. Хлористоводородный газ HCl (как вообще газы) также является непроводником электрического тока. Но если растворить в воде некоторое количество хлористоводородного газа, то полученный раствор будет хорошо проводить электричество. Можно было бы заменить в предыдущем примере хлористоводородный газ каким-нибудь другим веществом (твердым, жидким или газообразным), принадлежащим к обширному классу так называемых электролитов¹⁾.

Сильными электролитами называют вещества, которые при растворении в воде почти полностью диссоциируют на ионы; вещества, у которых при растворении в воде только часть молекул распадается на ионы, называют *слабыми электролитами*.

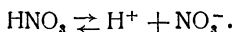
палладия непроницаема для азота, но проницаема для водорода. Вообразим замкнутый цилиндр, разделенный на два отделения легкоподвижным поршнем из палладия, причем по одну сторону поршня помещен азот, а по другую — водород. Водород проникает сквозь поршень; в результате поршень начинает двигаться от азота к водороду. Для равновесия поршня нужно приложить к нему в сторону азота силу, равную парциальному давлению азота (при этом водород, для которого атмосфера азота, по закону Дальтона, равносильна пустоте, будет распределен равномерно по всему цилиндру). Водород аналогичен растворителю, азот — растворенному веществу. Сила, уравновешивающая поршень, представляет собой парциальное давление азота, которое можно также рассматривать как осмотическое давление.

¹⁾ Греческое слово *lyo* — разлагать

Не следует думать, что ионы возникают лишь тогда, когда, например, кристаллик соли попадает в воду. У многих твердых тел в узлах кристаллической решетки находятся не молекулы, а ионы. В химических реакциях образование ионов сопровождается обменом электронов между атомами. При *электронном обмене* одни атомы отдают электроны, превращаясь в положительные ионы, а другие принимают электроны, становясь отрицательными ионами, после чего те и другие вследствие взаимного электрического притяжения образуют электрополярную, или, как говорят иначе, *гетерополярную* молекулу. Число электронов, которое при этом отдается или принимается атомом того или иного элемента, определяется его *валентностью*.

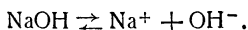
Действие растворителя заключается лишь в том, что он расщепляет молекулу сложного вещества на те ионы, которые в ней уже заранее содержатся. Распад молекул на ионы совершается по следующим схемам:

Кислоты диссоциируются на ионы водорода (*протоны*) и ионы кислотного остатка. Например,

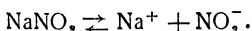


Ионы H^+ при этом *гидратируются*, т. е. соединяются с молекулами воды, образуя сложные («комплексные») ионы H_3O^+ — так называемые *ионы гидроксония*. Именно ионы гидроксония являются носителями «кислотных» свойств растворов кислот (а не свободные протоны).

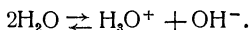
Щелочи диссоциируют на ионы металла и ионы *гидроксила* (водного остатка). Например,



Соли диссоциируют на ионы металла и ионы кислотного остатка. Например,



Вода также в незначительной степени диссоциирует по уравнению



Основной причиной разрушительного действия воды на молекулы (электролита) является ее способность уменьшать напряженность электростатического поля в определенное число раз, равное ее *диэлектрической постоянной* (для воды $\epsilon = 81$). В отношении диэлектрической постоянной, а отсюда и по диссоциирующей способности вода превосходит почти все известные жидкости. Из последних сравнительно большую диэлектрическую постоянную имеют глицерин, метиловый спирт, этилен-гликоль и винный (этиловый) спирт; большинство же жидкостей имеет диэлектрические постоянные, мало превосходящие единицу, т. е. эти жидкости почти совершенно не «экранируют» электрических сил, например диэлектрическая постоянная бензола 2,3, бензина — еще меньше. Поэтому в этих жидкостях соли, кислоты и щелочи почти не растворяются и не диссоциируют на ионы.

При равновесии в растворе число молекул, возникающих в единицу времени благодаря случайным столкновениям противоположно заряженных ионов, равно числу молекул, распадающихся в тот же промежуток времени на ионы. Обозначим общее число молекул растворенного вещества в единице объема буквой N . *Степень диссоциации*, т. е. отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества, обозначим a . Число молекул, не подвергнувшихся распаду, равно, очевидно, $(1 - a)N$, число положительных ионов равно aN и таково же число отрицательных ионов (в том случае, конечно, если молекула при диссоциации распадается только на два иона).

Вероятность соударения какого-либо отрицательного иона с одним из положительных ионов пропорциональна числу положительных ионов aN . Общее число соударений ионов, а значит, и число молекул, в о з н и к а ю щ и х в единицу времени, пропорционально, во-первых, вероятности, что данный отрицательный ион встретится с каким-либо положительным ионом, и, во-вторых, числу отри-

цательных ионов; следовательно, оно пропорционально произведению $\alpha N \cdot \alpha N$. Если коэффициент пропорциональности обозначить буквой K_1 , то мы можем написать, что число молекул возникающих в единицу времени, равно $K_1 \alpha^2 N^2$.

С другой стороны, очевидно, что число молекул, распадающихся в единицу времени на ионы в связи с ионизирующим действием растворителя, будет тем больше, чем больше при прочих равных условиях общее число нераспавшихся молекул. Если в данном случае коэффициент пропорциональности мы обозначим буквой K_2 , то мы можем написать, что число молекул, распадающихся в единицу времени на ионы, равно:

$$K_2 (1 - \alpha) N.$$

Так как при равновесии процесс диссоциации должен уравниваться процессом воссоединения ионов, то

$$K_1 \alpha^2 N^2 = K_2 (1 - \alpha) N,$$

откуда

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} N = \text{const.} \quad (20)$$

Это уравнение известно под названием закона *Оствальда*.

Влияние температуры на интенсивность процессов воссоединения ионов и диссоциации в предыдущих рассуждениях не было учтено, поэтому правую часть написанного уравнения, которую мы назвали константой, в действительности следует рассматривать как величину, неизменную только в том случае, если температура раствора постоянна. Закон Оствальда связывает, таким образом, степень диссоциации α с числом молекул N растворенного вещества в единице объема, т. е. с концентрацией раствора но он не устанавливает зависимости степени диссоциации от температуры.

Нетрудно видеть, что если N в законе Оствальда убывает, то $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$ должно возрастать, следовательно, α должна приближаться к единице. Это означает, что *при разведении раствора степень диссоциации растет*. В пределе в бесконечно разбавленном растворе степень диссоциации должна быть равна единице, т. е. все молекулы растворенного вещества должны быть диссоциированы на ионы. В разбавленном растворе ионы более удалены друг от друга, и возможность образования недиссоциированных молекул понижена.

Закон Оствальда может быть выведен также термодинамическим путем в предположении, что молекулы растворенного вещества и ионы в растворах не взаимодействуют друг с другом. Однако взаимодействием ионов можно пренебречь лишь в случае весьма разбавленного раствора, когда ионы достаточно удалены друг от друга. Поэтому закон Оствальда является предельным законом. Закон Оствальда относится к слабым электролитам; для сильных же электролитов диссоциацию считают почти полной.

Теория сильных электролитов была построена в 1923 г. и в последующие годы Дебаем и Хюккелем. В основе теории Дебая и Хюккеля лежит представление, что каждый ион растворенного вещества окружен в растворе некоторым числом ионов противоположного знака, которые удерживаются силами электростатического притяжения и составляют как бы *ионную атмосферу*. Эту ионную атмосферу, однако, не следует представлять себе как вполне устойчивое образование; она легко разрушается, но вместе с тем и легко восстанавливается.

Теория Дебая — Хюккеля получила детальное математическое развитие и объяснила ряд отступлений сильных электролитов от простых законов слабых электролитов. Однако некоторые факты не охватываются теорией Дебая — Хюккеля, что, возможно, является следствием недооценки роли взаимодействия растворенного вещества с молекулами растворителя.

От проницательного взгляда Дмитрия Ивановича Менделеева не ускользнул факт, что взаимодействие растворителя с растворяемыми веществами имеет характер химического взаимодействия; молекулы растворенного вещества и раство-

рителя (например, серной кислоты и воды) могут образовывать в растворе нестойкие химические соединения (*гидраты*). Указанный Д. И. Менделеевым химический подход к растворам приобретает все большее значение.

Считают, что ион растворенного вещества, притягивая к себе молекулы растворителя, оказывается окруженным этими молекулами, как некоторой оболочкой; ее называют *сольватной оболочкой*, а для водных растворов — *гидратной оболочкой*.

В весьма концентрированных растворах явления еще более осложняются. Частые встречи и столкновения ионов приводят здесь, даже в случае сильных электролитов, к наличию значительного числа недиссоциированных молекул и даже к возникновению двойных — *ассоциированных молекул* растворенного вещества. Кроме того, могут возникать сложные *комплексные ионы*, образующиеся в результате присоединения ионов к недиссоциированным молекулам.

§ 122. Абсорбция. Закон Генри

Газ, не действующий химически на жидкость, может тем не менее поглощаться ею при соприкосновении с ней. Такое явление называется *абсорбцией*¹⁾.

Для конкретности представим себе что на дне закрытого сосуда находится вода, а над водой — газообразный кислород. Некоторые молекулы кислорода будут проникать в воду и странствовать между ее молекулами. Другие кислородные молекулы будут, наоборот, вылетать из жидкости в газовую атмосферу над ней. Когда вода и кислород находятся в равновесии, то число молекул кислорода, переходящих за единицу времени из газообразной фазы в жидкую, будет равно числу молекул, переходящих за то же время из жидкой фазы в газообразную.

Если давление кислорода увеличим вдвое, то число кислородных молекул, имеющих шанс быть поглощенными жидкостью, увеличится вдвое (если поглощение ранее количество молекул газа не так велико чтобы препятствовать дальнейшему поглощению его).

Отсюда вытекает закон установленный английским ученым Генри в 1803 г.: *при не слишком больших давлениях газа абсорбируемое количество газа (при данной температуре) пропорционально его давлению.*

Легко сообразить, что, поскольку справедлив закон Генри, *объем газа, абсорбированного* при данной температуре *данном количеством жидкости*, будет при всяком давлении выражаться одним и тем же числом. Например, 1 объем воды поглощает при 15° С 1 объем углекислого газа, 0,035 объема кислорода, 0,017 объема азота и т. д. Числа эти называют *коэффициентами абсорбции*.

В связи с относительно большим поглощением водой углекислоты до недавнего времени предполагали, что водяные растения дышат кислородом, который они усваивают из поглощенной водой углекислоты. Однако в 1940 г. советские ученые Виноградов и Тейсс показали, что зеленые растения в воде дышат кислородом воды, а не CO_2 .

Вследствие того, что коэффициент абсорбции, т. е. растворимость, кислорода в воде в два раза больше, чем коэффициент абсорбции азота, состав воздуха в воде («водяного воздуха») существенно отличается от состава атмосферного воздуха. Атмосферный воздух содержит по объему 78% азота и 21% кислорода; воздух, выделяемый из воды, содержит 63% азота и 36% кислорода. Обогащенность «водяного воздуха» кислородом имеет, по-видимому, большое биологическое значение.

Подобно тому как в системе жидкости и ее насыщенного пара повышение температуры благоприятствует переходу молекул из жидкой фазы в парообразную, так в системе жидкости и газа, ею абсорбируемого, повышение температуры благоприятствует переходу молекул газа из жидкости в газообразную фазу; это значит, что с повышением температуры коэффициент абсорбции уменьшается. Впрочем, многие металлы представляют собой исключение из этого правила.

¹⁾ Латинское слово *absorbtio* — поглощение.