

Эти величины примерно лишь на порядок меньше соответствующих величин при химических реакциях (см. § 17).

При смешении соли со снегом или мелко раздробленным льдом происходит образование раствора, сопровождающееся сильным охлаждением. С помощью NaCl можно добиться понижения температуры до -21°C , а с помощью $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — до -55°C . Это явление используется в холодильной технике (см. § 105).

В слабых растворах взаимодействие между молекулами растворенных веществ не играет заметной роли. В теории им обычно пренебрегают подобно тому, как это делается в учении об идеальных газах. Имеет значение только взаимодействие молекул растворенных веществ с молекулами растворителя.

В электролитах молекулы растворенных веществ полностью или частично диссоциируют (распадаются) на ионы. Этим объясняется электропроводность электролитов и связанное с ней явление электролиза.

Во многих жидких растворах установлено существование *сольватов*. Так называют более или менее непрочные соединения постоянного состава молекул или ионов растворенных веществ с молекулами растворителя. В водных растворах сольваты называются *гидратами*. Сольваты и гидраты непрерывно разрушаются (диссоциируют) и образуются вновь.

3. Вещества, входящие в раствор, называются его *компонентами*. Относительное содержание компонентов в растворе характеризуется их *концентрациями*. Различают *весовые, молярные и объемные* концентрации. *Весовая концентрация есть отношение веса рассматриваемого компонента к общему весу раствора*. Она обычно выражается в процентах. В теоретических исследованиях особенно удобна молярная концентрация. Это есть *отношение числа молей рассматриваемого компонента к общему числу молей раствора*. *Объемной концентрацией компонента называется количество его (в граммах или молях) в единице объема раствора*.

§ 123. Растворимость тел

1. Всякое вещество растворяется в другом веществе далеко не всегда в неограниченном количестве. *Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое может в нем раствориться, называется насыщенным*. Если к насыщенному раствору добавить новую порцию растворяемого вещества, то концентрация раствора меняться не будет. Возникает термодинамическое или статистическое равновесие между растворяемым телом и раствором: число молекул, переходящих от тела в раствор, в среднем будет равно числу молекул, возвращающихся обратно из раствора к телу. Доказательством статистического характера равновесия может служить, например, такой опыт. Если в плотно закры-

вающийся сосуд с насыщенным раствором NaCl погрузить крупный кусок неправильной формы кристалла поваренной соли и длительно выдерживать всю систему при постоянной температуре, то форма куска заметно изменится (приближаясь к характерной для NaCl кубической), хотя масса его останется без изменения.

Раствор называется *ненасыщенным*, если концентрация растворенного вещества в нем меньше, чем в насыщенном растворе. Если же она больше, то раствор называется *пересыщенным*. Пересыщенные растворы *метастабильны*. В присутствии зародышей растворяемого вещества избыток его выпадает из раствора, и раствор становится насыщенным.

Концентрация насыщенного раствора может служить мерой способности рассматриваемого вещества растворяться в растворителе. Ее называют *растворимостью*.

2. Растворимость зависит от температуры. Характер этой зависимости определяется знаком теплового эффекта при растворении. Рассмотрим равновесную систему, состоящую из насыщенного раствора и граничащего с ним растворяемого вещества. Если ее нагреть, то равновесие нарушится. Согласно принципу Ле-Шателье — Брауна для восстановления равновесия в системе должны начаться процессы, стремящиеся уменьшить это нагревание. Отсюда следует, что если тепловой эффект при растворении положителен, то часть растворенного вещества должна выпасть из раствора. Если же он отрицателен, то некоторое количество вещества должно перейти в раствор. Таким образом, *для веществ с положительным тепловым эффектом растворимость убывает с температурой, а для веществ с отрицательным тепловым эффектом — возрастает*.

При растворении газов в жидкостях и твердых телах молекулы переходят из газа, где они слабо взаимодействуют друг с другом, в раствор, где они подвергаются сильному притяжению со стороны молекул растворителя. С этим связано то обстоятельство, что в подавляющем большинстве случаев тепловой эффект при растворении газов положителен. Значит, *растворимость газов (при постоянном давлении) должна убывать с повышением температуры*.

3. Рассмотрим газ, находящийся в равновесии со своим раствором. Если давление газа над раствором повысить, то равновесие нарушится. Принцип Ле-Шателье — Брауна требует, чтобы для восстановления равновесия начались процессы, которые бы уменьшали это давление. Часть газа должна перейти в раствор. Значит, *с повышением давления (при неизменной температуре) растворимость газов должна возрасти, а с понижением давления — убывать*.

В состоянии статистического равновесия скорость перехода молекул из газа в раствор должна равняться скорости обратного перехода молекул из раствора в газ. Скорость первого перехода пропорциональна числу ударов молекул газа о поверхность

раствора, т. е. (при неизменной температуре) давлению газа над раствором. Для слабых растворов скорость обратного перехода пропорциональна концентрации газа в растворе, т. е. его растворимости. (Для крепких растворов это может оказаться неверным из-за взаимодействия между молекулами самого газа в растворе.) Если над раствором находится смесь газов, то это рассуждение применимо для каждого газа в отдельности. Таким образом, *при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна парциальному давлению его над раствором.* Этот закон был установлен экспериментально в 1803 г. английским химиком Уильямом Генри (1774—1836). Закон Генри применим только к слабым растворам при отсутствии химического взаимодействия молекул газа между собой и с молекулами растворителя. Он применим, например, к плохо растворимым в воде кислороду и азоту, но не применим к углекислому газу и аммиаку, хорошо растворяющимся в воде.

4. Аналогичные соображения применимы к распределению растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями, например водой и керосином. Пусть водный раствор некоторого вещества смешан с керосином. Тогда часть вещества перейдет из воды в керосин. В состоянии равновесия число молекул растворенного вещества, переходящих из воды в керосин, должно равняться числу молекул, переходящих за то же время в обратном направлении из керосина в воду. Отсюда следует, что *в случае слабых растворов отношение равновесных концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях не зависит от концентрации, а является функцией только температуры и давления.* Это положение называется *законом распределения.*

5. Газы в обычных условиях способны смешиваться между собой в любых пропорциях. Иными словами, каждый газ обладает неограниченной растворимостью в другой газе. Не существует насыщенных растворов одного газа в другом. Только при очень высоких давлениях, когда плотности газов приближаются к плотностям соответствующих жидкостей, наблюдаются в некоторых случаях отступления от этого правила: смеси газов разделяются на две фазы разного состава. Такая ограниченная взаимная растворимость газов впервые наблюдалась на смеси N_2 и NH_3 при $140^\circ C$ и давлении, равном 5 тыс. атм.

6. Растворимость твердых тел в жидкостях всегда ограничена. Что касается растворимости жидкостей в других жидкостях, то здесь возможны оба случая: встречаются жидкости, смешивающиеся друг с другом в любых пропорциях (например, вода и спирт), а также жидкости, смешивающиеся в ограниченной степени и притом в самых разнообразных соотношениях. Например, вода и бензол или вода и сероуглерод практически совсем не растворяют друг друга. Эфир же в воде и вода в эфире растворяются заметно

(при 20 °С раствор эфира в воде может содержать до 6,5% эфира по весу, а раствор воды в эфире — до 1,2% воды).

Состояние смеси двух или нескольких веществ удобно изображать на *диаграммах состояния*, откладывая по осям координат значения параметров, характеризующих состояние системы. Так как обычно давление (атмосферное) бывает фиксировано, то в качестве таких параметров можно взять температуру и концентрации компонентов смеси. Для бинарных смесей число независимых параметров равно двум (так как концентрации компонентов не независимы, а связаны между собой условием нормировки). Диаграмма состояния получается плоской (двумерной). На рис. 140 схематически изображена такая диаграмма для смеси фенола с водой. Линия *МАК* соответствует насыщенному раствору воды в феноле, линия *NBK* — насыщенному раствору фенола в воде. Точки левее линии *МАК* изображают ненасыщенный раствор воды в феноле, правее линии *NBK* — фенола в воде. Области ниже кривой *MKN* соответствует система из двух фаз — насыщенного раствора воды в феноле и ненасыщенного раствора фенола в воде. Первая фаза, как более тяжелая, опускается вниз, вторая, как более легкая, — поднимается вверх. При 66 °С обе кривые *МАК* и *NBK* смыкаются в общей точке *K*. Выше этой точки фенол и вода смешиваются друг с другом в неограниченных количествах. Температура, соответствующая точке *K*, называется *критической температурой смешения*.

Соотношение между массами насыщенных растворов фенола в воде $m_{\text{фв}}$ и воды в феноле $m_{\text{вф}}$ в какой-либо точке *C* двухфазной области (рис. 140) определяется «правилом рычага». Согласно этому правилу точка *C* делит горизонтальный отрезок *AB* на части, обратно пропорциональные массам соответствующих насыщенных растворов, т. е.

$$\frac{m_{\text{фв}}}{m_{\text{вф}}} = \frac{AC}{CB}.$$

Действительно, пусть $m_{\text{фв}}$ и $m_{\text{вф}}$ означают относительные массы соответствующих растворов в точке *C*. Тогда $m_{\text{фв}} + m_{\text{вф}} = 1$. Относительное содержание фенола в насыщенном растворе фенола в воде соответствует точке *B* и численно равно длине отрезка *NB*. Содержание же фенола в насыщенном растворе воды в феноле представляется длиной отрезка *НА*. Таким образом, относительное количество фенола в точке *C* будет

$$m_{\text{фв}} \cdot NB + (1 - m_{\text{фв}}) \cdot NA.$$

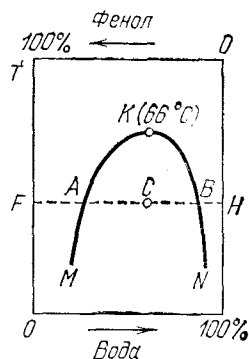


Рис. 140.

С другой стороны, та же величина представляется длиной отрезка HC . Приравнявая оба выражения, получим

$$m_{\text{фв}} = \frac{HA - HC}{HA - HB} = \frac{AC}{AB}.$$

Отсюда

$$m_{\text{вф}} = 1 - m_{\text{фв}} = \frac{AB - AC}{AB} = \frac{BC}{AB}.$$

Почленным делением получаем требуемый результат.

Существуют жидкости, для которых область, где они неограниченно смешиваются друг с другом, лежит ниже некоторой определенной температуры (*нижняя критическая температура смешения*). Примером может служить триэтиламин $[N(C_2H_5)_3]$ и вода (рис. 141).

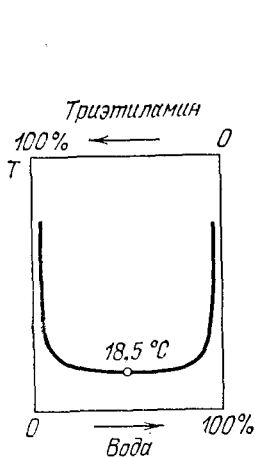


Рис. 141.

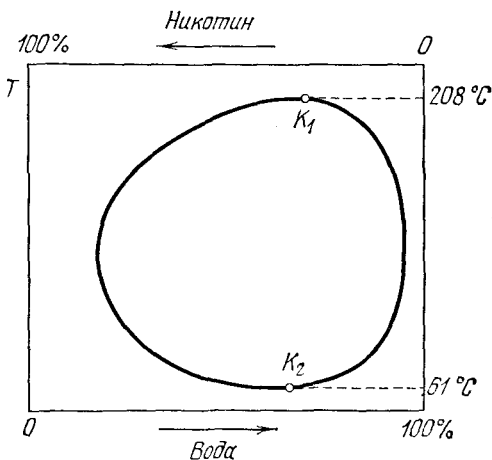


Рис. 142.

Наиболее общий случай взаимной растворимости двух жидкостей был изучен на системе никотин — вода. Здесь существуют две критические температуры смешения: *нижняя* K_2 и *верхняя* K_1 (рис. 142). Ниже 61°C и выше 208°C обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, а при промежуточных температурах происходит расслоение смеси на две фазы: водную с большим содержанием воды и никотиновую с большим содержанием никотина.

Впрочем, для большинства систем критические температуры смешения практически не достигаются, и растворимость при всех возможных условиях опыта остается либо ограниченной, либо неограниченной. Достижению нижней критической температуры смешения препятствует затвердевание одного из компонентов смеси, достижению верхней — закипание.

7. Твердые тела растворяются в других твердых телах очень редко. Подавляющее большинство твердых тел совсем не растворимы друг в друге. Однако встречаются исключения из этого правила. Существуют твердые тела, образующие растворы в других твердых телах. Такие растворы называются *твердыми растворами*. Чаще всего приходится встречаться с твердыми растворами химических элементов. Некоторые химические элементы растворяются друг в друге в неограниченных количествах. Таковы, например, золото и серебро или медь и серебро. Твердые растворы бывают двух типов: «*типа внедрения*» и «*типа замещения*».

В растворах типа внедрения атомы растворенного вещества внедряются между узлами кристаллической решетки растворителя, несколько раздвигая при этом атомы последнего. Естественно, что это происходит в тех случаях, когда атомы растворенного вещества значительно меньше атомов растворителя. К рассматриваемому типу относится большинство растворов углерода. Таков, например, раствор углерода в железе — аустенит.

Более распространенными являются растворы типа замещения. В этих твердых растворах атомы растворенного вещества вытесняют из кристаллической решетки некоторые атомы растворителя, а сами становятся на их место. В результате часть узлов кристаллической решетки оказывается занятой атомами растворителя, а другая часть — атомами растворенного вещества. К растворам типа замещения относится огромное большинство твердых сплавов металлов друг с другом, например сплав золота и серебра. По типу замещения всегда образуются растворы химических соединений друг в друге, так как молекулы химических соединений слишком велики и по этой причине не способны занимать места между узлами кристаллической решетки.

З А Д А Ч А

Показать, что при одной и той же температуре насыщенный пар имеет один и тот же состав и одинаковые давления над насыщенным раствором жидкости 1 в жидкости 2 и над насыщенным раствором жидкости 2 в жидкости 1.

У к а з а н и е. Рассмотреть сообщающиеся сосуды, один из которых наполнен первым из указанных растворов, а другой — вторым. Пренебречь разницей давлений насыщенных паров над уровнями жидкостей в сосудах, обусловленной силой тяжести.

§ 124. Осмос и осмотическое давление

1. Пусть два раствора отделены один от другого пористой перегородкой, через которую могут проходить как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества. Если концентрации растворенного вещества по разные стороны перегородки различны, то начнется переход молекул из одного раствора в дру-