

Растворение. Растворимость веществ в воде

Растворы играют очень важную роль в природе, науке и технике. Вода, столь широко распространённая в природе, всегда содержит растворённые вещества. В пресной воде рек и озёр их мало, в то время как в морской воде содержится около 3,5% растворённых солей.

В первичном океане (во время появления жизни на Земле) массовая доля солей, по предположениям, была низка, около 1%.

«Именно в этом растворе впервые развились живые организмы, и из этого раствора они получили ионы и молекулы, необходимые для их роста и жизни... С течением времени живые организмы развивались и изменялись, что позволило им покинуть водную среду и перейти на сушу и затем подняться в воздух. Они приобрели эту способность, сохранив в своих организмах водный раствор в виде жидкостей, содержащих необходимый запас ионов и молекул» — вот так оценивает роль растворов в возникновении и развитии жизни на Земле известный американский химик, лауреат Нобелевской премии Лайнус Полинг. Внутри нас, в каждой нашей клеточке — напоминание о первичном океане, в котором зародилась жизнь, — водном растворе, обеспечивающем саму жизнь.

В каждом живом организме бесконечно течёт по сосудам — артериям, венам и капиллярам — волшебный

раствор, составляющий основу крови, массовая доля солей в нём такая же, как в первичном океане, — 0,9%. Сложные физико-химические процессы, происходящие в организмах человека и животных, также протекают в растворах. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Природные водные растворы участвуют в процессах почвообразования и снабжают растения питательными веществами. Многие технологические процессы в химической и других отраслях промышленности, например получение соды, удобрений, кислот, металлов, бумаги, протекают в растворах. Изучение свойств растворов занимает очень важное место в современной науке. Так что же такое раствор?

Отличие раствора от других смесей в том, что частицы составных частей распределяются в нём равномерно, и в любом микрообъёме такой смеси состав одинаков.

Поэтому под растворами понимали однородные смеси, состоящие из двух или более однородных частей. Это представление исходило из *физической теории растворов*.

Сторонники физической теории растворов, которую развивали Вант-Гофф, Аррениус и Оствальд, считали, что процесс растворения является результатом диффузии, т. е. проникновения растворённого вещества в промежутки между молекулами воды.

В противоположность представлениям физической теории растворов Д. И. Менделеев и сторонники химической теории растворов доказывали, что растворение является результатом *химического взаимодействия* растворённого вещества с молекулами воды. Поэтому правильнее (точнее) определять *раствор как однородную систему, состоящую из частиц растворённого вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия*.

В результате химического взаимодействия растворённого вещества с водой образуются соединения — *гидраты*. О химическом взаимодействии говорят такие признаки химических реакций, как *тепловые явления* при растворении. Например, вспомните, что растворение серной кислоты в воде протекает с выделением такого большого количества теплоты, что раствор может закипеть, а потому льют кислоту в воду (а не наоборот).

Растворение других веществ, например хлорида натрия, нитрата аммония, сопровождается поглощением теплоты.

М. В. Ломоносов установил, что растворы замерзают при более низкой температуре, чем растворитель. В 1764 г. он писал: «Морозы солёного рассолу не могут в лёд превратить удобно, как одолевают пресного».

Гидраты — это непрочные соединения веществ с водой, существующие в растворе. Косвенным доказательством гидратации является существование твёрдых *кристаллогидратов* — солей, в состав которых входит вода. Её в этом случае называют кристаллизационной. Например, к кристаллогидратам относится хорошо известная соль голубого цвета — медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Безводный сульфат меди (II) — кристаллы белого цвета. Изменение цвета сульфата меди (II) на голубой при растворении его в воде и существование голубых кристаллов медного купороса является ещё одним доказательством гидратной теории Д. И. Менделеева.

В настоящее время принята теория, которая объединяет обе точки зрения, — физико-химическая теория растворов. Её предсказывал ещё в 1906 г. Д. И. Менделеев в своём замечательном учебнике «Основы химии»: «Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями».

Растворимость веществ в воде зависит от температуры. Как правило, растворимость твёрдых веществ в воде увеличивается с повышением температуры (рис. 126), а растворимость газов — уменьшается, поэтому воду можно почти полностью освободить от растворённых в ней газов кипячением. Если растворять в воде хлорид калия KCl , применяющийся как удобрение, то при комнатной температуре (20°C) может раствориться только 34,4 г соли в 100 г воды; сколько бы ни перемешивали

раствор с остатком нерастворившейся соли, больше соли не растворится — раствор будет насыщен этой солью при данной температуре.

→ **Насыщенным** называют такой раствор, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется.

Если же при этой температуре в 100 г воды растворить хлорида калия меньше чем 34,4 г, то раствор будет ненасыщенным.

→ **Ненасыщенным** называют такой раствор, в котором при данной температуре находится меньше растворяемого вещества, чем в его насыщенном растворе.

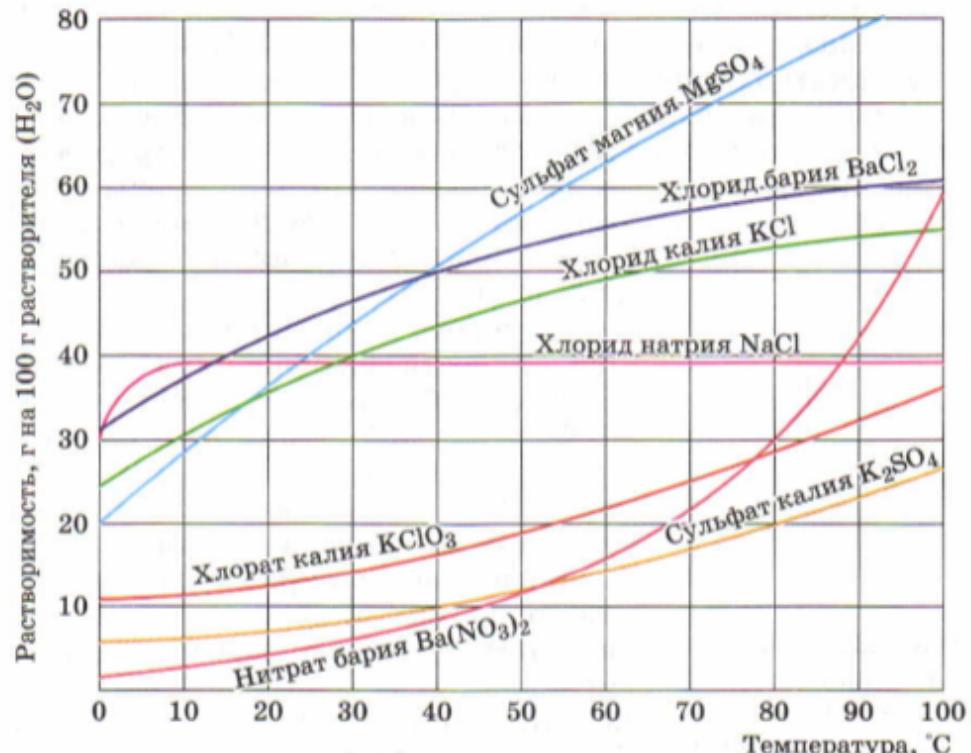


Рис. 126. Растворимость веществ в зависимости от температуры

При охлаждении насыщенного раствора возникает избыток растворённого вещества, если оно не выпадет в осадок, то образуется пересыщенный раствор.



Пересыщенным называют такой раствор, в котором при данной температуре находится в растворённом состоянии больше вещества, чем в его насыщенном растворе при тех же условиях.

Из некоторых веществ сравнительно легко получить пересыщенные растворы. К ним относятся, например, кристаллогидраты — глауберова соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Пересыщенные растворы готовят так. Приготавливают насыщенный раствор соли при высокой температуре, например при температуре кипения. Избыток соли отфильтровывают, накрывают колбу с горячим фильтратом ватой и осторожно, избегая сотрясений, медленно охлаждают при комнатной температуре. Приготовленный таким образом раствор, предохраняемый от толчков и попадания пыли, может храниться довольно долго. Но стоит только в такой пересыщенный раствор внести стеклянную палочку, на кончике которой имеется несколько крупинок этой соли, как немедленно начнётся её кристаллизация из раствора (рис. 127).



Рис. 127. Мгновенная кристаллизация вещества из пересыщенного раствора

Глауберова соль широко используется в качестве сырья на химических заводах. Добывают её зимой в заливе Кара-Богаз-Гол, который сравнительно изолирован от Каспийского моря. Летом из-за высокой скорости испарения воды залив заполняется сильно концентрированным раствором соли. Зимой, в связи с понижением температуры, растворимость её уменьшается и соль кристаллизуется, что и лежит в основе её добычи. Летом кристаллы соли растворяются, и добыча её прекращается.

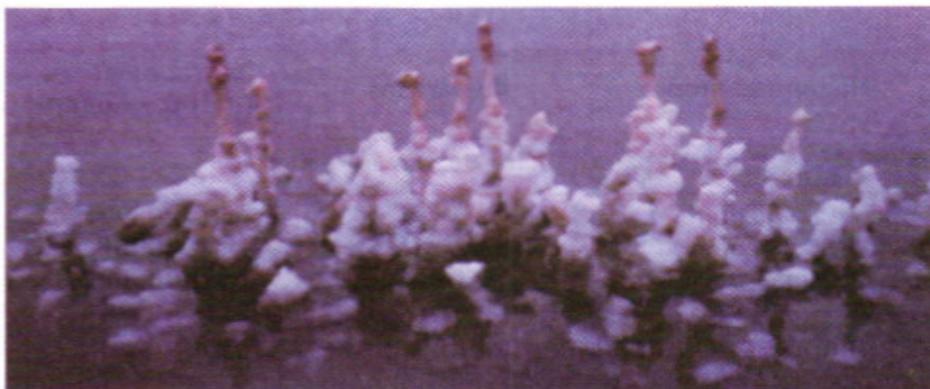


Рис. 128. В воде Мёртвого моря из растворённых в ней солей вырастают красивые причудливые кристаллы

В самом солёном из морей мира — Мёртвом море — концентрация солей так велика, что на любом помещённом в воду этого моря предмете нарастают причудливые кристаллы (рис. 128).

При работе с веществами важно знать их растворимость в воде. Вещество считают *хорошо растворимым*, если при комнатной температуре в 100 г воды растворяется больше 1 г этого вещества. Если при таких условиях растворяется меньше 1 г вещества в 100 г воды, то такое вещество считается *малорастворимым*. К практически *нерасторимым* веществам относятся такие, растворимость которых меньше 0,01 г в 100 г воды (табл. 9).

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ
В ВОДЕ ПРИ 20 °C

Т а б л и ц а 9

Название соли	Формула	Растворимость (г/100 г воды)
Хорошо растворимые		
Сульфат меди (II)	CuSO_4	22,2
Нитрат калия	KNO_3	31,6
Иодид натрия	NaI	179,10
Малорастворимые		
Сульфат серебра	Ag_2SO_4	0,79
Сульфат кальция	CaSO_4	0,20
Иодид свинца (II)	PbI_2	0,07

Окончание табл. 9

Название соли	Формула	Растворимость (г/100 г воды)
Практически нерастворимые		
Бромид серебра	AgBr	0,0037
Хлорид серебра	AgCl	0,00009
Иодид серебра	AgI	0,000003

Совершенно нерастворимых веществ в природе не существует. Например, даже атомы серебра чуть-чуть переходят в раствор из изделий, помещённых в воду. Как известно, раствор серебра в воде убивает микробов.

Электролитическая диссоциация

Как вы знаете из уроков физики, растворы одних веществ способны проводить электрический ток, а других — нет. Чтобы опытным путём проверить эту способность у растворов различных веществ, воспользуемся следующим прибором (рис. 129).

Он состоит из стакана, в который наливают раствор исследуемого вещества. На стакан ставят пластинку

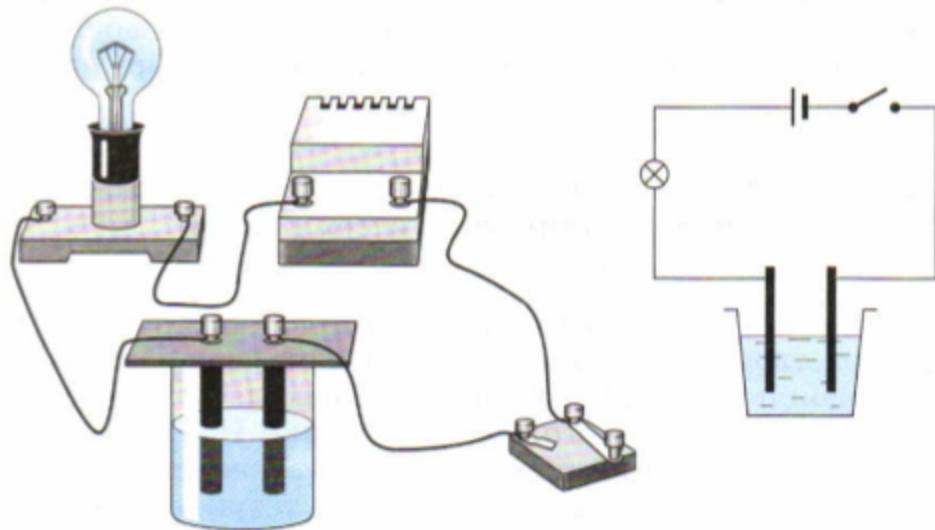


Рис. 129. Прибор для определения электропроводности

из эbonита с вмонтированными в неё двумя угольными электродами, к клеммам которых присоединены провода. Один из них соединён с лампочкой. Выходной контакт от лампочки и провод от другой клеммы идут к источнику тока. Если раствор, налитый в стакан, проводит электрический ток, то лампочка загорается, и чем лучше эта способность, тем ярче горит лампочка. Проводят электрический ток растворы солей, щелочей, кислот.



Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называют **электролитами**.

Растворы сахара, спирта, глюкозы и некоторых других веществ не проводят электрический ток.



Вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называют **неэлектролитами**.

Почему же растворы электролитов проводят электрический ток?

Шведский учёный Сванте Аррениус, изучая электропроводность растворов различных веществ, пришёл в 1877 г. к выводу, что причиной электропроводности является наличие в растворе ионов, которые образуются при растворении электролита в воде.

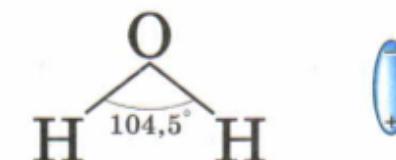


Процесс распада электролита на ионы называют **электролитической диссоциацией**.

С. Аррениус, который придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействия электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы. В отличие от него русские химики И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский применили к объяснению электролитической диссоциации химическую теорию Д. И. Менделеева и доказали, что при растворении электролита происходит химическое взаимодействие растворённого

вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы. Они считали, что в растворах находятся не свободные, не «голые» ионы, а гидратированные, т. е. «одетые в шубку» из молекул воды.

Молекулы воды представляют собой **диполи** (два полюса), так как атомы водорода расположены под углом $104,5^\circ$, благодаря чему молекула имеет угловую форму. Молекула воды схематически представлена ниже.



Как правило, легче всего диссоциируют вещества с ионной связью и соответственно с ионной кристаллической решёткой, так как они уже состоят из готовых ионов. При их растворении диполи воды ориентируются противоположно заряженными концами вокруг положительных и отрицательных ионов электролита (рис. 130).

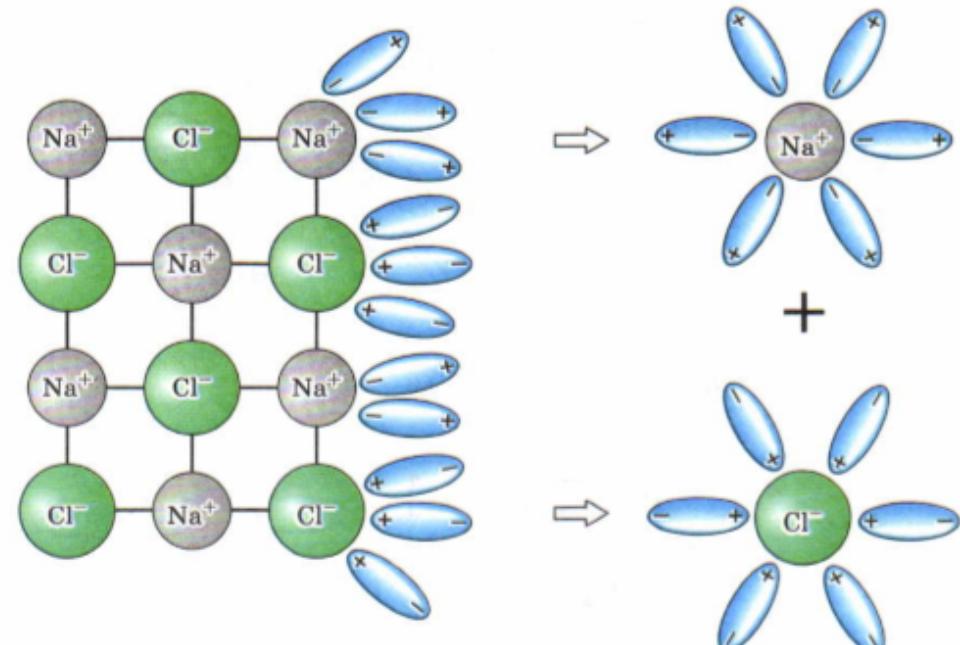


Рис. 130. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия на гидратированные ионы

Между ионами электролита и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате химическая связь между ионами ослабевает, и происходит переход ионов из кристалла в раствор. Очевидно, что последовательность процессов, происходящих при диссоциации веществ с ионной связью (солей и щелочей), будет такой:

1) ориентация молекул — диполей воды около ионов кристалла;

2) гидратация (взаимодействие) молекул воды с противоположно заряженными ионами поверхностного слоя кристалла;

3) диссоциация (распад) кристалла электролита на гидратированные ионы.

Упрощённо происходящие процессы можно отразить с помощью следующего уравнения:



Аналогично диссоциируют и электролиты, в молекулах которых ковалентная полярная связь (например, молекулы хлороводорода HCl , рис. 131), только в этом случае

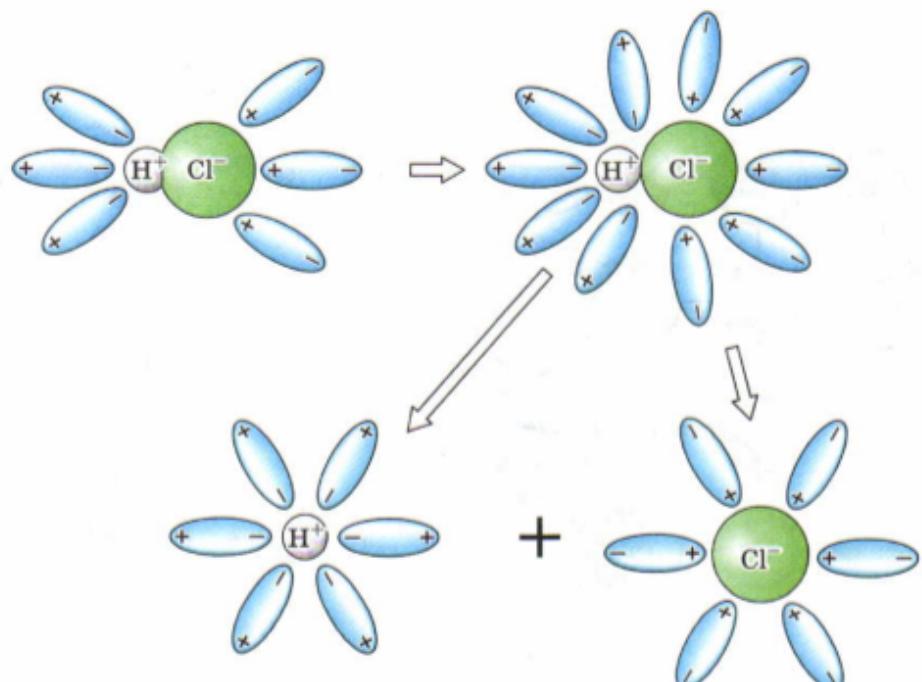


Рис. 131. Схема электролитической диссоциации полярной молекулы хлороводорода на гидратированные ионы

под влиянием диполей воды происходит превращение ковалентной полярной связи в ионную, и последовательность процессов, происходящих при этом, будет такая:

1) ориентация молекул воды вокруг полюсов молекулы электролита;

2) гидратация (взаимодействие) молекул воды с молекулами электролита;

3) ионизация молекул электролита (превращение ковалентной полярной связи в ионную);

4) диссоциация (распад) молекул электролита на гидратированные ионы.

Уравнение диссоциации соляной кислоты:



В растворах электролитов хаотически движущиеся гидратированные ионы могут столкнуться и объединяться. Этот обратный процесс называют **ассоциацией**.

Свойства гидратированных и негидратированных ионов различаются. Например, негидратированный ион меди Cu^{2+} — бесцветный в безводных кристаллах сульфата меди (II) CuSO_4 и имеет голубой цвет, когда гидратирован, т. е. связан с молекулами воды $\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гидратированные ионы имеют как постоянное, так и переменное число молекул воды.

В растворах электролитов наряду с ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются *степенью диссоциации*, которую обозначают греческой буквой α («альфа»).



Степень диссоциации — это отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы (n_d), к общему количеству растворённого вещества (n_p):

$$\alpha = \frac{n_d}{n_p}.$$

Степень диссоциации электролита определяют опытным путём и выражают в долях или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$, или 100%, то электролит полностью распадается на ионы. Электролиты имеют различную степень диссоциации,

т. е. степень диссоциации зависит от природы электролита. Она также зависит и от концентрации: с разбавлением раствора степень диссоциации увеличивается.

По степени электролитической диссоциации электролиты разделяют на сильные и слабые.

Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы. У таких электролитов значение степени диссоциации стремится к единице в разбавленных растворах.

К сильным электролитам относят:

- 1) практически все соли;
- 2) сильные кислоты, например: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ;
- 3) все щёлочи, например: NaOH , KOH .

Слабые электролиты при растворении в воде почти не диссоциируют на ионы. У таких электролитов значение степени диссоциации стремится к нулю.

К слабым электролитам относят:

- 1) слабые кислоты, например: H_2S , H_2CO_3 , HNO_2 ;
- 2) водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Основные положения теории электролитической диссоциации

Обобщим сведения об электролитической диссоциации в виде основных положений ныне общепризнанной теории. Она заключается в следующем.



1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительные и отрицательные ионы.

Ионы — это одна из форм существования химического элемента. Свойства ионов совершенно не похожи на свойства атомов, которые их образовали. Например, атомы металла натрия Na^0 энергично взаимодействуют с водой, образуя при этом щёлочь (NaOH) и водород H_2 , в то время как ионы натрия Na^+ таких продуктов не образуют. Хлор Cl_2 имеет жёлто-зелёный цвет и резкий запах, ядовит, а ионы хлора Cl^- бесцветны, неядовиты, лишены запаха. Никому не придёт в голову использовать в пищу металлический натрий и газообразный хлор, в то время как без хлорида натрия, состоящего из ионов натрия и хлора, невозможно приготовление пищи. Напомним:



ионы — это положительно или отрицательно заряженные частицы, в которые превращаются атомы или группы атомов в результате отдачи или присоединения электронов.

Слово *ион* в переводе с греческого означает «странствующий». В растворах ионы беспорядочно передвигаются («странствуют») в различных направлениях.

По составу ионы делят на *простые* — Cl^- , Na^+ и *сложные* — NH_4^+ , SO_4^{2-} .

→ 2. Причиной диссоциации электролита в водном растворе является его гидратация, т. е. взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв химической связи в нём.

В результате взаимодействия электролита с молекулами воды образуются гидратированные, т. е. связанные с молекулами воды, ионы.

Следовательно, по наличию водной оболочки ионы делят на *гидратированные* (в растворах и кристаллогидратах) и *негидратированные* (в безводных солях).

Свойства гидратированных и негидратированных ионов отличаются, как вы смогли уже убедиться на примере ионов меди.

→ 3. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к отрицательному полюсу источника тока — катоду, поэтому их называют катионами, а отрицательно заряженные ионы движутся к положительному полюсу источника тока — аноду, поэтому их называют анионами.

Следовательно, существует ещё одна классификация ионов — по знаку их заряда.

В растворах электролитов сумма зарядов катионов равна сумме зарядов анионов, вследствие чего эти растворы электронейтральны.

→ 4. Электролитическая диссоциация — процесс обратимый для слабых электролитов.

Наряду с процессом диссоциации (распад электролита на ионы) протекает и обратный процесс — *ассоциация* (соединение ионов). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации слабых электролитов вместо знака равенства ставят знак обратимости, например:



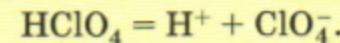
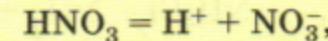
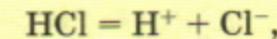
→ 5. Не все электролиты в одинаковой мере диссоциируют на ионы.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и его концентрации. По степени диссоциации электролиты делят на *сильные* и *слабые*.

→ 6. Химические свойства растворов электролитов определяются свойствами тех ионов, которые они образуют при диссоциации.

По характеру образующихся при диссоциации электролитов ионов различают три типа электролитов: *кислоты, основания и соли*.

→ Кислотами называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы водорода и анионы кислотного остатка:

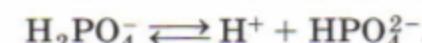


Для многоосновных кислот протекает ступенчатая диссоциация. Например, для фосфорной кислоты H_3PO_4 :

1-я ступень — образование дигидрофосфат-ионов:



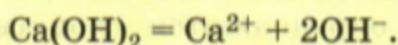
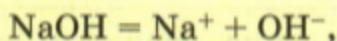
2-я ступень — образование гидрофосфат-ионов:



Следует учитывать, что диссоциация электролитов по второй ступени происходит намного слабее, чем по первой. Диссоциация по третьей ступени при обычных условиях почти не происходит.

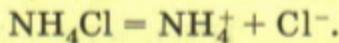
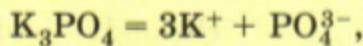
Все кислоты объединяет то, что они при диссоциации обязательно образуют катионы водорода. Поэтому логично предположить, что общие характерные свойства кислот — кислый вкус, изменение окраски индикаторов и др. — обусловлены именно катионами водорода.

→ Основаниями называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металла и гидроксид-анионы OH^- :



Все общие свойства оснований — мылкость на ощупь, изменение окраски индикаторов и др. — обусловлены общими для всех оснований гидроксид-ионами OH^- .

→ Солями называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металла (или аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков:



Очевидно, что свойства солей определяются как катионами металла, так и анионами кислотного остатка. Так, соли аммония имеют как общие свойства, обусловленные ионами NH_4^+ , так и специфические, обусловленные различными анионами. Аналогично, общие свойства сульфатов — солей серной кислоты — определяются ионами SO_4^{2-} , а различные — различными катионами. В отличие от многоосновных кислот и оснований, содержащих несколько гидроксид-ионов, такие соли, как K_2SO_4 ,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и т. д., диссоциируют сразу полностью, а не ступенчато:

