

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

## **ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

### **Растворы**

*Учебно-методическое пособие*

Составители:  
А. В. Косяков, А. Ю. Завражнов,  
А. В. Наумов

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2017

## I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

По степени дисперсности (т.е. измельчения веществ) компонентов различают *взвеси, коллоидные и истинные растворы*. Во *взвесах* частицы настолько велики, что видны невооруженным глазом, в *коллоидных растворах* для их обнаружения уже потребуется ультрамикроскоп.

*Раствором* (истинным раствором) называется гомогенная система переменного состава, состоящая минимум из двух компонентов (под *компонентом* можно понимать макроскопическую совокупность частиц вещества, которые могут быть экспериментально зафиксированы как самостоятельные частицы определенного состава и строения).

### Классификация растворов по агрегатному состоянию

#### 1. Растворы газов

Когда в повседневной жизни говорят о растворах, обычно имеют в виду жидкие растворы. Однако существуют и растворы газов, и твердые растворы, имеющие кристаллическую структуру. В качестве примера газовых растворов приведем воздух – раствор, состоящий, в основном, из четырех компонентов: азота (около 79 мол. %), кислорода (~20 %), аргона (~1 %) и углекислого газа (0,03 %). Смешение различных газов почти всегда приводит к образованию *истинных растворов газов*. Однако газы способны смешиваться во всех отношениях не при любых условиях. Возможность неполного смешения газов с образованием двух газообразных фаз, находящихся в равновесии, предвидел еще Ван-дер-Ваальс (1894). Экспериментально ограниченная взаимная растворимость газов была впервые установлена в середине XX века советскими учеными во главе с И.Р.Кричевским в системе аммиак — азот. При высоких давлениях (тысячи атмосфер) гомогенная газообразная система распадается на две газовые фазы с отчетливой грани-

ченная растворимость. Твердые растворы *внедрения* получаются путем внедрения частиц одного вещества в междоузлия кристаллической решетки другого вещества (растворителя), происходящие без изменения типа этой решетки. Растворы внедрения образуются в том случае, когда размеры частиц внедряемого вещества меньше размеров частиц растворителя. При внедрении новых частиц в промежутки между атомами металла происходит увеличение напряжений в кристаллической решетке. По этой причине область составов, в которой образуются твердые растворы внедрения, обычно невелика. **Примеры:** Такие объекты обычно возникают при растворении атомов легких неметаллов (водорода, азота, углерода, кислорода, бора, кремния) в металлах (прежде всего – в *d*-металлах IV, V и VI побочных подгрупп ПС).

Твердые растворы *вычитания* получаются, когда в структуре сложных твердых веществ<sup>1</sup> в некоторых узлах кристаллической решетки вместо атомов имеются незанятые места – вакансии.

*Проще всего заметную концентрацию вакансий в твердом веществе можно создать путем облучения тела частицами с высокими энергиями ( $\gamma$ -,  $\beta$ -лучи и т.п.). В этом случае некоторые атомы просто “выбиваются” со своих позиций. Вместе с тем, некоторая концентрация вакансий (а также межузельных атомов) возникает при любой отличной от абсолютного нуля температуре. При этом, чем выше температура, тем большая равновесная концентрация точечных дефектов (т.е., вакансий и межузельных атомов) присутствует в твердом теле. Таким образом, выращенный даже в самых подходящих для формирования идеальной структуры кристалл всегда является дефектным. Следует заметить, что самопроизвольное достижение равновесной концентрации точечных дефектов осуществляется достаточно медленно даже при высоких температурах (часы и дни при  $T \sim 10^3$  К). При быстром охлаждении твердого тела до комнатной или более низких температур почти всегда происходит сохранение достигнутой концентрации дефектов, которая продолжает существовать уже как неравновесная.*

Концентрация вакансий, в зависимости от условий синтеза, может изменяться в некоторых пределах. Кроме того, эта концентрация, в общем

---

<sup>1</sup> Напомним, что под сложными понимаются вещества, образованные атомами различных элементов.

случае, различается в разных подрешетках. В результате, состав растворов вычитания также может изменяться. В связи с этим такие объекты иногда называют твердыми растворами с дефектной решеткой.

**Примеры:** кислородные, сернистые и мышьяковистые соединения  $d$ -металлов, находящихся в низких степенях окисления ( $Ti_{1-\alpha}O$ ,  $Cr_{1-\beta}S$ ,  $Ni_{1-\gamma}As$ ).

На примерах твердых растворов вычитания мы видим, что область гомогенности раствора (т.е. области составов, в пределах которой раствор существует как единственная фаза), не всегда включает в себя чистый компонент системы. Например, область гомогенности фазы  $Ti_{1-\alpha}O$  не включает в себя, ни чистый титан ( $x_{Ti} = 1$ ), ни чистый кислород ( $x_O = 1$ ). Аналогично могут вести себя и твердые растворы внедрения. Если область гомогенности твердого раствора внедрения не захватывает чистого компонента, то обычно говорят о *фазе внедрения*, кристаллическая структура которой отличается от структуры, в которой кристаллизуется чистый компонент. При насыщении немолекулярного кристалла атомами, способными давать межузельные дефекты при небольших концентрациях примеси твердый раствор внедрения образуется без изменения исходной кристаллической структуры. Если же концентрация примеси превышает некоторую критическую концентрацию, то кристаллическая решетка перестраивается и образуется т.н. фаза внедрения, которая отделена от исходного твердого раствора гетерогенной областью.

Область гомогенности твердых растворов *замещения* также может быть отделена от каждого из компонентов системы гетерогенными областями. При рассмотрении таких растворов обычно выделяют еще один тип нарушений кристаллической структуры. *Антиструктурные дефекты* представляют собой атомы, находящиеся в узлах другой подрешетки. Например,

в кристалле  $\text{Ni}_{1-\alpha}\text{Al}$  часть атомов алюминия может занимать места, предназначенные кристаллической решеткой для атомов никеля.

Отметим, что в сложных веществах все три типа дефектов *всегда* присутствуют в твердом теле (пусть некоторые из них – в очень небольших концентрациях). По этой причине твердый раствор относят к одному из трех вышеперечисленных типов по признаку *преобладания* тех или иных нарушений структуры.

*Вакансии, межузельные атомы и антиструктурные дефекты* являются т.н. точечными дефектами. Подчеркнем, что только такие дефекты могут быть равновесными. Особенности точечных дефектов состоят в том, что

- во-первых, их концентрацией легко управлять, изменяя условия, в которых находится вещество и,

- во-вторых, даже ничтожная концентрация точечных дефектов способна очень сильно изменять свойства твердых веществ. Таким образом, свойства одного и того же вещества (материала) могут принципиально различаться за счет разной концентрации дефектов.

### 3. Жидкие растворы

На практике наиболее часто приходится встречаться с *жидкими* растворами. При образовании жидкого раствора растворенное вещество может находиться в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, либо частично или полностью подвергаться ионизации (диссоциации) на ионы. В связи с этим жидкие растворы подразделяются на растворы неэлектролитов и растворы электролитов. (В ряде случаев такое деление оказывается уместным и для твердых растворов.)

Растворители часто классифицируют в соответствии с рациональной системой классификации химических соединений: углеводороды, спирты, эфиры, расплавы солей, кислоты и т.д. Подобная классификация, очевидно,

оправдана тем, что в большинстве случаев сходные типы растворителей образуют растворы с близкими свойствами.

Для специальных целей, существуют классификации основанные на определенных химических свойствах. Таким образом, растворители подразделяют на донорные (реагирующие с электроноакцепторами) и акцепторные (реагирующие с донорами электронных пар).

Существует разделение на *протолитические* и *апротонные* растворители. К *протолитическим* относятся растворители способные проявлять протонодонорную или протоноакцепторную активность по отношению к растворяемому веществу (апротонные растворители такой активности не проявляют). В свою очередь, *протолитические* растворители подразделяются на: *протогенные* (кислые – доноры протонов), *протофильные* (основные) и *амфипротонные* (способны быть как донорами так и акцепторами протона). Апротонные растворители не способны вступать в кислотно-основные взаимодействия, связанные с переносом протона (углеводороды, галоген алкилы и т.д.).

Большинство современных теорий строения жидкостей основывается на представлениях о наличии в жидкостях определенной регулярности в расположении молекул – так называемого *ближнего порядка*. Эти представления хорошо согласуются с экспериментальными результатами рентгеноструктурных исследований жидкостей.

Представления о сходстве строения жидкостей и кристаллов наиболее последовательно развиваются в *ячеечной* модели жидкостей. Квазикристалличность здесь понимается в том смысле, что колебания частиц, составляющих жидкость, происходят только в определенном объеме; частица рассматривается в некоторой “*ячейке*”- окружении из ближайших соседей. Данная модель предлагает количественные соотношения, во многом согласующиеся с экспериментальными данными (значительные расхождения

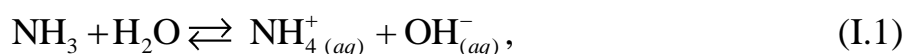
начинаются при высоких температурах, когда структура сильно разупорядчивается).

*Дырочная* модель основывается на допущении, что в структуре жидкостей существуют свободные полости, т.н. “дырки”, в которые могут внедряться молекулы и ионы.

Наиболее часто встречающиеся водные растворы отличает то, что вода образует структуру высокой симметрии за счет системы водородных связей. Каждая молекула воды может участвовать в образовании четырех водородных связей, а расположение атомов в молекуле воды энергетически и геометрически благоприятно для создания тетраэдрического каркаса. Движение частиц растворенного вещества в принципе может происходить внутри пустот этого каркаса, без нарушения его структуры.

### Электролиты и неэлектролиты

Согласно представлениям о химических взаимодействиях, все растворы могут быть разделены на две большие группы – растворы электролитов и неэлектролитов. В электролитах растворенная часть вещества подвергается – при непосредственном участии растворителя – полной или частичной ионизации (диссоциации) с образованием сольватированных ионов (т.е. ионов, окруженных молекулами или атомами растворителя). Например:



где символ “*aq*” подчеркивает сольватированное (в данном случае – гидратированное) состояние ионов.

Различают *слабые* и *сильные электролиты*. Для последних ионизационное равновесие очень сильно смещено вправо, т.е. растворенное вещество практически полностью превращается в ионы. Из водных сред к сильным электролитам относятся растворы почти всех солей (за исключением солей