

ЛЕКЦІЯ 1

Тема. Розчини

1. Загальні уявлення про дисперсні системи.
2. Поняття про розчини.
3. Фізико-хімічна теорія розчинів.
4. Розчинність.
5. Способи виразу концентрації розчинів.

Загальні уявлення про дисперсні системи

Система, в якій одна з речовин у вигляді дуже дрібних частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої, називається **дисперсною**. При цьому розрізняють два поняття: дисперсна фаза та дисперсійне середовище. **Дисперсна фаза** – це диспергована речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої. Середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**. Розчин цукру у воді – це дисперсна система, в якій цукор є дисперсною фазою, а вода – дисперсійним середовищем.

За ступенем дисперсності, тобто залежно від лінійних розмірів частинок дисперсної фази, дисперсні системи ділять на грубодисперсні (мікрогетерогенні), в яких частинки мають розмір більше 1 мкм ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), і тонкодисперсні (ультрамікрогетерогенні), в яких величина частинок дисперсної фази рівна 0,1 – 1 мкм.

До грубодисперсних систем належать суспензії і емульсії. Прикладом суспензії може бути система, яка утворюється при збовтуванні глини, крейди (CaCO_3), а емульсії – молоко, в якому дисперсною фазою виступають крапельки жиру. Таким чином, **суспензія** – це система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина. **Емульсія** – дисперсна система, яка складається з двох практично взаємно нерозчинних фаз, в яких і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище – рідини. При відстоюванні емульсія розділяється (розшаровується) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, коли збовтати бензол з водою, то утворюється емульсія бензолу у воді. Проте через деякий час така емульсія розділяється з утворенням двох шарів: верхнього (бензолового) і нижнього (води). Для того, щоб запобігти розшаровуванню емульсій, тобто стабілізувати їх, в емульсії додають речовини – **емульгатори**, які надають емульсіям агрегатну стабільність.

Отже, суспензії та емульсії – це нестійкі системи, які розшаровуються під дією сил гравітації.

Тонкодисперсні (ультрагетерогенні) системи називаються **колоїдними розчинами**. Термін “колоїдний” походить від грецького слова “колла”, тобто клеєподібний. Оскільки розмір диспергованих частинок в колоїдних розчинах коливається в межах 1 – 100 нм, то їх можна побачити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа.

Поняття про розчини

Якщо речовина (дисперсна фаза) диспергована до розмірів молекул або іонів (менше ніж 1 нм), то утворюється гомогенна система – **істинний розчин**, або просто **розчин**. У розчинах між диспергованою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розділу і тому розчин є гомогенною системою. Відсутність поверхні розділу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого неможна сказати про гетерогенні системи, в яких є поверхня розділу. Впродовж тривалого часу розчини не розділяються на складові компоненти.

Таким чином, **розчин** – **гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більшого числа компонентів**.

Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають газоподібні, тверді і рідкі.

Газоподібні розчини – це суміші газів.

Гомогенні **тверді розчини** можуть утворювати солі, метали або оксиди. Відомі тверді розчини двох типів: заміщення і вкорінення.

Тверді розчини заміщення утворюються при кристалізації рідких розчинів, якщо компоненти мають однотипні кристалічні ґрати, а частинки компонентів – близьких за розмірами. Наприклад, KCl і KBr, Ag і Au можуть утворювати тверді розчини, масові співвідношення між якими змінюються в широких межах (від 0 до 100%). Тверді розчини утворюють пари речовин: кремній і германій, золото і платина, K₂SO₄ і K₂SeO₄ та ін. Як правило, тверді розчини заміщення легко утворюють ізоморфні речовини.

Тверді розчини вкорінення утворюються в результаті закріплення іонів, атомів або молекул однієї речовини в порожнинах між кристалами іншої речовини, наприклад, розчин вуглецю в залізі (сталь).

Рідкі розчини утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин в рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішими, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів. Велике значення мають розчини в будівництві, технології напівпровідників і в інших галузях науки, техніки і промисловості.

У рідких розчинах розчинником, як правило, є рідина, зокрема вода. Незалежно від вмісту розчиненої речовини розчинником вважають той компонент розчину, агрегатний стан якого не змінюється під час виготовлення розчину, тобто залишається рідким. Це насправді так, коли йдеться про розбавлені розчини. Висококонцентровані розчини, в яких переважає вміст розчиненої речовини, розглядають як розчини води в іншому компоненті. Це, наприклад, система метанол – вода із вмістом першого компонента 80 – 90%, сіль – вода, яка є розчином води у впорядкованих кристалічних ґратах електроліту.

Найчастіше, якщо розчин утворюється при змішуванні систем газ-газ, рідина-рідина, тверда речовина-тверда речовина, то розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

Фізико – хімічна теорія розчинів

Розчини як двох і більш компонентні системи, склад яких може змінюватися в достатньо широких межах, нагадують механічні суміші. Проте зміна складу розчинів ще не означає, що між компонентами розчинів немає хімічної взаємодії.

Фізична теорія розчинів, основоположниками якої були відомі фізикохіміки Я. Вант-Гофф і С. Арреніус, розглядає процес розчинення як простий розподіл (диспергування) однієї речовини у всьому об'ємі іншої, і таким чином, властивості розчинів повинні залежати тільки від концентрації розчиненої речовини. За фізичною теорією розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

Згідно хімічної теорії розчинів, розробленої Д.І. Менделєєвим, між компонентами розчину здійснюється хімічна взаємодія. Утворення і існування розчину неможливе без взаємодії між всіма частками, які його утворюють. Розчин є динамічною системою, між компонентами якої відбувається безперервний обмін.

Важливим положенням хімічної теорії розчинів є твердження про рівноцінність компонентів розчину: розчинника і розчиненої речовини.

У своїх працях Д.І. Менделєєв показав, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називаються *сольватами (гідратами)*, а процес їх утворення в результаті взаємодії компонентів розчину – *сольватацією (гідратацією)*. Термін “гідрати” і “гідратація” застосовують, коли розчинником є вода.

Існування сольватів (гідратів) в розчині підтверджується виділенням сполук з розчинів у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Так, якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад CuSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, то потім з розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Подібним образом поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинників також можна добути кристалосольвати. Наприклад, CaCl_2 і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ з метиловим спиртом утворюють сольвати $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Про утворення сольватів можна спостерігати за зовнішніми змінами, які відбуваються з розчинами, наприклад по зміні об'єму розчину при розчиненні (білий купрум(II) сульфат CuSO_4 утворює блакитні розчини, а синій безводний CoCl_2 – рожеві розчини).

В результаті протікання процесів сольватації або гідратації розчинення речовин в розчинниках супроводжується певним енергетичним ефектом. Зміна ентальпії при розчиненні одного моля речовини називається *ентальпією розчинення* цієї речовини в даному розчиннику. Тепловий ефект розчинення (екзо- або ендотермічний) залежить від двох величин: енергії кристалічних ґраток речовини і енергії взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника (ентальпія сольватації). Процес розчинення супроводжується спочатку руйнуванням ґраток речовини (витрачається енергія, яка дорівнює по величині енергії кристалічних ґраток речовини, але

протилежна за знаком) і сольватацією. Якщо позначити енергію кристалічних ґраток E , а ентальпію сольватації ΔH_1 , то теплота розчинення ΔH_0 дорівнюватиме алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_0 = -E + \Delta H_1.$$

З цього рівняння витікає, що розчинення відбувається з виділенням теплоти (*екзоефект*), якщо ентальпія сольватації більше енергії кристалічних ґраток, тобто $\Delta H_1 > E$. При $E > \Delta H_1$ розчинення супроводжується поглинанням теплоти (*ендоефект*). Прикладами ендотермічних процесів є розчинення KNO_3 , NH_4NO_3 , $NaCl$, KCl , $KNCS$ та ін. Навпаки, розчинення кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl і лугів $NaOH$, KOH відбувається з виділенням теплоти.

Таким чином, існування в розчинах і твердому стані сольватів (гідратів), а також теплові ефекти, що супроводжують процеси розчинення, свідчать про те, що розчини є проміжним станом між механічними сумішами і хімічним сполуками.

Сучасна теорія розчинів є об'єднанням фізичної і хімічної теорій розчинів, основи якої було закладено роботами російських учених, зокрема Каблуковим і Кистяковським.

Розчинність

Розчинність різних речовин в одному і тому ж розчиннику або якої небудь речовини в різних розчинниках може коливатися в досить широких межах. *Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) в насиченому розчині.* Найчастіше розчинність (k) визначають числом одиниць маси безводної речовини, що насичує за певних умов 100 одиниць маси розчинника

$$k = \frac{m(\overset{d}{\underset{f}{d}}) \cdot 100}{m(d - \overset{d}{\underset{f}{d}})}.$$

Насичені розчини характеризуються динамічною рівновагою (при постійній температурі):

Нерозчинена речовина \Leftrightarrow Речовина в розчині.

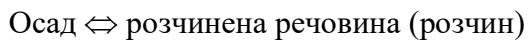
У таких розчинах міститься максимальна при даній температурі кількість речовини.

Насиченим розчином називається такий розчин, який знаходиться в рівновазі з твердою фазою розчиненої речовини і містить максимально можливу за даних умов кількість цієї речовини.

Якщо розчин містить менше розчиненої речовини, чим необхідно для насичення, то такий розчин називається *ненасиченим*. У ненасичених розчинах межа насичення не досягнута, але, змінюючи, наприклад, температуру розчину, можна її досягти.

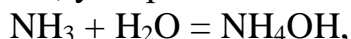
Деякі речовини можуть утворювати так звані *пересичені розчини*, які при певній температурі містять більше розчиненої речовини, чим це обумовлено межею розчинення. Проте на відміну від насичених розчинів, які є термодинамічно стабільними системами, пересичені розчини – метастабільні (нестійкі) системи. Вони утворюються при повільному і обережному охолодженні насичених розчинів деяких речовин. Тому при

внесення в такий розчин затравки у вигляді кристала тієї ж самої речовини, яка утворює пересичений розчин, або іншої речовини з подібною кристалічною формою, в осад випадає (кристалізується) надлишок цієї речовини, а розчин стає насиченим (стабільним), в ньому встановлюється рівновага:



Пересичені розчини утворюють такі солі, як сульфат і тіосульфат натрію Na_2SO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Розчинність газів в рідинах залежить від тиску і температури. Крім того, необхідно враховувати хімічну природу газу і можливість утворення хімічних сполук при взаємодії газу з розчинником. За однакових умов (температурі і тиску) розчинності у воді азоту і аміаку неоднакові. Насправді, аміак енергійно взаємодіє з водою, утворюючи амоній гідроксид:



тоді як молекулярний азот не утворює з водою ніяких сполук. От чому при кімнатній температурі в одному об'ємі води розчиняється всього 0,02 об'єми азоту і приблизно 700 об'ємів аміаку.

Залежність розчинності газу від тиску виражається законом Генрі-Дальтона: **розчинність газу при постійній температурі в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску.**

$$m = kp,$$

де m – маса газу, який розчиняється в 1 л розчинника; p – тиск газу (або парціальний тиск у разі суміші газів); k – коефіцієнт, який характеризує природу компонентів розчину.

Розчинність газів при постійному тиску зменшується із зростанням температури. Кип'ятінням розчину можна практично повністю позбавитися розчинених в рідині газів.

Розчинність різних твердих речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватися в широких межах. При підвищенні температури розчинність більшості твердих речовин збільшується, проте для деяких сполук вона може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти. Це, наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В деяких випадках зменшення розчинності обумовлене зміною характеру твердої фази, яка насичує розчин. Наприклад, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при температурі $32,4^\circ\text{C}$ зневоднюється і розчинність безводного Na_2SO_4 зменшується при підвищенні температури.

Існують таблиці розчинності твердих речовин. На підставі таблиць розчинності можна зробити висновки щодо доцільності очищення від домішок речовин **перекристалізацією**. Якщо розчинність солі різко змінюється з підвищенням температури (наприклад, розчинність KNO_3 при 0°C дорівнює 13,3 г солі на 100 г води, а при 100°C – відповідно 246 г), то вихід солі після її перекристалізації досягає 80-90% від узятій для очистки цим методом кількості речовини.

Способи вираження концентрації розчинів

Найчастіше застосовуються такі способи вираження концентрації розчинів, як масова, молярна, моляльна і нормальна.

Масова концентрація або **масова частка розчиненої речовини (%)** виражається числом грамів розчиненої речовини, що знаходиться в 100 г розчину:

$$\omega = \frac{m(\text{реч})}{m(\text{р-ну})} \cdot 100\%,$$

де $m(\text{реч})$ – маса розчиненої речовини; $m(\text{р-ну})$ – маса розчину.

Молярна концентрація (молярність) виражається числом молів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину (моль/л). Молярність позначається літерою C_M або M . Наприклад, двохламорний розчин $2M$ H_2SO_4 містить 2 моль кислоти безводної в 1 л розчину. Розчин, який містить в 1 л розчину 0,1 моль/л і 0,01 моль/л речовини, називаються відповідно децимолярним і сантимольярним.

$$N_E = \frac{v(\text{реч})}{V(\text{р})} = \frac{v(\text{реч}) \cdot 1000}{V(\text{р})}$$

Моляльна концентрація (моляльність) визначається числом молів розчиненої речовини, що міститься в 1 кг розчинника (моль/кг). Наприклад, якщо в 1000 г води розчинено 98 г H_2SO_4 , то такий розчин одномоляльний. Моляльність позначається C_m :

$$N_m = \frac{v(\text{реч})}{m(\text{р-р})} = \frac{v(\text{реч}) \cdot 1000}{m(\text{р-р})}$$

Молярна концентрація еквівалентів (нормальна концентрація, нормальність) визначається числом молів еквівалентів розчиненої речовини, яка міститься в 1 л розчину. По аналогії з молярною концентрацією молярну концентрацію еквівалентів, або нормальність виражають в моль/л і позначають C_f , н. або N .

$$C_f = \frac{v(\text{реч})}{V}$$

Молярність і нормальність розчинів співпадають для одноосновних кислот і однокислотних основ. Якщо кислота, наприклад, трьохосновна, то нормальність її втричі більша за молярність. 1 М розчину H_3PO_4 відповідає нормальність цієї кислоти, що дорівнює 3, тобто 1 моль H_3PO_4 = 3 моль еквівалентів H_3PO_4 .

Особливістю еквінормальних розчинів (еквінормальні – це розчини однакової нормальності) є те, що однакові об'єми їх взаємодіють без залишку. Так 20 мл 1 н. розчину КОН взаємодіє без залишку з 20 мл 1 н. розчину будь-якої кислоти. Це і зрозуміло, оскільки, у відповідності із законом еквівалентів, розчини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їх еквівалентам. У разі неоднакових нормальностей реагуючих розчинів останні взаємодіють в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\dot{N}_{f_2}}{C_{f_1}} \quad \div \text{с} \quad V_1 C_{f_1} = V_2 C_{f_2}.$$

Знаючи нормальність і об'єм розчину однієї речовини, а також об'єм розчину іншої речовини, яка вступає в реакцію з першим, можна розрахувати нормальність другого розчину

$$C_{f_2} = \frac{V_1 C_{f_1}}{V_2}.$$

Задача 1. Масова частка розчину магній сульфату – 20%. Скільки грамів солі міститься в 200 мл розчину, густина якого 1,22 г/мл.

Розв'язування

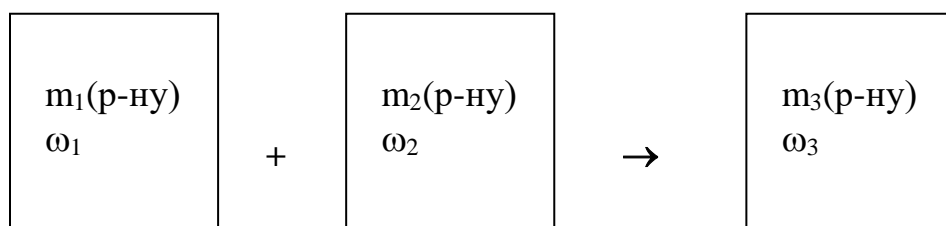
Знайдемо масу розчину, виходячи із його густини. Оскільки густина розчину визначається за формулою $\rho = \frac{m}{V}$, то $m(\text{р-ну}) = \rho V = 200 \text{мл} \cdot 1,22 \text{ г/мл} = 244 \text{ г}$.

$$\text{Оскільки } \omega = \frac{m(\text{дї})}{m(\text{д} - \text{іо})} \cdot 100\%, \text{ то } m(\text{реч}) = \frac{\omega \cdot m(\text{д} - \text{іо})}{100} = \frac{20 \cdot 244}{100} = 48,8 \text{ г}$$

Задача 2. До розчину калій хлориду масою 200 г, масова частка КСІ в якому – 20%, прилили розчин цієї ж солі масою 300 г, з масовою часткою КСІ 15%. Розрахувати масову частку утвореного розчину.

Розв'язування

Цю задачу зручно розв'язувати, використовуючи схему зміни кількісного складу розчинів при їх виготовленні. Для цього схематично у вигляді прямокутника зображують кожен розчин, який характеризують масою розчину $m(\text{р-ну})$ і масовою часткою розчиненої речовини розчину, вираженої у частках від одиниці.



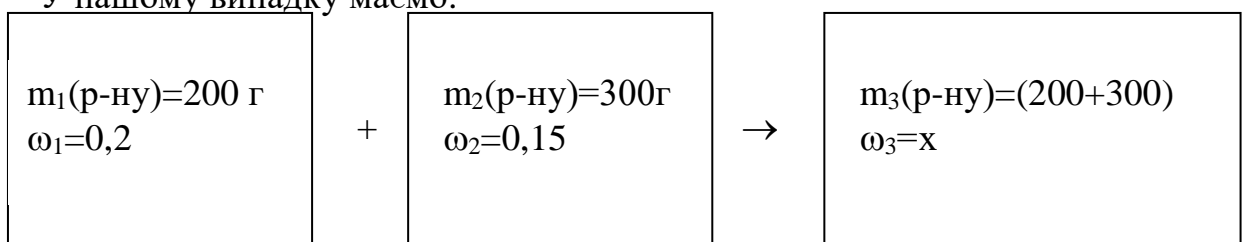
Для розв'язку задачі треба скласти рівняння, що характеризує баланс розчиненої речовини:

$$m_1(\text{реч}) + m_2(\text{реч}) = m_3(\text{реч});$$

$$m_1(\text{р-ну}) \cdot \omega_1 + m_2(\text{р-ну}) \cdot \omega_2 = m_3(\text{р-ну}) \cdot \omega_3.$$

Шукану величину позначають через x і розв'язують рівняння.

У нашому випадку маємо:



Складаємо алгебраїчне рівняння для розв'язку задачі:

$$200 \cdot 0,2 + 300 \cdot 0,15 = 500x$$

$$85 = 500x$$

$$x = 85/500 = 0,17.$$

Таким чином, масова частка утвореного розчину становить 0,17 чи 17%.

Задача 3. Визначити молярну і нормальну концентрації розчину сульфатної кислоти, якщо 100 мл розчину містить 9,8 г кислоти.

Розв'язування

Визначимо кількість речовини кислоти, що міститься в 9,8 г.

$$v = \frac{m}{M} = \frac{9,8}{98} = 0,1 \text{ моль}.$$

Оскільки $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$, тобто $z = 2$, то $v_{\text{екв}} = 2v = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ моль.

$$\text{Тоді } C_M = \frac{v}{V} = \frac{0,1 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 1 \text{ моль/л}.$$

$$N_f = \frac{v_{\text{екв}}}{V} = \frac{0,2 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = 2 \text{ моль/л}.$$

ЛЕКЦІЯ 2

1. Фізичні властивості розчинів неелектролітів

1. Фізичні властивості розчинів неелектролітів:

- 1) Осмос. Закон осмотичного тиску.
- 2) Тиск пари розчинів.
- 3) Температура кипіння і замерзання розчинів.

2. Хімічні властивості розчинів:

- 1) Властивості розчинів електролітів.
- 2) Теорія електролітичної дисоціації:
 - а) основні положення ТЕД
 - а) ступінь електролітичної дисоціації.
 - б) константа електролітичної дисоціації. Закон розбавлення Оствальду.
 - в) реакції в розчинах електролітів. Іонні рівняння.
- 3) Добуток розчинності.
- 5) Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник.
- 6) Гідроліз солей.

Вивчення властивостей розбавлених розчинів неелектролітів показало, що їх властивості змінюються прямо пропорційно концентрації розчинів. Це і зрозуміло, оскільки в розбавлених розчинах між молекулами розчиненої речовини немає помітної взаємодії і тому їх властивості залежать тільки від відносного числа частинок речовини і не залежать від природи розчиненої речовини.

Властивості розчинів, які залежать тільки від їх концентрації і не залежать від природи розчиненої речовини, називаються колігативними.

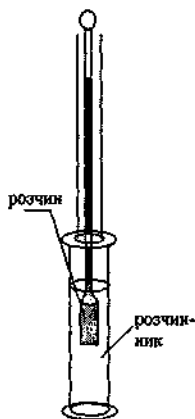
Осмос. Закон осмотичного тиску

Якщо поверх концентрованого розчину якої-небудь речовини, поміщеної в циліндрову посудину, обережно налити, уникаючи перемішування, шар більш розбавленого розчину або розчинника, то через деякий час концентрації розчиненої речовини в будь-якій частині розчину зрівняються. Це пояснюється тим, що частинки, проявляючи загальну тенденцію до збільшення неупорядкованості, рухаються від місця з великою концентрацією до місця з меншою концентрацією; частинки розчиненої речовини проникають в середовище частинок розчинника, а частинки розчинника – в середовище розчиненої речовини. Це явище називається дифузією.

Дифузією називається процес мимовільного вирівнювання концентрації розчину.

Якщо розділити розчин і розчинник напівпроникною перегородкою (мембраною), крізь яку проходять молекули розчинника і не проходять молекули розчиненої речовини, то наступить одностороння дифузія молекул розчинника через мембрану.

Процес односторонньої дифузії молекул через напівпроникну перегородку називається **осмосом**, а тиск, який викликає осмос, називається **осмотичним тиском**.



Розглянемо схему приладу для визначення осмотичного тиску – осмометра.

Простий осмометр складається з скляної градуйованої трубки, розширений кінець якої щільно закритий напів-проникною перегородкою. У трубку наливають який-небудь розчин, наприклад, розчин цукру у воді.

Відзначивши рівень рідини в трубці, її занурюють в посудину з розчинником (водою) на таку глибину, щоб рівні рідин в обох посудинах співпали. Через деякий час рівень рідини в трубці підніметься і досягне деякої певної висоти (h).

Припинення підйому рідини в трубці означає, що в системі встановилася рівновага, яка характеризується однаковим числом молекул розчинника, що проникають у взаємно протилежних напрямках – від розчинника до розчину і від розчину до розчинника.

Таким чином, розчин лише в тому разі може знаходитися в рівновазі з розчинником за наявності напівпроникної перегородки, якщо до останньої з боку розчину буде прикладений деякий надмірний тиск, званий осмотичним.

Осмотичний тиск чисельно дорівнює додатковому тиску, який необхідний для припинення осмосу.

Як показав Вант-Гофф, *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона при тій же самій температурі знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.* Це і є закон осмотичного тиску.

Вант-Гофф звернув увагу на те, що осмотичний тиск розбавлених розчинів підкоряється законам ідеальних газів. Звідки він зробив висновок, що осмотичний тиск можна розрахувати за рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$P_{\text{осм}} = \nu/V \cdot RT,$$

де V-об'єм розчину.

$$C = \nu/V, \text{ то } P_{\text{осм}} = CRT.$$

За рівнянням осмотичного тиску можна розраховувати молекулярні маси розчинених речовин.

Оскільки $C = m/VM$, то

$$P_{\text{осм}} = (m/VM)RT,$$

Звідки

$$M = mRT/P_{\text{осм}}.$$

Тиск пари розчинів

Розчинена речовина ускладнює випаровування розчинника внаслідок взаємодії молекул речовини і розчинника. Тому при постійній температурі тиск пари над розчином нелеткої речовини менше, ніж над розчинником, за винятком розчинів, в яких речовина є леткою (NH_3 , HCl).

Зниження тиску пари над розчином тим більше, чим вища концентрація розчину.

Залежність зниження тиску пари розчинів від їх концентрації виражається першим законом Рауля: **відносне зниження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини.**

Математично цей закон Рауля можна записати так:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n},$$

де p_0 – тиск пари чистого розчинника; p – тиск пари розчину;

N – число молів розчинника; n – число молів розчиненої речовини;

$\Delta p = p_0 - p$ – зниження тиску пари; $\Delta p/p_0$ – відносне зниження тиску пари над розчином; $n/(N+n)$ – мольна частка розчиненої речовини.

Враховуючи ці позначення, закон Рауля можна записати у такому вигляді:

$$\Delta p = p_0 n / (N + n).$$

Для розбавлених розчинів, коли $n \ll N$, закон можна спростити:

$$\Delta p = p_0 n / N.$$

З рівняння витікає, що як і у разі осмотичного тиску, зниження тиску пари не залежить від природи розчиненої речовини, а обумовлено тільки числом його молів в певній кількості розчинника, тобто його концентрацією.

Температура кипіння і температура замерзання розчинів

Температура кипіння і температура замерзання розчинів залежать від тиску пари розчинів. Зниження пари розчину викликає підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Рауль показав (другий закон), що **підвищення температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип}}$) або зниження температури замерзання ($\Delta t_{\text{зам}}$) розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини, або**

$$\Delta t_{\text{кип}} = k_{\text{еб}} C_m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} C_m,$$

де C_m – молярна концентрація розчину; $k_{\text{еб}}$ і $k_{\text{кр}}$ – коефіцієнти пропорційності, *ебуліоскопічна* і *кріоскопічна* сталі.

2. Хімічні властивості розчинів

Властивості розчинів електrolітів

Як було показано раніше колігативні властивості розчинів неелектrolітів лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від його хімічної природи.

Якщо замість розчинів неелектролітів (цукру, спиртів тощо) візьмемо розчини кислот, основ або солей такої ж концентрації, то для останніх спостерігаються істотні відхилення від законів Рауля і Вант-Гоффа. На противагу неелектролітам ці відхилення збільшуються із зменшенням концентрації розчину електроліту.

Експериментальні значення величин Δp , $P_{осм}$, $\Delta t_{кип}$, $\Delta t_{зам}$ для розчинів кислот, основ і солей більші за теоретично розраховані за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Тому для оцінки міри відхилення від ідеальних систем Вант-Гофф запропонував ввести так званий *поправочний коефіцієнт* або *ізотонічний коефіцієнт* i , який є відношенням відповідних експериментальних значень величин Δp , $P_{осм}$, $\Delta t_{кип}$, $\Delta t_{зам}$ до теоретично розрахованих:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{факт}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{факт}}}{\Delta t_{\text{теор}}} = \frac{P_{\text{факт}}}{P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{факт}}}{\Delta t_{\text{теор}}}$$

Це рівняння показує, в скільки разів експериментальні значення осмотичного тиску, зниження температури замерзання та інш. величин більше відповідних теоретично розрахованих за рівняннями Рауля і Вант-Гофф, якщо концентрації розчинів однакові. Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт i для розчинів кислот, основ і солей, як правило, більше одиниці і залежить від концентрації розчину. Із зменшенням концентрації розчину він збільшується і наближається до цілих чисел 2,3 і 4.

Оскільки величини Δp , $P_{осм}$, $\Delta t_{кип}$, $\Delta t_{зам}$ є функцією числа частинок розчиненої речовини, то відхилення розчинів електролітів від законів, які описують поведінку розчинів неелектролітів, обумовлене збільшенням концентрації частинок в розчині електроліту. Крім того, при вивченні водних розчинів електролітів встановлено, що вони добре проводять електричний струм. Щоб пояснити ці факти, Арреніус запропонував гіпотезу, відповідно до якої в розчині молекули речовин-електролітів розпадаються на іони не під дією електричного струму, а в процесі розчинення. Завдяки систематичному дослідженню розчинів електролітів (Арреніус, Вант-Гофф, Оствальд) на підставі цієї гіпотези була створена теорія електролітичної дисоціації.

Теорія електролітичної дисоціації

В основі теорії електролітичної дисоціації лежать два допущення:
 1) розчинення електроліту супроводжується розпадом його молекул на іони;
 2) електролітична дисоціація є оборотним процесом.

У 1887 р. шведський учений Арреніус запропонував *теорію електролітичної дисоціації*, суть якої зводиться до наступного: *речовини, розчини яких є електролітами, при розчиненні розпадаються на частинки (іони), що несуть позитивні і негативні заряди.*

Розчини є провідниками електричного струму тоді, коли вони містять іони. Чим більше розчинених частинок розпадається на іони, тим краще вони проводять електричний струм, тобто тим краще їх електропровідність. У міру розпаду електролітів на іони росте загальне число частинок, що знаходяться в розчині, оскільки при цьому з однієї частинки утворюються дві або більше.

Отже, закони Рауля і Вант-Гоффа вірні і для розчинів електролітів, якщо враховувати як недисоційовані частинки, так і іони, що утворюються при їх розпаді.

В результаті утворення іонів розчини багатьох речовин, які називаються *електролітами* (солі, кислоти, основи), проводять електричний струм. Теж саме можна сказати і про розплави солей (наприклад, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$), основ (KOH , $NaOH$) і деяких кислот. При дисоціації утворюються *позитивно і негативно заряджені іони*, які називають *катіонами* і *аніонами*. Наявність в розчині іонів, які безперервно рухаються, зумовлює електропровідність розчинів електролітів.

Катіонами є позитивні іони металів, іон гідрогену, а аніонами – гідроксид-іон і кислотні залишки. Величина заряду іона співпадає з валентністю атома або кислотного залишку, а кількість позитивних зарядів дорівнює кількості негативних зарядів. Тому в цілому розчин електронейтральний.

Теорія електролітичної дисоціації пояснила багато явищ, пов'язаних з властивостями розчинів електролітів, але не відповіла на питання чому одні речовини є електролітами, а інші – ні, а також яку роль в утворенні іонів виконує розчинник.

Відповіді на поставлені питання були отримані тільки після встановлення природи хімічного зв'язку. На підставі експериментальних досліджень було встановлено, що розпад молекул солей, кислот і основ на іони відбувається тільки в розчинниках, молекули яких полярні, а властивості електроліту проявляють речовини із сильно полярним або іонним зв'язком.

Електролітична дисоціація сполук залежить як від характеру хімічних зв'язків в них, так і від характеру розчинника. Цей взаємний вплив можна спостерігати на дослідах.

Якщо замкнути замкнути яким-небудь провідником ланцюг, що складається з електродів і електричної лампи, то остання спалахує. Якщо ланцюг замкнути по черзі через кристали натрій хлориду, безводного їдкого натра, борної кислоти, цукру, лампа не спалахує. Повторивши досліди з розчинами указаних речовин в дистильованій воді, можна переконатися, що розчини натрій хлориду, їдкого натра і борної кислоти проводять електричний струм, а розчин цукру не проводить.

Механізм дисоціації. Гідратовані іони. Гідроксоній. Уявимо собі, що іонний кристал, наприклад кристал натрій хлориду, внесений у воду. Кожен іон, що **знаходиться** на поверхні кристала, утворює навколо себе електростатичне поле. Поблизу від Na^+ створюється поле позитивного знаку, а поблизу Cl^- - негативне. Вплив цих полів простягається на деяку відстань від кристала. У розчині кристал з усіх боків оточують полярні молекули води, що безладно рухаються. Потрапляючи в поле дії електрично заряджених іонів, вони змінюють свій рух (рис.2): у безпосередній близькості від кристала вони орієнтуються таким чином, що до негативно зарядженого іона хлора диполі води виявляються направленими позитивно

зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого іона натрію – негативним кінцем.

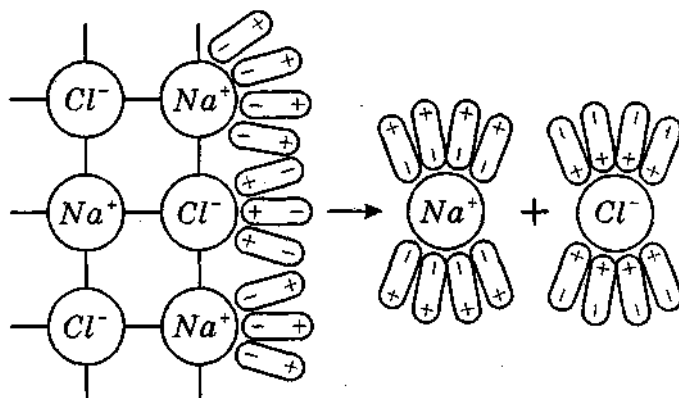


Рис.2. Механізм електролітичної дисоціації натрій хлориду

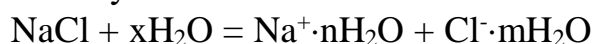
Таке явище, яке відбувається в електростатичному полі, називається *орієнтацією полярних молекул*. Між іонами і диполями води діють кулонівські сили притягнення. В результаті іон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка сприяє розриву іонних зв'язків в кристалі і переведенню іона з кристала в розчин (рис.2).

Відокремлені один від одного іони одразу ж після розриву зв'язку між ними впритул оточуються полярними молекулами води і стають повністю гидратованими іонами. Явище взаємодії іонів з молекулами води, внаслідок чого відбувається утворення гидратної оболонки, називається *гидратацією іонів*. Тепло, що виділяється при гидратації іонів, називається *теплотою гидратації*.

Гидратовані іони, що мають протилежні заряди, можуть взаємодіяти один з одним. Але оскільки іони рухаються в розчині разом з гидратними оболонками, що утворилися навколо них, то сила їх взаємодії значно менша і вони здатні до самостійного існування. Сила взаємодії гидратованих іонів залежить від властивостей розчинника, одним з яких є *діелектрична проникність*.

Діелектрична проникність показує в скільки разів сила взаємодії між двома зарядами в даному середовищі менша, ніж у вакуумі.

З урахуванням гидратації іонів рівняння електролітичної дисоціації електролітів слід було б записувати так:



З огляду на те, що склад гидратованих іонів не завжди сталий і зв'язок не дуже міцний, ці рівняння записують спрощено:



Розглянемо розчинення полярних сполук на прикладі HCl. При розчиненні гідроген хлориду у воді відбувається орієнтація диполів води навколо розчинених молекул, що викликає ще більшу поляризацію молекул гідроген хлориду (рис.3).

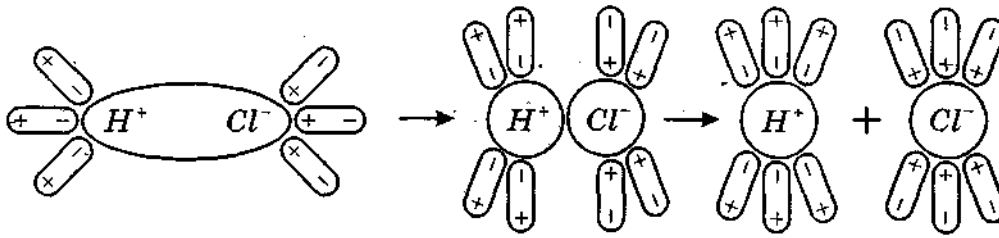
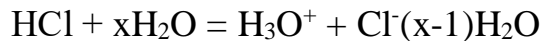
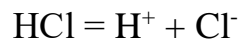


Рис.3. Механізм електролітичної дисоціації гідроген хлориду.

Полярний зв'язок між атомами гідрогена і хлора переходить в іонний. При цьому спільна електронна пара цілком зміщується до атома хлора, який перетворюється на гідратований іон хлора, а протон з молекулою води утворює складну позитивно заряджену частку H_3O^+ , що називається *гідроксонієм*.



Оскільки гідратована частка H_3O^+ і гідратований іон хлора в рівняннях електролітичної дисоціації можуть бути замінені знаками іона гідрогена і хлора, то рівняння можна записати так:



З наведених прикладів видно, що електролітами можуть бути тільки сполуки з іонним або полярним зв'язком, тобто солі, основи і кислоти. З'ясувалася і роль розчинника: електроліти можуть дисоціювати на іони тільки в полярних розчинниках.

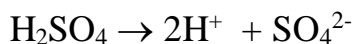
Електроліти істотно відрізняються від твердих провідників електричного струму – металів, графіту, вугілля. У останніх провідність здійснюється електронами.

Гідратовані іони в розчині знаходяться в постійному безладному русі. Якщо за допомогою батареї створити на електродах, поміщених у розчин, на одному позитивне електричне поле, а на іншому негативне, то гідратовані іони будуть направлено рухатись. Позитивно заряджені іони (іони металів і гідрогена) починають рухатися до негативного електроду – катода, а тому вони і одержали назву *катіонів*. Негативно заряджені іони (іони неметалів, водних і кислотних залишків) рухаються до позитивно зарядженого електроду – анода, і називаються тому *аніонами*. Катіони на катоді приймають електрони і перетворюються на атоми, а аніони на аноді віддають зайві електрони, перетворюючись на незаряджені частинки. Таким чином, у електролітів носіями електронів є іони.

За своїми властивостями іони відрізняються від атомів. Так, атоми натрію взаємодіють з водою, витісняючи з неї гідроген. Гідратовані іони натрію цієї здатності не мають; молекули і атоми хлора мають зеленувате забарвлення, задушливий запах, а гідратовані іони хлора безбарвні і не мають запаху; молекули і атоми водню утворюють безбарвний горючий газ, погано розчинний у воді, а іони гідрогена не горять і існують у водних розчинах у вигляді складної частинки H_3O^+ .

Дисоціація електролітів. Ступінь дисоціації.

Дисоціація кислот. При розгляді рівнянь електролітичної дисоціації різних кислот



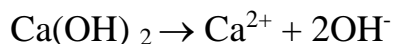
видно, що в розчинах кислот обов'язково присутні іони гідрогена, наявністю яких можна пояснити ряд характерних для кислот властивостей: їх розбавлені розчини мають кислий смак; при взаємодії з основами вони утворюють солі.

З погляду теорії електролітичної дисоціації, **кислотами називають електроліти, які утворюють у водних розчинах позитивно заряджені іони гідрогена і не дають ніяких інших позитивних іонів.**



Кисла **сіль** зберігає в якійсь мірі властивості кислоти, оскільки окрім іонів металу в розчині присутні іони гідрогена.

Дисоціація основ. При розгляді рівнянь електролітичної дисоціації розчинних у воді основ



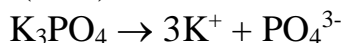
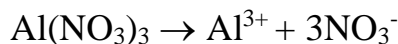
видно, що в розчині присутні негативно заряджені гідроксид-іони, які зумовлюють спільні для основ властивості. Вони взаємодіють з кислотами, утворюють солі.

Як і кислотам, основам можна дати визначення, виходячи з характеру електролітичної дисоціації.

Основами називаються електроліти, які у водних розчинах утворюють негативно заряджені гідроксид-іони і не дають ніяких інших негативних іонів.

У тому випадку, коли в розчині речовини, окрім негативно заряджених гідроксид-іонів присутні і негативно заряджені іони кислотного залишку, електролітичній дисоціації піддається не основа, а основна сіль.

Дисоціація солей. Нормальні солі (середні) при розчиненні у воді утворюють позитивно заряджені іони металу і негативно заряджені іони кислотного залишку



З погляду теорії електролітичної дисоціації **середньою сіллю називається електроліт, який у водних розчинах утворює позитивно заряджені іони металу і негативно заряджені іони кислотного залишку.**

Ступінь електролітичної дисоціації. Здатність електроліта дисоціювати на іони кількісно оцінюється за допомогою ступеня дисоціації α .

Ступінь дисоціації α - це відношення числа молів електроліту, який розпався на іони, до його загальної концентрації в розчині.

Якщо позначити число молів продисоційованого електроліту через $C_{\text{дис}}$ (моль/л), а загальну концентрацію – $C_{\text{заг}}$ (моль/л), то ступінь електролітичної дисоціації α дорівнює:

$$\alpha = C_{\text{дис}}/C_{\text{заг}}.$$

З цього виразу видно, що α може змінюватися від нуля до одиниці, тобто $0 \leq \alpha \leq 1$. Ступінь дисоціації виражають і у відсотках. Для цього відповідне значення в частках від одиниці необхідно помножити на 100.

За величиною ступеня дисоціації 0,01 - 0,1 н. розчинів всі електроліти діляться на *сильні* і *слабкі*.

До *сильних електролітів* відносяться речовини, які в розчинах дисоціюють практично повністю. Це – більшість солей (у таблиці розчинності – р – розчинні); кислоти: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HSCN , HMnO_4 , H_2MnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 , HCl , HBr , HI ; гідроксиди лужних і лужно-земельних металів. Ступінь дисоціації сильних електролітів практично не залежить від концентрації розчину, а відхилення значення α від 1 або 100% пояснюється для них утворенням так званих асоціатів.

Слабкі електроліти в розчинах дисоціюють частково. До них належать більшість органічних кислот і основ, неорганічні кислоти H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , HCN , HF , HClO , HNO_2 і NH_4OH .

Характерною особливістю слабких електролітів є встановлення в розчині динамічної рівноваги між іонами і молекулами розчиненої речовини:



Із зменшенням концентрації розчину рівновага зміщується праворуч, тобто дисоціація кислоти посилюється і таким чином збільшується ступінь електролітичної дисоціації.

Величина ступеня дисоціації електроліту окрім хімічної природи речовини і концентрації розчину залежить і від природи розчинника. Так, розчин HCl у воді є сильним електролітом, а бензолівий розчин HCl практично не проводить електричний струм.

Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за величиною ізотонічного коефіцієнта або вимірюванням електропровідності розчинів різних концентрацій.

Позначивши через C загальну концентрацію електроліту (моль/л), α - ступінь його дисоціації, а n – число іонів, на яке дисоціює молекула електроліту, одержимо:

$$i = \frac{C(1 - \alpha) + Cn\alpha}{C}$$

Або

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} .$$

За цією формулою розраховують α , коли відомі величини $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, $P_{\text{осм}}$, Δp розчину електроліту.

Константа електролітичної дисоціації. Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас. Таким чином, для процесу дисоціації слабкого електроліту можна записати константу рівноваги. Як приклад розглянемо дисоціацію слабкого електроліту КА:



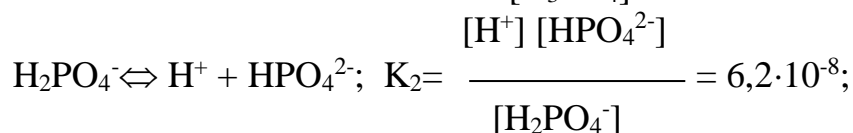
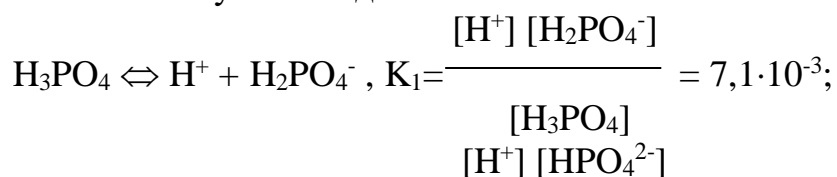
Позначимо концентрацію іонів як $[K^+]$ і $[A^-]$, а концентрацію недисоційованих молекул через $[KA]$. Тоді константу рівноваги запишемо так:

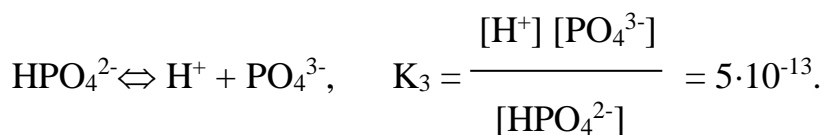
$$K_p = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Константа рівноваги слабкого електроліту називається константою дисоціації $K_{\text{дис}}$. Вона як і ступінь дисоціації, є кількісною мірою здатності речовини дисоціювати в розчині. Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкіше електроліт, і навпаки, чим більше $K_{\text{дис}}$, тим краще дисоціює розчинена речовина. Константа дисоціації не залежить від концентрації розчину, а залежить від температури. Вона має розмірність концентрації (моль/л).

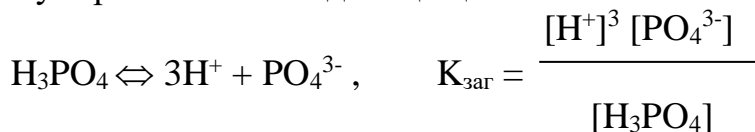
З рівноваги слабкого електроліту $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ витікає, що збільшення концентрації в розчині одного з іонів K^+ або A^- введенням в розчин електроліту КА речовини, яке містить однойменний іон, зміщує рівновагу ліворуч (принцип Ле-Шательє). Тому якщо до розчину оцтової кислоти додати розчин натрій ацетату, то концентрація молекул кислоти збільшиться. Розбавлення розчину слабкого електроліту сприяє дисоціації. Ступінь дисоціації при цьому збільшується, а значення константи дисоціації $K_{\text{дис}}$ залишається незмінним.

Слабкі електроліти, що складаються більш ніж з двох іонів, дисоціюють ступінчасто. Кожен ступінь дисоціації характеризується певною величиною константи дисоціації. Ці константи дисоціації називаються ступінчастими і позначаються K_1 , K_2 , ..., K_n . Прикладом багатоіонного електроліту є ортофосфатна кислота H_3PO_4 . Відповідно до послідовного відщеплювання іонів гідрогена можна записати три рівняння рівноваги, які характеризуються відповідними ступінчастими константами дисоціації. При цьому практично завжди $K_1 > K_2 > \dots > K_n$, оскільки енергія відщеплення першого іона від нейтральної молекули завжди менша:





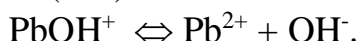
Сумарна константа дисоціації



дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{заг}} = K_1 K_2 K_3 = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

Ступінчато дисоціюють також багатокислотні основи і амфотерні гідроксиди, наприклад:



Закон розбавлення. Між константою і ступенем електролітичної дисоціації існує взаємозв'язок, відомий під назвою *закону розбавлення Оствальда*. Запишемо рівняння дисоціації слабого бінарного електроліта типа КА:



Нехай його концентрація дорівнює C моль/л, а ступінь дисоціації α . Тоді концентрація іонів

$$[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = C\alpha,$$

а концентрація недисоційованих молекул дорівнює:

$$[\text{KA}] = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій всіх частинок електроліту у вираз його константи дисоціації, маємо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)}, \quad \text{або} \quad K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда.

Якщо електроліт є дуже слабким, тобто $\alpha \leq 0,1$, то рівняння спрощується:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C,$$

звідки

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C}$$

З цього рівняння можна зробити важливий висновок: *із зменшенням концентрації електроліту ступінь дисоціації його збільшується.*

Реакції в розчинах електролітів. Іонні рівняння.

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації, реакції в розчинах електролітів відбуваються між іонами.

Реакції між іонами перебігають тільки тоді, коли в результаті їх взаємодії утворюється малорозчинна або летка сполука чи слабкий електроліт.

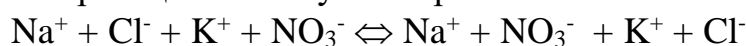
Запис рівнянь хімічних реакцій в іонному вигляді дозволяє встановити, в яких випадках реакції йдуть тільки в одному напрямі а коли вони є оборотними.

Розберемо декілька типів хімічних реакцій з погляду теорії електролітичної дисоціації і спробуємо встановити закономірності їх оборотності або необоротності.

Оборотні реакції. Якщо змішати розчини натрій хлориду і калій нітрату, то **ніяких** змін не відбудеться. Натрій хлорид в розчині дисоціює на іони натрію і хлора, а калій нітрат – на іони калія і нітрат-іони. Рівняння реакції, що відбувається між цими речовинами, в молекулярному вигляді буде:

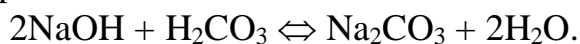


Речовини, що утворюються, добре розчинні у воді, є сильними електролітами і тому в розчині знаходяться у вигляді іонів. Значить, в іонному вигляді передбачувана реакція може бути зображена таким чином:

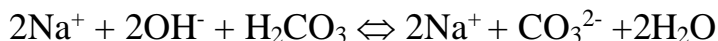


Видно, що як в лівій, так і в правій частинах рівняння в розчині знаходяться одні і ті ж іони. Таким чином, реакція фактично не відбувається.

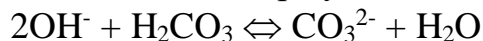
Розглянемо іншу реакцію:



Запишемо її в іонно-молекулярному вигляді (всі речовини, що є сильними електролітами записуються у вигляді іонів, всі інші – у вигляді молекул):



Після скорочення однакових іонів одержуємо:

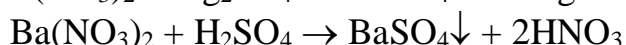
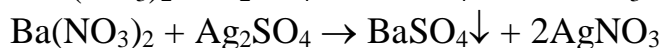
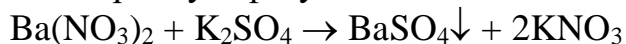


Ця реакція є оборотною, оскільки і в лівій, і в правій частинах рівняння є недисоційовані молекули. Таким чином, ця реакція до кінця не протікає.

Необоротні реакції. Серед практично необоротних реакцій можна виділити декілька типів.

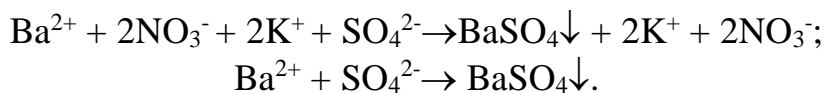
1. *Реакції подвійного обміну з утворенням малорозчинної речовини.*

Розглянемо приклади утворення малорозчинних продуктів реакції. Якщо до розчину барій нітрату додати розчин калій сульфату або іншої солі, яка має в своєму складі сульфат-іон, то випадає білий осад барій сульфату. Замість розчину солі можна додати сульфатну кислоту. Запишемо декілька рівнянь реакцій утворення барій сульфату:



Наведені рівняння свідчать про те, що утворення малорозчинного у воді барій сульфату є результатом взаємодії тільки двох іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} . Насправді, якщо записати сильні електроліти цих рівнянь у вигляді іонів і скоротити однакові іони, то можна побачити, що фактично реакція

відбувається між іонами Ba^{2+} і SO_4^{2-} , а всі інші іони ніяких змін не зазнали. Наприклад:

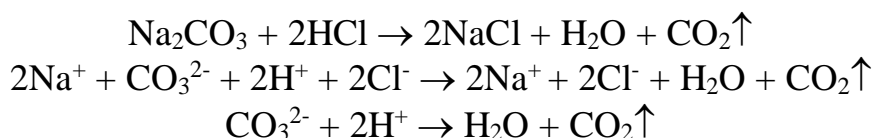


В цьому випадку, коли з іонів виходить недисоційована молекула, замість знаку оборотності ставиться стрілка.

Таким чином, реакції, що відбуваються з утворенням малорозчинних речовин, направлені тільки в одну сторону, тобто протікають практично до кінця.

2. Реакції з утворенням газоподібних речовин.

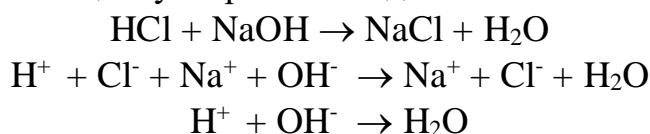
Прикладом таких реакцій може служити взаємодія натрій карбонату з сильною кислотою:



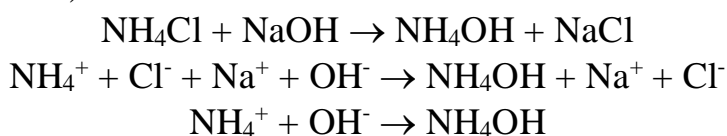
Якщо цю реакцію проводити у відкритій посудині, то вуглекислий газ газ видаляється з сфери реакції і не може брати участь у зворотному процесі. Тому практично дана реакція йде до кінця.

3. Реакції з утворенням малодисоційованих речовин (вода, оцтова кислота, амоній гідроксид, ціанистоводнева кислота і тощо).

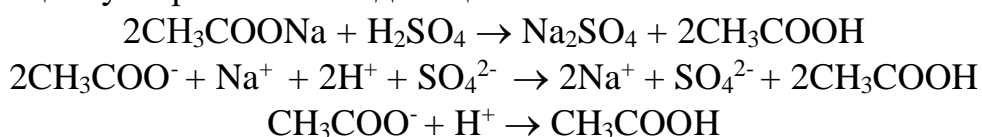
а) реакції нейтралізації з утворенням води:



б) реакції з утворенням малодисоційованих основ (наприклад, амоній гідроксиду $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$)



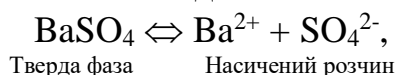
в) реакції з утворенням малодисоційованої кислоти



При утворенні малодисоційованих сполук відбувається об'єднання іонів реагуючих речовин, тому розчини стають слабкими провідниками електричного струму.

Добуток розчинності

Якщо кристали малорозчинної солі побудовані з іонів, то в розчин переходять не молекули, а іони солі. Для малорозчинної сполуки, наприклад $BaSO_4$ або $AgCl$, яка знаходиться в рівновазі з своїм насиченим розчином, рівняння динамічної рівноваги має вигляд:



тобто при постійній температурі в одиницю часу в розчин переходить така кількість солі, яка за цей же час з розчину випадає в осад (тверду фазу).

Для наведеного вище оборотного процесу при постійній температурі можна записати:



де K – константа рівноваги.

З рівняння (1) витікає, що в насиченому при певній температурі розчині добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту є постійною величиною, яка називається **добутком розчинності** і позначається ДР. Тоді для насиченого розчину BaSO_4 (при 25°C) рівняння (1) запишеться так:

$$\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}.$$

У загальному вигляді вираз добутку розчинності насиченого розчину малорозчинної речовини K_xA_y , яка розпадається на іони за рівнянням



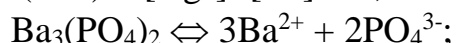
матиме такий вигляд:

$$\text{ДР}(K_xA_y) = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y.$$

Наприклад, для малорозчинних у воді солей Ag_2S і $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ маємо:



$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-50}.$$



$$\text{ДР}(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 6 \cdot 10^{-30}$$

Виходячи з добуток розчинності (табличних даних) можна розрахувати розчинності різних важкорозчинних сполук. І навпаки, знаючи розчинності важкорозчинних речовин, можна розрахувати добутки розчинності.



Розчинність S моль/л S S

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2$$

$$\text{або } S = \sqrt{\text{ДР}}$$

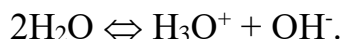
Оскільки ДР сполуки при певній температурі є постійна величина, то збільшення концентрації в розчині одного з іонів, на які дисоціює дана сполука, приводить до зменшення концентрації іншого. Так, якщо до насиченого розчину BaSO_4 додати розчин сполуки, яка містить іон SO_4^{2-} , то рівновага порушується і, відповідно до принципу Ле Шательє, вона зміститься ліворуч, тобто з розчину почне випадати BaSO_4 . Те ж саме відбувається і при введенні в насичений розчин BaSO_4 надлишку іонів барію.

Таким чином, **введення однойменних іонів в розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність**. Цей висновок має велике практичне значення, зокрема в кількісному аналізі, оскільки дає можливість практично повністю осаджувати той або інший іон у вигляді малорозчинної сполуки.

Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник.

Чиста вода є слабким електролітом, який в незначній мірі проводить електричний струм. Насправді, при 22°C її ступінь електролітичної дисоціації

дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто дисоціює тільки одна молекула з 555 000 000 молекул води. Однією з причин такої незначної дисоціації води є те, що дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, які типові для води. Дисоціацію води можна записати таким чином:



Для спрощення і зручності рівняння записують у такому вигляді:



Застосувавши до цієї рівноваги закон діючих мас, маємо:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ или } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}],$$

де K – константа електролітичної дисоціації води, яка дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$.

Оскільки ступінь дисоціації води дуже маленька величина, то практично $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ (кількість дисоційованих молекул не враховують) і тоді

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$ називається **іонним добутком води**.

Оскільки $[\text{H}_2\text{O}] = 1000\text{г}/18 = 55,56$ моль/л, то при 22°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Таким чином $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ є сталою величиною при даній температурі.

При кімнатній температурі нейтральні розчини мають однакову концентрацію: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л и $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. таке ж саме значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ мають при такій же температурі і водні розчини кислот і основ. Тому, якою б не була концентрація іонів гідрогена, концентрація гідроксид-іонів не матиме нульового значення або навпаки. Це дає можливість розраховувати концентрацію $[\text{H}^+]$ або $[\text{OH}^-]$, якщо одна з цих величин відома:

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

Наприклад, концентрація іонів гідрогена в $5 \cdot 10^{-3}$ М розчині натрій гідроксиду дорівнює:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Проте записувати концентрації іонів H^+ і OH^- через негативний ступінь не зовсім зручно. Тому кислотні властивості розчинів датський біохімік Серенса запропонував характеризувати величиною **водневого показника рН**, який визначається співвідношенням

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (2)$$

оскільки експериментально в розчині визначають не концентрацію іонів водню, а їх активність.

Оскільки концентрація іонів гідрогена може змінюватися в межах іонного добутку, то рН змінюється в інтервалі від 0 до 14.

У нейтральному розчині $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л; $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. У кислому розчині $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л; $pH < 7$. Так, для 10^{-3} н. розчині HCl $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л; $pH = 3$. Для розчину KOH такої ж концентрації

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}; \quad pH = 11$$

Таким чином, нейтральний розчин $pH = 7$
 кислий розчин $pH < 7$
 лужний розчин $pH > 7$

Розчини, значення pH яких знаходяться в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих; при $pH = 4 \dots 6$ – слабокисле середовище. Слаболужні розчини мають $pH = 8 \dots 10$, а сильно лужні – $pH = 11 \dots 14$.

Розчини, в яких $[H^+] > 1$ моль/л, мають негативні значення pH. Так, якщо $[H^+] = 2$, то $pH = -0,3$.

При $[H^+] < 10^{-14}$ моль/л $pH > 14$. Так, якщо $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$, то $pH = 14,3$.

Вивчення pH розчинів має велике практичне значення в хімії, біології, медицині, харчовій промисловості, сільському господарстві тощо. Так, ґрунтознавцям обов'язково необхідно знати pH ґрунтів, щоб правильно здійснювати комплекс агрохімічних прийомів для вирощування високих урожаїв. У медицині дуже важливо знати pH, наприклад, крові, шлункового соку, оскільки відхилення pH від норми свідчить про хвороботворні процеси в організмі людини. Так, pH крові здорової людини приблизно дорівнює 7,4, а хворого – 5,9. Дуже важливим є контроль pH хімічних і біологічних процесів за участю ферментів.

Гідроліз солей.

При розчиненні деяких солей у воді відбувається порушення рівноваги дисоціації води. Так, наприклад, якщо дослідити за допомогою індикаторів лакмусу, фенолфталеїна або метилового оранжевого розчини натрій карбонату і алюміній сульфату у воді, то виявиться, що розчин натрій карбонату має лужне середовище, а розчин алюміній сульфату – кисле. Розчини ж таких солей як натрій хлорид або калій нітрат мають нейтральне середовище. Зміна pH деяких розчинів солей, порівняно з pH розчинника – води, – пояснюється, тим, що вони реагують з водою. Це явище одержало назву *гідролізу*.

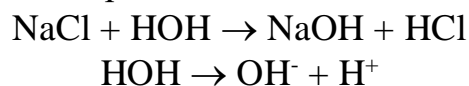
Гідроліз (гідро – вода, ліз – розкладання) – розкладання речовини водою. В даному випадку нас цікавить гідроліз солей.

Гідролізом солі називається оборотна взаємодія іонів солі з іонами води, що приводить до зміни співвідношення між іонами водню і гідроксид-іонів у розчині.

Розглянемо типи реакцій гідролізу залежно від природи основ і кислот, що утворюють сіль.

Перш за все потрібно відзначити, що гідролізу можуть піддаватися тільки розчинні солі. І як вже було відмічено вище такі солі як натрій хлорид і калій нітрат гідролізу не піддаються.

Насправді сіль NaCl утворена сильною кислотою (HCl) і сильною основою (NaOH). Якщо записати реакцію її з водою, то одержимо

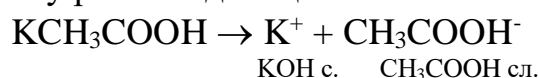


Суть даної реакції зводиться до дисоціації води, таким чином немає порушення співвідношення між іонами гідрогену і гідроксид-іонами в розчині.

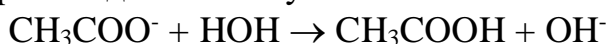
1. Гідроліз солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою.

Прикладом таких солей можуть служити калій ацетат і натрій карбонат.

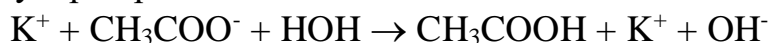
Калій ацетат у водному розчині дисоціює як сильний електроліт:



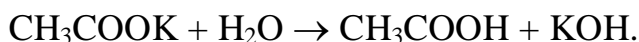
Таким чином гідроліз йде по аніону:



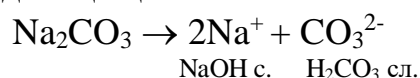
середовище визначається сильним компонентом – лужне. Запишемо тепер повне іонно-молекулярне рівняння:



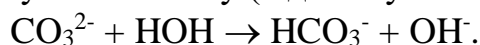
І молекулярне рівняння:



Натрій карбонат, утворений сильною основою (NaOH) і слабкою карбонатною кислотою (H₂CO₃). Оскільки це розчинна сіль, то при її розчиненні відбувається її дисоціація :



Раз слабка кислота, то гідроліз протікатиме по аніону, а середовище визначається по сильному компоненту (в даному випадку лужна):



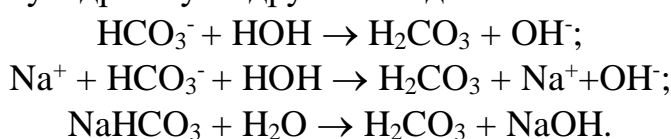
Одержали скорочене іонно-молекулярне рівняння першої стадії реакції гідролізу. З нього можна одержати повне іонно-молекулярне рівняння:



а потім і молекулярне рівняння:



Оскільки в результаті гідролізу утворилася сіль (кисла) те вона також піддається подальшому гідролізу за другою стадією:



Таким чином, якщо сіль утворена сильною основою і слабкою багатоосновною кислотою, то її гідроліз протікає в декілька стадій, кількість

яких дорівнює основності кислоти. У нашому випадку кислота двоосновна, таким чином гідроліз протікає в дві стадії. Причому гідроліз сильніше перебігає за першою стадією, ніж за другою. За другою стадією гідроліз можливий при розбавленні і при нагріванні.

При гідролізі карбонат-іона як продукт реакції утворюються гідроксид-іони, накопичення яких відповідно до принципу Ле-Шательє повинне перешкоджати протіканню гідролізу. Тому у присутності лугів гідроліз натрій карбонату пригнічується, а в кислому середовищі відбувається зв'язування гідроксид-іонів і гідроліз посилюється.

2. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою.

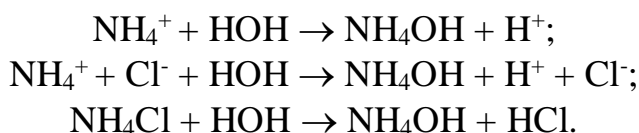
Прикладом таких солей можуть служити амоній хлорид і алюміній сульфат.

Амоній хлорид утворений слабкою основою NH_4OH і сильною кислотою HCl .

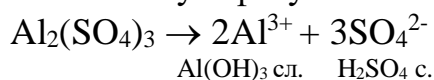
Сіль розчинна, значить може дисоціювати у водному розчині:



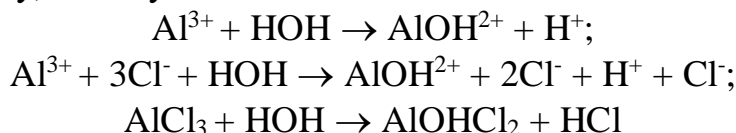
Гідроліз протікає по катіону, середовище визначається сильним компонентом – кисле.



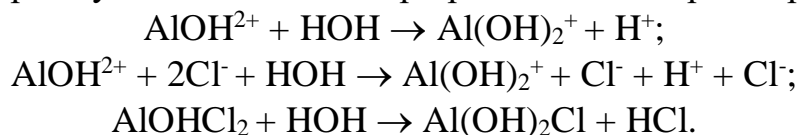
Запишемо дисоціацію алюміній сульфату:



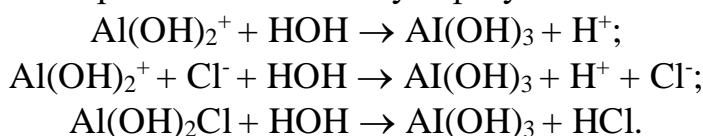
Гідроліз протікає по катіону. Раз основа слабка і багатокислотна, то гідроліз повинен протікати ступінчасто. Число стадій дорівнює кислотності основи. В даному випадку три стадії. За звичайних умов має місце тільки одна стадія гідролізу, а наступні можна здійснити тільки за певних умов.



II стадія гідролізу можлива тільки при розбавленні і при нагріванні:

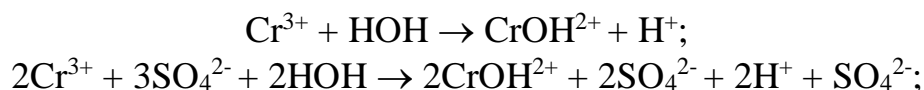


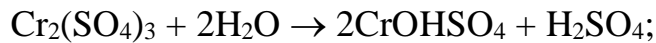
III стадія гідролізу можлива лише у тому випадку, коли до киплячої води додають по краплях розчин алюміній сульфату:



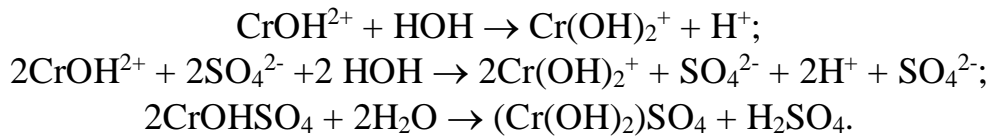
Розглянемо ще гідроліз солі хром (III) сульфату:

I стадія:

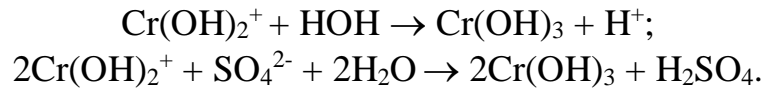




II стадія:



III стадія:

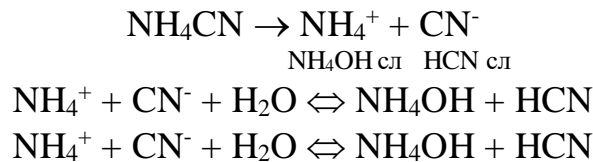


3. Гідроліз солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою.

Залежно від сили основи і кислоти, якими утворені ці солі, можливі три випадки гідролізу.

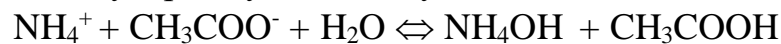
Сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою різної сили. Прикладом такої солі служить амоній ціанід NH_4CN ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$).

Гідроліз NH_4CN можна зобразити таким чином:



Оскільки гідролізу піддається як аніон, так і катіон, то реакція зміщена в праву сторону значно сильніше, ніж це було б для солей NH_4Cl і NaCN . У цій реакції катіони солі зв'язують гідроксид-іони, а аніони – іони гідрогену. Таким чином, гідроліз катіона сприяє гідролізу аніона. Оскільки при гідролізі NH_4CN іони CN^- зв'язують іони гідрогена міцніше, ніж іони NH_4^+ гідроксид-іони, концентрація вільних іонів OH^- в розчині буде вища, ніж концентрація іонів H^+ , і середовище стане слабо-лужним.

Сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою однакової сили. Прикладом такої солі може служити амоній ацетат $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$. Константа дисоціації NH_4OH і CH_3COOH практично однакові і рівні $1,8 \cdot 10^{-5}$. Реакція гідролізу в іонно-молекулярному вигляді буде:

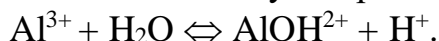


Оскільки концентрації ацетат-іонів і іонів амонія в розчині однакові, а відповідні кислота і основа рівні по силі, то реакція середовища буде нейтральною.

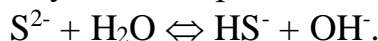
Реакція середовища в результаті гідролізу солі, утвореної слабкою основою і слабкою кислотою, визначається відносною силою цих основи і кислоти. При однаковій силі основи і кислоти середовище буде нейтральним.

Сіль утворена слабкою багатокислотною основою і слабкою багатоосновною кислотою. Прикладом такої солі може служити алюміній сульфід Al_2S_3 , одержаний при спіканні алюмінію з сіркою. У таблиці розчинності солей цієї солі немає, оскільки при розчиненні відбувається її повний гідроліз. В результаті цього випадає драглистий осад алюміній гідроксид і розчин пахне сірководнем.

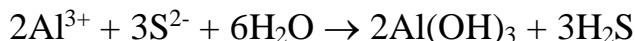
Унаслідок гідролізу іон алюмінію зв'язує гідроксид-іони



Сульфід-іон, навпаки, зв'язує іони гідрогена



В результаті в розчині не накопичуються в надлишку ні іони H^+ , ні іони OH^- , і гідроліз не зупиняється на перших стадіях, а протікає далі, аж до утворення кінцевих продуктів – $\text{Al}(\text{OH})_3$ і H_2S . Рівняння реакції гідролізу цієї солі має вигляд:



Солі, утворені слабкими багатокислотними основами і слабкими багатоосновними кислотами, у водних розчинах піддаються глибокому гідролізу, який часто протікає до кінця.

Ступінь гідролізу. Константа гідролізу

Кількісно, як і процес дисоціації електроліту, гідроліз солі оцінюється за ступенем гідролізу і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу солі h це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації. Як і ступінь дисоціації, ступінь гідролізу h змінюється в межах від 0 до 1 або від 0 до 100%.

Оскільки гідроліз соли оборотний процес, то до нього можна застосувати закон діючих мас і його можна охарактеризувати константою гідролізу K_{Γ} . Як приклад запишемо рівняння гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою



У розбавлених розчинах концентрація води постійна величина і тому рівняння константи гідролізу цієї солі має вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Помноживши чисельник і знаменник на $[\text{H}^+]$ одержимо:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] [\text{H}^+]} = K_{\text{B}}/K_{\text{Д,к-ти}}$$

Таким чином, константа гідролізу солі, яка утворена сильною основою і слабкою кислотою, дорівнює відношенню іонного добутку води до константи дисоціації кислоти:

$$K_{\Gamma} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{Д,к-ти}}$$

Чим менше значення константи гідролізу солі, тим менше вона гідролізується, і навпаки.

Аналогічно з попереднім випадком можна показати, що константа гідролізу солі, яка утворена слабкою основою і сильною кислотою, дорівнює:

$$K_{\Gamma} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{Д,осн.}}$$

А для солі, утвореної слабкою основою і слабкою кислотою:

$$K_r = K_{H_2O} / K_{д.осн} \cdot K_{д.к-ти}$$

Для того, щоб визначити зв'язок між K_r і h , наприклад, для солі сильної основи і слабкої кислоти KCN, запишемо іонне рівняння її гідролізу



Якщо початкову концентрацію солі в розчині позначити через C (моль/л), а ступінь гідролізу солі – h , то рівняння для константи гідролізу можна записати так:

$$K_r = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} \quad \text{чи} \quad K_r = \frac{Ch^2}{1-h}$$

При $h \ll 1$ рівняння спрощується:

$$K_r \approx Ch^2 \quad \text{и} \quad h \approx \sqrt{K_r/C}$$

Оскільки

$$K_r = K_{H_2O} / K_{д.к-ти}, \quad \text{то} \quad h \approx \sqrt{K_{H_2O} / CK_{д.к-т}}$$

З останнього рівняння витікає декілька важливих висновків;

1) ступінь гідролізу тим більший, чим менша концентрація розчину солі;

2) гідроліз солі посилюється з підвищенням температури розчину, оскільки при цьому збільшується концентрація іонів H^+ і OH^- (при підвищенні температури $K(H_2O)$ збільшується);

3) чим слабкіша кислота, аніон якої утворює сіль (чим менша $K_{д.к-ти}$), тим повніше гідролізується сама сіль.