

Тема 8 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ

- 1 Загальні уявлення про дисперсні системи
- 2 Істинні розчини. Основні поняття
- 3 Утворення розчинів
- 4 Концентрація розчинів
- 5 Розчинність
 - 5.1 Розчинність газів
 - 5.2 Розчинність рідин
 - 5.3 Розчинність твердих речовин
- 6 Колігативні властивості розчинів
 - 6.1 Закони Рауля
 - 6.2 Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа
- 7 Приклади розв'язання типових задач
- 8 Висновки
- 9 Питання для самоперевірки

8.1 ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Хімічна взаємодія між вихідними сполуками під час гомогенних реакцій відбувається при зіткненні частинок по всьому об'єму реакційного середовища, а під час гетерогенних – на поверхні поділу фаз при контакті реагуючих речовин, причому швидкість реакції є тим більшою, чим сильніше розвинена поверхня. З цих позицій особливо важливими є дисперсні системи, які характеризуються великою питомою поверхнею компонентів.

Дисперсна система – це гетерогенна суміш речовин, що складається як мінімум з двох фаз, що мають сильно розвинену поверхню поділу, хімічно не взаємодіють одна з одною і відрізняються практично повною взаємною нерозчинністю.

В дисперсній системі одна з фаз утворює неперервне середовище (рідина, газ, тверде тіло), в об'ємі якого рівномірно розподілена (розосереджена) інша фаза у вигляді дрібних твердих частинок, крапель рідини або бульбашок газу. Таким чином дисперсна система містить щонайменше два компоненти, тому розрізняють два поняття: дисперсна фаза і дисперсійне середовище (рис. 8.1).

Дисперсна фаза – це диспергована речовина (у вигляді дрібних твердих кристаликів, крапель рідини, бульбашок газу, асоціатів молекул чи іонів) – тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої речовини.

Дисперсійне середовище – це неперервне середовище, в якому рівномірно розподілені дисперговані частинки дисперсної фази.

Дисперсну фазу можна відділити від дисперсійного середовища будь-яким фізичним способом: фільтруванням (рис. 8.2), центрифугуванням, сепаруванням, відстоюванням тощо.

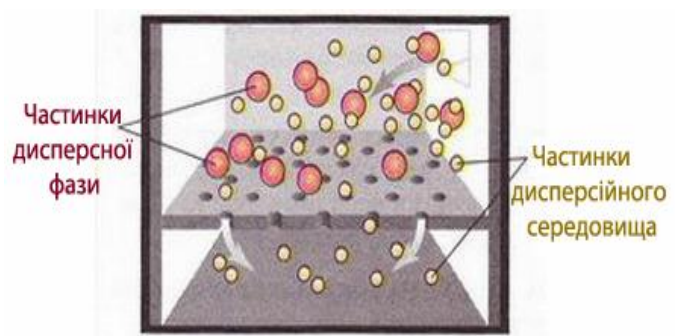
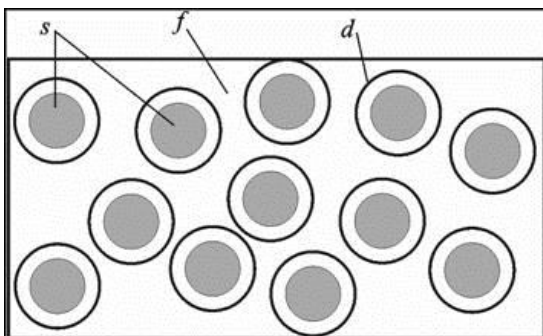


Рисунок 8.1 – Дисперсна система: s – частинки дисперсної фази (у вигляді дрібних твердих кристаликів, крапель рідини, бульбашок газу, асоціатив молекул чи іонів), d – адсорбційний шар, f – однорідне дисперсійне середовище

Рисунок 8.2 – Розділення дисперсної системи фільтруванням: досить крупні частинки дисперсної фази не проходять крізь пори паперового фільтру на відміну від дрібніших частинок дисперсійного середовища

Дисперсні системи значно поширені в природі, техніці та в повсякденному побуті. Широко відомими прикладами дисперсних систем є суспензії, емульсії, піни, аерозолі.

Суспензія – це дисперсна система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина. Прикладом суспензії може бути система, що утворюється при збовтуванні глини чи крейди у воді, барви, пасти.

Емульсія – це дисперсна система, в якій рідка дисперсна фаза рівномірно розподілена в об'ємі рідкого дисперсійного середовища, тобто емульсія складається з двох взаємно нерозчинних рідин. До емульсії належить, приміром, молоко (в ньому дисперсною фазою виступають краплини жиру, а дисперсійним середовищем – вода), маргарин, морозиво, майонез, вершки (рис. 8.3).

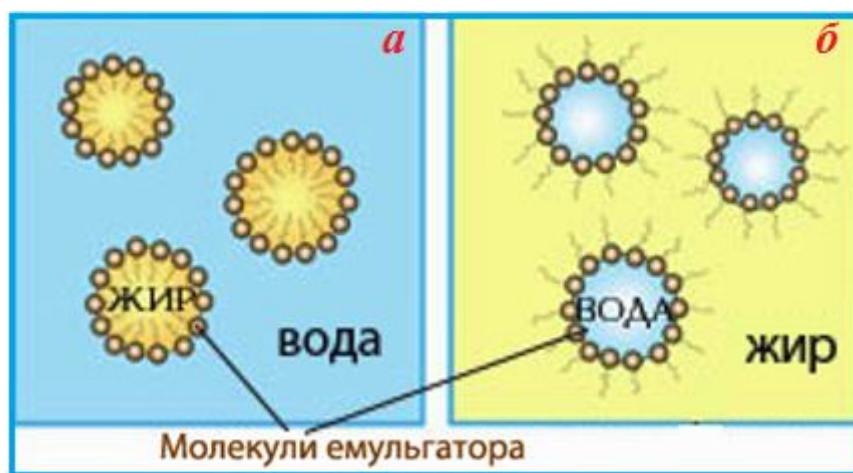


Рисунок 8.3 – Структура емульсій: а) дисперсна система, що містить рідку дисперсну фазу (жир) і рідке дисперсійне середовище (вода); б) дисперсна система, в якій дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем – рідкий жир (олія)

При відстоюванні суспензії та емульсії розділяються (розшаровуються) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, якщо збовтати бензен C_6H_6 з водою, то утворюється непрозора емульсія, яка через деякий час розділяється на два шари: верхній бензеновий і нижній водний (рис. 8.4). Для запобігання розшаруванню емульсій в них додають *емульгатори* – речовини, що надають емульсіям агрегатну стабільність.

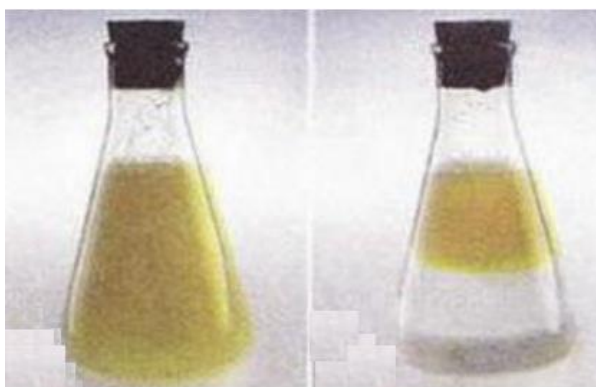


Рисунок 8.4 – Емульсії: а) дисперсна система, що складається з рідкої дисперсної фази (олія) і рідкого дисперсійного середовища (води); б) розшаровування емульсії на складові частини після відстоювання

Піна – комірчаста дисперсна система, в якій дисперсною фазою є сукупність бульбашок газу (чи пари), а дисперсійним середовищем – рідина чи тверде тіло.

У пінах загальний об'єм газу, що міститься у бульбашках, може у сотні разів перебільшувати об'єм рідкого чи твердого дисперсійного середовища, який знаходиться у прошарках між бульбашками газу (рис. 8.5).

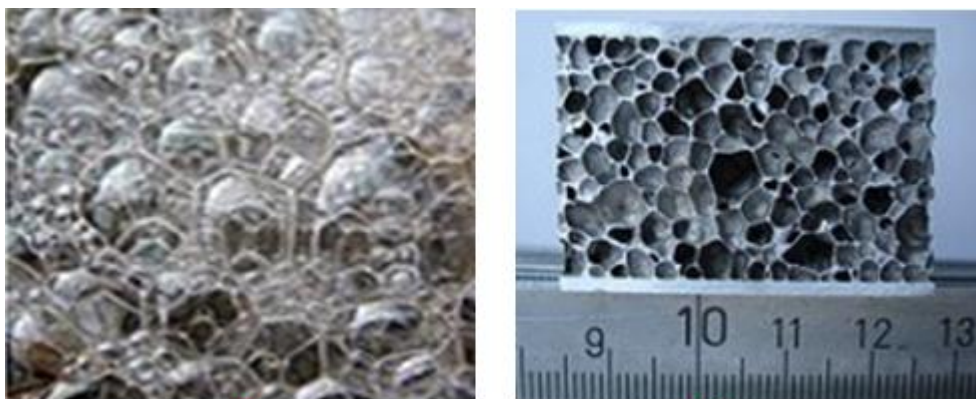


Рисунок 8.5 – Піни: а) з рідким дисперсійним середовищем; б) з твердим дисперсійним середовищем

Аерозоль – дисперсна система, що складається з дрібних твердих або рідких частинок дисперсної фази, рівномірно розподілених по газовому дисперсійному середовищу (найчастіше – це повітря).

За характером утворення розрізняють диспергаційні і конденсаційні аерозолі. Диспергаційні аерозолі виникають під час розбризкування рідин, подрібнення твердих речовин, переходу до завислого стану порошків тощо, а конденсаційні аерозолі утворюються під час конденсації пари.

Природні аерозолі поділяються на такі різновиди:

- 1) **Туман** – аерозольна дисперсна система, що складається з рідкої дисперсної фази (краплі рідини 10 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 8.6а).
- 2) **Дим** – аерозольна дисперсна система, що складається з твердої дисперсної фази (частинки 0,1-5 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 8.6б).
- 3) **Смог** – аерозольна дисперсна система, що складається з суміші твердої і рідкої дисперсних фаз (частинки 0,1-50 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 8.6в).

4) Пил – аерозольна дисперсна система, що складається з твердої дисперсної фази (частинки 10-100 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 8.6г).



Рисунок 8.6 – Приклади аерозольних дисперсних систем:
а) туман; б) дим; в) смог; г) пил

Різноманітність і численність дисперсних систем вимагає їх всебічної класифікації за різними ознаками.

I. Класифікація за ступенем дисперсності. Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно поділяються на три групи (рис. 8.7).

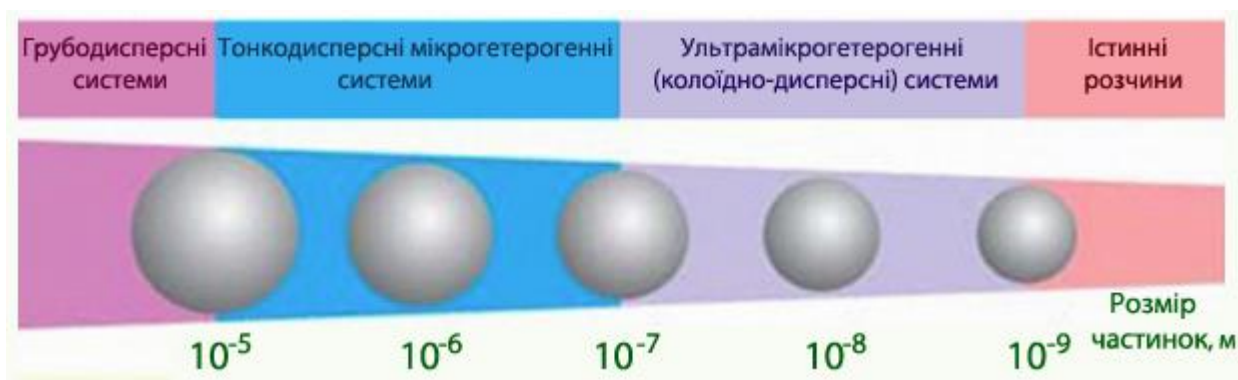


Рисунок 8.7 – Класифікація дисперсних систем за розміром частинок (для порівняння наведені розміри частинок в істинних розчинах)

1. **Грубодисперсні системи**, в яких розмір частинок перебільшує 10^{-5} м. Ця група дисперсних систем характеризується певними ознаками: частинки дисперсної фази осідають (або спливають) у полі гравітаційних сил, не проходять крізь паперові

фільтри (рис. 8.2); їх можна роздивитися у звичайному мікроскопі. До них належать суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

2. **Тонкодисперсні** (або **мікрогетерогенні**) **системи** з розміром частинок 10^{-5} – 10^{-7} м. До них належать тонкі зависі, дими, поруваті тверді тіла.
3. **Ультрамикрогетерогенні** (або **колоїдно-дисперсні**) **системи**, в яких частинки розміром 10^{-9} – 10^{-7} м утворюють асоціати з 10^3 – 10^9 атомів, завдяки чому між ними і розчинником виникає поверхня поділу. Колоїдні розчини характеризуються гранично-високодисперсним станом, їх звичайно називають **золі**, або часто **ліозолі**, щоб підкреслити, що дисперсійним середовищем є рідина (*ліос* – рідкий). Якщо дисперсійним середовищем є вода, такі золі називають **гідрозолі**, а якщо органічна рідина — **органозолі**.

Для більшості колоїдних розчинів притаманні такі ознаки:

- невелика швидкість дифузії та відсутність здатності проходити через напівпроникні мембрани;
- частинки дисперсної фази (колоїдні частинки) можна роздивитися лише за допомогою ультрамикроскопа чи електронного мікроскопа;
- розсіювання променів світла колоїдними частинками, внаслідок чого в ультрамикрокопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі – це явище називається **ефект Тіндаля** (рис. 8.8);
- присутність стабілізаторів (іонів електролітів), які утворюють на поверхні поділу фаз іонний шар або сольватну оболонку, що забезпечує існування частинок у суспендованому стані та перешкоджає їхньому злипанню;
- дисперсна фаза має малу розчинність у дисперсійному середовищі.

В якості прикладів колоїдних систем можна навести крохмаль, білки, полімери, каучук, мила, гідроксиди алюмінію та феруму.

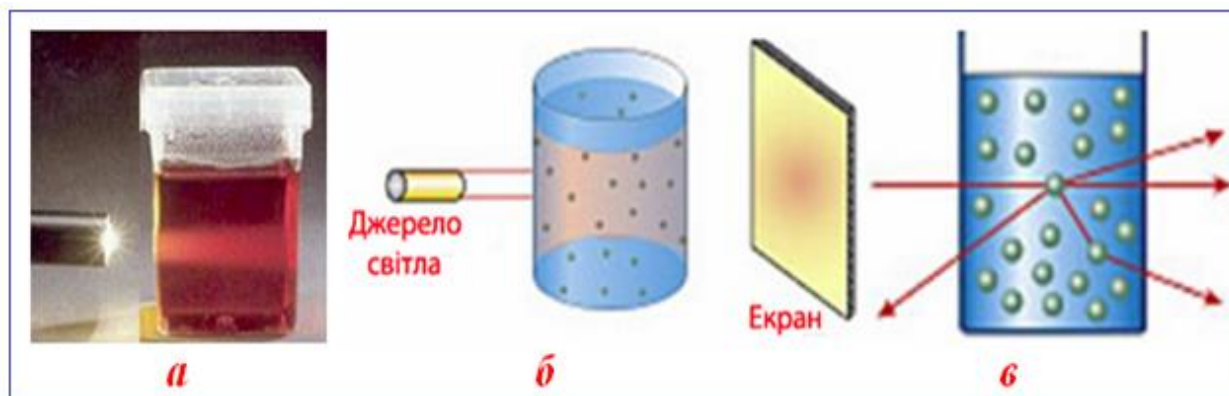


Рисунок 8.8 – Ультрамикрогетерогенна (тонкодисперсна) система: а) колоїдний розчин; б) розсіювання світла колоїдним розчином (ефект Тіндаля); в) схема відхилення тонкого променя світла при проходженні через колоїдний розчин

II. Класифікація дисперсних систем за співвідношенням агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища (табл. 8.1 – 8.3). Відповідно до такої класифікації при умовному запису дисперсних систем спочатку зазначають агрегатний стан дисперсної фази за допомогою букв: Г (газ), Р (рідина) чи Т (тверда фаза), а потім після тире (чи через косу риску) – агрегатний стан дисперсійного середовища, наприклад, для дисперсної системи «газ у рідині» прийнято позначення Г/Р.

Таблиця 8.1 – Класифікація дисперсних систем з газоподібним дисперсійним середовищем

<i>Позначення дисперсної системи</i>	<i>Назва дисперсної системи і приклади</i>
Г/Г	<i>Дисперсна система не утворюється</i>
Р/Г	<p><i>Аерозолі:</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <p><i>Тумани</i></p> <p><i>Хмарини</i></p> </div>
Т/Г	<p><i>Аерозолі, порошки:</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <p><i>Пил</i></p> <p><i>Дим</i></p> <p><i>Порошок</i></p> </div>









Таблиця 8.2 – Класифікація дисперсних систем з рідким дисперсійним середовищем

<i>Позначення дисперсної системи</i>	<i>Назва дисперсної системи і приклади</i>
Г/Р	<i>Газові емульсії, піни:</i>

	   
	<p>Газована вода Пивна піна Мильна піна Піна вогнегасників</p>
P/P	<p><i>Емульсії:</i></p>   
	<p>Нафта Молоко Креми</p>
T/P	<p><i>Суспензії та золі:</i></p>   
	<p>Мул Завісі Пасти</p>

Таблиця 8.3 – Класифікація дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем

<i>Позначення</i>	<i>Назва дисперсної системи</i>
-------------------	---------------------------------

<i>дисперсної системи</i>	<i>і приклади</i>
Г/Т	<p data-bbox="1099 161 1352 196"><i>Поруваті тіла:</i></p> <div data-bbox="472 196 808 475">  <p data-bbox="524 475 752 507">Застигла лава</p> </div> <div data-bbox="835 196 1182 475">  <p data-bbox="943 475 1048 507">Пемза</p> </div> <div data-bbox="1193 196 1541 475">  <p data-bbox="1290 475 1458 507">Пінопласт</p> </div> <div data-bbox="1552 196 1957 475">  <p data-bbox="1700 475 1872 507">Пінобетон</p> </div> <div data-bbox="472 512 819 746">  <p data-bbox="495 751 801 783">Активоване вугілля</p> </div> <div data-bbox="846 512 1189 746">  <p data-bbox="891 751 1133 783">Порувата гума</p> </div> <div data-bbox="1200 512 1585 746">  <p data-bbox="1361 751 1442 783">Хліб</p> </div> <div data-bbox="1597 512 1939 746">  <p data-bbox="1727 751 1794 783">Сир</p> </div>
	Р/Т



Рідина в поруватих тілах



Мінерали з рідким включенням (аметист)

Тверді гетерогенні системи:



Сплави



Бетони



Сітали

Т/Т



Композиційні матеріали



Граніти



Вітражне скло



Рубінове скло

8.2 ІСТИННІ РОЗЧИНИ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Якщо дисперсна фаза подрібнена до розмірів молекул та іонів (менш 10^{-9} м), між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища зникає поверхня поділу, система стає гомогенною, – утворюється **істинний розчин**, або просто розчин.

Розчин – це гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка містить декілька компонентів: розчинник, розчинену речовину (одну чи декілька) та продукти їх взаємодії.

Звичайно розчинником вважається компонент, який у вільному вигляді перебував у тому ж агрегатному стані, що й утворений розчин. Однак якщо до розчинення обидва компоненти знаходилися в однаковому агрегатному стані, то за розчинник приймають речовину, кількість якої у розчині суттєво більша. Винятком з цього правила вважаються розчини, одним з компонентів якого є вода – такі розчини звичайно називають водними, навіть при меншій кількості води порівняно з кількістю інших компонентів.

Розчини належать до рівноважних однорідних систем, які досягли мінімуму енергії Гіббса за рахунок взаємодії частинок внаслідок усіх можливих типів взаємодії між ними. Відмінними ознаками істинних розчинів є відсутність поверхні поділу між компонентами, що зумовлює прозорість і високу стійкість розчинів, тому вони самочинно не розділяються на складові частини протягом тривалого часу (рис. 8.9).

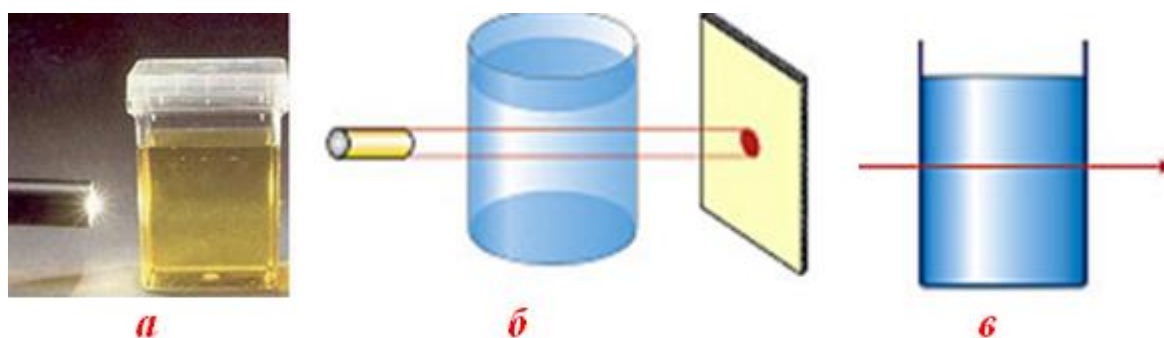


Рисунок 8.9 – Істинний розчин: а) прозорий водний розчин; б) точкова пляма світла на екрані після проходження тонкого променя світла через істинний розчин; в) схема проходження променя світла через істинний розчин без відхилення

Розчини мають як спільні риси з механічними сумішами і хімічними сполуками, так і відмінності від них. Подібно до механічних сумішей розчини мають змінний склад, але, на відміну від них, розчин неможливо розділити на компоненти простими фізичними методами (фільтруванням, відстоюванням тощо). Останнє цілком справедливо і для хімічних сполук, які здебільшого характеризуються сталим складом.

Залежно від агрегатного стану розчини поділяються на три групи, кожна з яких має свої особливості.

1. **Газоподібні розчини** – це суміші газів, що не взаємодіють між собою (рис. 8.10), наприклад, повітря (суміш N_2 , O_2 , CO_2 та ін.), природний газ.



Рисунок 8.10 – Газоподібний розчин Cl_2 у повітрі

2. *Рідкі розчини* – це однофазні гомогенні системи (рис. 8.11), що утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому розчиннику, роль яких можуть відігравати неорганічні речовини (найчастіше – це вода, рідкий амоніак, безводна сульфатна чи оцтова кислоти) або органічні сполуки (метанол, інші спирти, ацетон, бензен, тетрахлорометан тощо).



Рисунок 8.11 – Рідкі водні розчини (зліва направо): червоний кобальт (II) нітрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, оранжевий калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, жовтий калій хромат K_2CrO_4 , зелений нікель (II) хлорид NiCl_2 , блакитний купрум (II) сульфат CuSO_4 , рожево-фіолетовий калій перманганат KMnO_4

3. *Тверді розчини*, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами. Тверді розчини поділяються на два типи:
- *Тверді розчини заміщення* (рис. 8.12а), компоненти яких мають однотипну кристалічну решітку і близькі розміри частинок;
 - *Тверді розчини вкорінення* (рис. 8.12б) утворюються внаслідок закріплення молекул, атомів чи іонів однієї речовини у порожнинах кристалічної решітки іншої речовини.

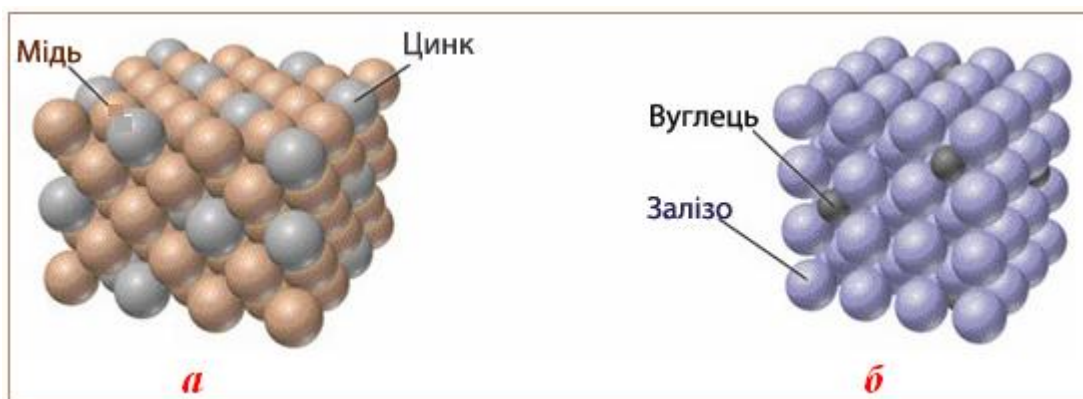


Рисунок 8.12 – Тверді розчини: а) заміщення; б) вкорінення

8.3 УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

Протягом тривалого наукового дослідження і вивчення розчинів виникло багато теоретичних обґрунтувань щодо особливостей їх утворення та властивостей. Розглянемо найважливіші з них.

Фізична теорія розчинів (Вант-Гофф, Арреніус) розглядає процес розчинення як простий розподіл (*диспергування*) однієї речовини по всьому об'єму іншої, а розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини. Згідно з цією теорією властивості розчинів повинні залежати лише від концентрації розчиненої речовини.

Хімічна теорія розчинів (Д.І. Менделєєв) розглядає розчин як динамічну систему, між рівноцінними компонентами якої – розчинником і розчиненою речовиною – відбувається хімічна взаємодія.

Сучасна теорія розчинів (Каблуков, Кістяковський) є поєднанням фізичної і хімічної теорій. Відповідно до неї процес розчинення вважається складною сукупністю фізико-хімічних явищ, серед яких виділяють *три основні етапи*.

1. *Руйнування структури речовини*, що розчиняється. На руйнування хімічних і міжмолекулярних зв'язків необхідно витратити певну енергію, тому цей етап супроводжується поглинанням теплоти і зростанням ентальпії: $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$.
2. *Хімічна взаємодія* (рис. 8.13а) розчинника з частинками речовини – так звана **сольватація** (або **гідратація**, якщо розчинником є вода). При цьому утворюються **сольвати** (або **гідрати**) – *нестійкі хімічні сполуки частинки розчиненої речовини з молекулами розчинника (або води)* (рис. 8.13б).

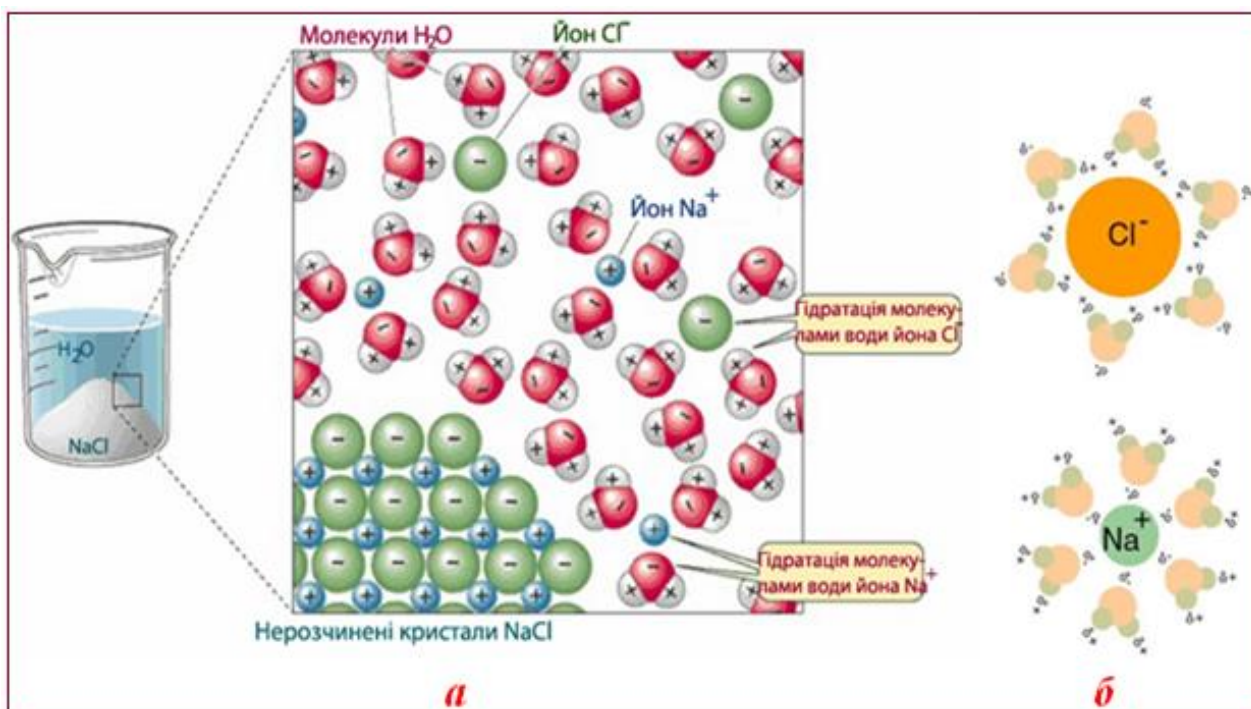


Рисунок 8.13 – Схема розчинення солі NaCl: а) руйнування кристалічної решітки і гідратація іонів Na^+ і Cl^- ; б) моделі гідратованих іонів Na^+ і Cl^-

Завдяки виникненню нових зв'язків у процесі сольватації, енергія вивільняється, тому спостерігається виділення теплоти, а ентальпія системи зменшується: $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$. Слід зазначити, що зменшення ентальпії системи помітно залежить від розмірів іонів, які піддаються сольватації: чим меншим є радіус іона, тим сильніше він сольватується.

Утворення сольватів супроводжується зовнішніми ознаками, наприклад, зміненням об'єму при змішуванні етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з водою, виділенням теплоти внаслідок розчинення H_2SO_4 у воді, зміненням забарвлення (білий CuSO_4 утворює синій розчин, сині кристали CoCl_2 – рожевий).

Навіть забарвлення різних розчинів однієї сполуки відрізняються залежно від природи розчинника. Наприклад, при гідратації солі кобальту (II) водний розчин набуває рожевого кольору, а при сольватації цієї ж солі в ацетоні – блакитного (рис. 9.13). Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук.

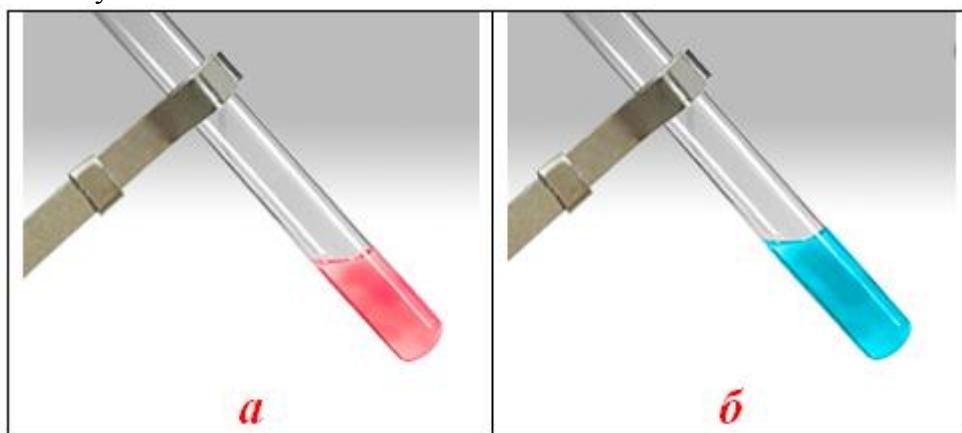


Рисунок 8.13 – Забарвлення розчинів кобальт (II) хлориду CoCl_2 при утворенні: а) гідратів з молекулами води $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; б) сольватів з ацетоном $\text{CoCl}_2 \cdot m(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Цікаво, що при випаровуванні води-розчинника із розчину залишається рожевий осад складу $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а при випаровуванні ацетону-розчинника – блакитний осад

складу $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. З неводних розчинів теж вдається добувати тверді речовини. Наприклад, з метиловим спиртом утворюються тверді осадки складу $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Це – кристалосольвати. Отже, існування сольватів у розчинах підтверджується можливістю виділення з них кристалосольватів.

Кристалосольвати – тверді сполуки, у кристалічній решітці яких міститься деяка кількість молекул розчинника. Якщо розчинником є вода, такі кристалосольвати називаються **кристалогідрати**.

3. Самочинний процес рівномірного розподілення сольватів (гідратів) у розчиннику, що пов'язаний з дифузією і вимагає витрати енергії. Ентальпія системи при цьому зростає: $\Delta H_{\text{диф}} > 0$.

Загальне змінення ентальпії в процесі розчинення включає три складових, що характеризують окремі етапи розчинення:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{руйн}} + \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{диф}}$$

Сумарний тепловий ефект процесу розчинення може бути додатним (ендотермічне розчинення) чи від'ємним (екзотермічне розчинення).

Якщо у воді розчиняються гази чи рідини, то енергія $\Delta H_{\text{руйн}}$ для розриву зв'язків невелика і розчинення супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{розч-ня}} < 0$). При розчиненні кристалічних речовин, руйнування решітки потребує значної витрати енергії. Тому розчинення твердих речовин у воді частіше протікає з поглинанням теплоти ($\Delta H_{\text{розч-ня}} > 0$) і належить до ендотермічних процесів.

Процес розчинення відбувається самочинно ($\Delta G < 0$) до досягнення розчином стану насичення. Однак тепловий ефект (ΔH) і змінення ентропії (ΔS) можуть бути як від'ємними, так і додатними. Розчинення газів супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$) і зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$), оскільки система набуває більш впорядкованого стану порівняно з вільним газом. Відповідно до рівняння $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ самочинному розчиненню газів сприяють низькі температури. Чим вища температура, тим більша імовірність, що величина $T\Delta S$ досягне значення ΔH , а рівність $T \cdot \Delta S = \Delta H$ відповідає стану рівноваги при розчиненні ($\Delta G = 0$), тобто насиченню розчину.

Розчинення кристалічних речовин часто відбувається з поглинанням теплоти ($\Delta H < 0$) і зростанням ентропії ($\Delta S > 0$). Згідно з рівнянням $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ самочинному розчиненню кристалічних речовин у воді сприяють високі температури. При низьких температурах можливо, що добуток $T \cdot \Delta S$ не досягатиме значення ΔH і енергія Гіббса процесу буде додатною ($\Delta G > 0$), тобто розчинення самочинно не відбуватиметься.

5.4 КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Кожний реальний розчин характеризується набором своїх власних параметрів: масою, об'ємом, температурою, тиском (цей показник є особливо важливим для газоподібних розчинів), густиною, концентрацією тощо.

Концентрація розчинів – це величина, що характеризує кількісний склад розчину і визначає відносну кількість розчиненої речовини, яка міститься у певній кількості розчину або припадає на певну кількість розчинника.

Для якісної оцінки концентрації розчину використовують терміни: *розведений* і *концентрований*, однак межі між ними досить умовні. Для точного вираження концентрації розчину застосовують декілька способів.

1. **Масова частка** ω – це величина, яка визначається відношенням маси розчиненої речовини ($m_{\text{реч}}$) до маси всього розчину ($m_{\text{розч}}$) і вимірюється у частках одиниці:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \quad (8.1)$$

Однак іноді масову частку виражають у відсотках – у цьому випадку її можуть називати *відсотковою концентрацією*, або *масовою часткою у відсотках*:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\% \quad (8.2)$$

З рівняння (8.2) зрозуміло, що *відсоткова концентрація* показує, скільки грамів розчиненої речовини $m_{\text{реч}}$ міститься у кожних 100 г розчину.

2. Молярна концентрація, або **молярність** C_M – це величина, що дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини ($\nu_{\text{реч}}$) до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_M = \frac{\nu_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}} \quad (8.3)$$

З рівняння (8.3) випливає, що *молярна концентрація* C_M показує, яка кількість розчиненої речовини $\nu_{\text{реч}}$ (моль) міститься у кожному літрі розчину.

Молярність розчину виражається у [моль/л], але замість цієї розмірності дозволено позначати її великою літерою M , наприклад, записи 2 моль/л H_2SO_4 і $2M \text{H}_2\text{SO}_4$ є рівноцінними. Вони вказують на розчин сульфатної кислоти, в одному літрі якого міститься 2 моль H_2SO_4 . Розчин, в 1 л якого міститься 0,1 моль розчиненої речовини називається **децимолярний розчин**, якщо кількість розчиненої речовини складає 0,01 моль речовини, то це **сантимолярний розчин**.

3. Молярна концентрація еквівалента, або **нормальна концентрація**, або **нормальність** C_N – це величина, що визначається відношенням кількості еквівалентів ($n_{\text{екв}}$) розчиненої речовини до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}} \quad (8.4)$$

Молярна концентрація еквівалента, або *нормальна концентрація*, виражається у [моль-екв/л], чи просто [моль/л].

З рівняння (8.4) видно, що *нормальність* C_N показує, яка кількість еквівалентів розчиненої речовини $n_{\text{реч}}$ (моль-екв) міститься у кожному літрі розчину. По аналогії з молярною концентрацією нормальність позначають буквою N (рідше – n), наприклад, запис 0,25 N (0,25 n) тотожний запису 0,25 моль-екв/л.

Розчин називають **децинормальний розчин**, якщо він містить 0,1 моль еквівалентів розчиненої речовини в одному літрі, і **сантинормальний розчин**, якщо розчиненої речовини в одному літрі міститься 0,01 моль еквівалентів

Нагадаємо, що **еквівалент** – це така реальна або умовна частка речовини, яка в обмінних реакціях може заміщувати, приєднувати або вивільняти 1 атом чи 1 іон гідрогену.

За допомогою нормальної концентрації можна виразити окремий випадок **закон еквівалентів** щодо обмінних реакцій у розчинах:

взаємодія між розчинами відбувається в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям (тобто молярним концентраціям еквівалентів):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}}, \quad \text{або} \quad C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (8.5)$$

Вираз закону еквівалентів (8.5) дозволяє робити певні обчислення і за відомими даними однієї сполуки знаходити невідому величину іншої (наприклад, нормальність C_{N2} чи об'єм V_2), з якою перша сполука пов'язана стехіометричним співвідношенням:

$$C_{N2} = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{C_{N2}} \quad (8.6)$$

4. Моляльна концентрація, або **моляльність** C_m – це величина, яка визначається відношенням кількості розчиненої речовини ($\nu_{\text{реч}}$) до маси розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$), виміряної у кілограмах:

$$C_m = \frac{v \cdot 1000}{m_{\text{розч-ка}}} \quad (8.7)$$

Молярність C_m показує число молів розчиненої речовини, що приходить на 1 кг (1000 г) розчинника, тому вона виражається у [моль/кг]. Як правило, в більшості стехіометричних розрахунків кількість речовини (v) звичайно вимірюють у г/моль, а масу розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$) – у грамах, тому для приведення молярної концентрації до відповідної розмірності у числівнику рівняння (8.7) необхідно ставити число 1000. Якщо ж маса розчинника буде виміряною у кг, тоді перемножувати числівник на 1000 не потрібно.

5. Мольна частка χ – це величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини v_1 до загальної кількості всіх речовин у розчині (тобто суми числа молів розчиненої речовини v_1 і числа молів розчинника v_2). Раніше мольна частка позначалася великою літерою **N**, але в останній час уведено нове позначення – грецькою буквою χ (хі), тому необхідно брати до уваги обидва варіанти:

$$\chi = N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad (8.8)$$

6. Титр T – це величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину, виміряному у літрах.

$$T = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{V_{\text{розч}}} \quad (8.9)$$

Інакше кажучи, титр T показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 мл розчину, тому вимірюється в [г/мл]. Відносно формули (8.9) знов необхідно привести деякі пояснення. Число 1000 у числівнику ставиться у тому випадку, коли об'єм розчину виміряний у літрах. Якщо об'єм виражається у мл, то числівник на 1000 перемножувати не слід.

8.5 РОЗЧИННІСТЬ

Терміну «розчинність» у хімії прийнято надавати подвійного змісту. З одного боку, під розчинністю розуміють здатність речовини у вигляді найдрібніших структурних одиниць (сольватованих молекул, іонів тощо) рівномірно розподілятися по всьому об'єму розчинника, а з іншого – кількісний показник, пов'язаний з максимальною за даних умов концентрацією розчиненого компонента у розчині.

За розчинністю у воді усі речовини поділяються на три групи.

- 1. Добре розчинні речовини**, наприклад, цукор, натрій хлорид, натрій гідроксид (тверді); етиловий спирт, ацетон (рідкі); хлороводень, амоніак (гази).
- 2. Малорозчинні**: кальцій сульфат, свинець (тверді речовини); діетиловий етер, бензен (рідини); кисень, азот, метан (гази).
- 3. Нерозчинні**: скло, срібло, золото (тверді речовини); гас, рослинні масла (рідини); гелій, неон, аргон (гази).

Кількісною характеристикою розчинності можуть виступати дві характеристики: коефіцієнт розчинності γ , яким найчастіше користуються в інженерних розрахунках, і власно розчинність s , до якої зазвичай звертаються у розрахунках з аналітичної хімії.

Коефіцієнт розчинності γ – це величина, що показує, скільки грамів речовини може максимально розчинитися у 100 г розчинника при даній температурі.

Наприклад, запис $\gamma_{\text{Pb(NO}_3)_2}^{18} = 51,7$ означає, що при 18°C у 100 г води може максимально розчинитися 51,7 г солі $\text{Pb(NO}_3)_2$. Якщо у такий розчин внести ще декілька кристаликів $\text{Pb(NO}_3)_2$, то вони за даної температури розчиняться не будуть, а залишаються в осаді. Але між осадом і розчиненою речовиною у розчині встановлюється динамічна

рівновага: одночасно здійснюється часткове розчинення осаду і кристалізація речовини із розчину, причому обидва процеси відбуваються з однаковими швидкостями (рис. 8.14б).

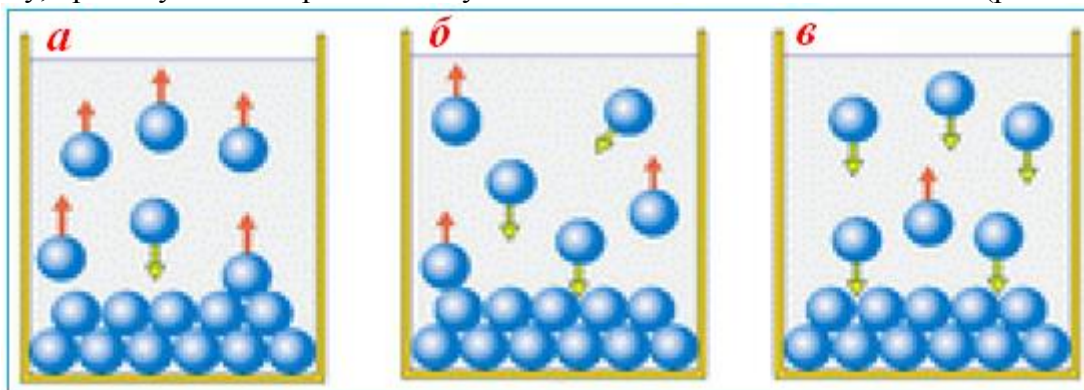


Рисунок 8.14 – Співвідношення між кількістю частинок, що випадають в осад і розчиняються у розчині: а) ненасиченому; б) насиченому; в) пересиченому

*Розчин, в якому за даної температури речовина більш не розчиняється і встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у розчині та її осадом, називається **насичений розчин**.*

*Молярна концентрація розчиненої речовини в насиченому розчині називається **розчинність s**:*

$$s = C_{M(\text{насич})}$$

Оскільки розчинність s визначає молярну концентрацію, то одиницею її вимірювання є [моль/л], цю величину використовують для розрахунків поряд із коефіцієнтом розчинності γ .

*Розчин, який містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для його насичення, і в якому може розчинитися додаткова кількість речовини, називається **ненасичений розчин**.*

У ненасиченому розчині відбувається самочинний процес розчинення твердої фази, внаслідок якого вся речовина опиняється у розчині (рис. 8.14а).

Поняття «насичені» та «ненасичені» розчини не слід ототожнювати з поняттями «концентровані» та «розведені» розчини. Існує багато малорозчинних речовин (CaCO_3 , CaSO_4), насичені розчини яких мають низьку концентрацію, тобто є розведеними.

Деякі речовини можуть утворювати так звані *пересичені розчини* (рис. 8.14в), в яких концентрація розчиненої речовини перебільшує величину розчинності s .

*Розчин, в якому при певній температурі міститься більше розчиненої речовини, ніж це зумовлено межею розчинності, називається **пересичений розчин**.*

$$C_{M(\text{пересич})} > s.$$

Існування пересичених розчинів зумовлюється кінетичними чинниками процесу кристалізації, які ускладнюють окремі етапи утворення осаду: виникнення центрів кристалізації (так званих «зародків кристалізації»), побудову кристалічної решітки і зростання окремих кристалів. Проте на відміну від термодинамічно стійких ненасичених і насичених розчинів, пересичений розчин є *метастабільною* (тобто термодинамічно нестійкою) системою. Тому навіть при незначному зовнішньому втручанні надлишкова кількість речовини (відносно значення розчинності s) миттєво випадає в осад, а розчин при цьому перетворюється на насичений. Пересичені розчини одержують за допомогою спеціальних методів, наприклад, при дуже повільному і обережному охолодженні насичених розчинів.

Для графічного опису границь існування розчину певної речовини у ненасиченому, насиченому чи пересиченому стані користуються діаграмами розчинності, або *політермами* (рис. 8.15).

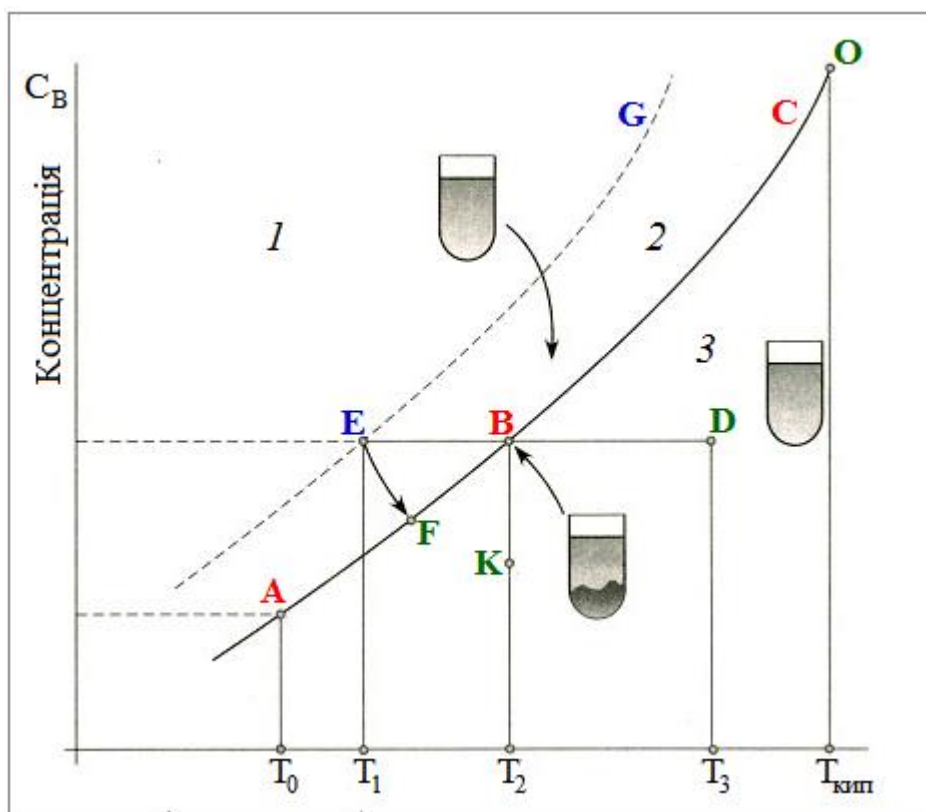


Рисунок 8.15 – Діаграма (політерма) розчинності: лінія ABC – крива розчинності, яка характеризує залежність концентрації насиченого розчину від температури; пунктирна лінія EG – крива максимального пересичення; 1 – область надпересичення, яку технічно неможливо досягти у реальних умовах; 2 – область пересичених (метастабільних) розчинів; 3 – область ненасичених розчинів

Крива ABC на рис. 8.15 відображає залежність розчинності s речовини від температури і відповідає рівноважному стану фазової діаграми

Кристали речовини \Leftrightarrow насичений розчин.

Нижче кривої розчинності ABC, яка одночасно характеризує концентрації насичених розчинів, знаходиться область ненасичених розчинів (3), здатних додатково розчинити ще певну кількість речовини, вище – область пересичених розчинів (2). Крива EG показує максимальну концентрацію пересиченого розчину, яку можна експериментально досягти в реальних умовах.

Розглянемо гіпотетичний випадок з розчином, склад якого відповідає точці K при температурі T_2 . При додаванні кристалів речовини до цього розчину буде проходити їх розчинення, а концентрація – поступово зростати до точки B, тобто до досягнення стану насиченості. Однак при подальшому введенні кристалів речовини до одержаного насиченого розчину (точка B), концентрація не зміниться, а вся додана речовина осіде на дні посудини у вигляді осаду, який перебуває у стані рівноваги з розчиненою речовиною у розчині. Якщо тепер нагрівати цей насичений розчин вище температури T_2 , кристали, що перебувають у рівновазі з розчином, починають розчинятися, а точка B – пересуватися ввєрх вздовж кривої розчинності ABC до точки O, яка відповідає температурі кипіння $T_{\text{кип}}$ при даному тиску. В точці O крива розчинності ABC обривається, оскільки розчинник випаровується у газову фазу, а надлишкова (порівняно з величиною розчинності s) частина розчиненої речовини випадає в осад.

Уявимо інший експеримент. Якщо повільно і дуже обережно, без струшування та перемішування, охолодити ненасичений розчин складу D від температури T_3 до T_2 , концентрація речовини не змінюється, оскільки не змінюється кількісне співвідношення між розчиненою речовиною і розчинником. Тим не менше, розчин стає насиченим (точка

В на кривій ABC), тому що при нижчій температурі (T_2) розчинність речовини менше, ніж при більш високій температурі (T_3). Подальше поступове охолодження нижче температури T_2 переводить насичений розчин в область існування пересичених метастабільних розчинів (область 2 між кривими ABC і EG). При температурі T_1 (точка E на кривій EG) починається (і буде продовжуватися і після припинення охолодження) спонтанна **масова кристалізація** – одночасне виникнення в об'ємі всього пересиченого розчину великої кількості кристалів речовини.

Внаслідок масової кристалізації концентрація у розчині буде зменшуватися згідно з кривою EF, а розчин стане насиченим. У точці F кристалізація припиняється.

Слід знати, що кристалізація є найпоширенішим методом одержання і очистки речовин. Для видалення домішок з технічних продуктів використовують їх перекристалізацію з водних розчинів. Для цього, якщо розчинність забрудненої речовини зростає при підвищенні температури, її нагрівають у мінімальній кількості води до високої температури, відділяють механічні домішки шляхом фільтрування чи відстоювання, а потім охолоджують розчин, викликаючи примусову масову кристалізацію очищеної речовини.

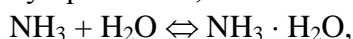
Крім температури, на розчинність речовин впливають інші зовнішні умови, а також співвідношення між хімічною природою речовини і розчинника. Тут діє відома закономірність, на яку звертав увагу ще Д.І.Менделєєв: *подібне розчиняється в подібному*. Це означає, що речовини з неполярним ковалентним зв'язком краще розчиняються в неполярних розчинниках і, навпаки, речовини з полярним ковалентним або іонним зв'язком краще розчиняються в полярних розчинниках. Так, кисень, в молекулах якого здійснюється неполярний ковалентний зв'язок, добре розчиняється у неполярному бензені і погано – у полярному розчиннику воді. І, навпаки, кристали натрій хлориду NaCl з іонним зв'язком дуже легко розчиняються у воді, молекули яких є полярними, і зовсім погано – у малополярних органічних розчинниках.

8.5.1 РОЗЧИННІСТЬ ГАЗІВ

Взаємна розчинність газів є необмеженою. Це означає, що при змішуванні декількох газів вони утворюють гомогенну газову суміш, незалежно від їх кількісного співвідношення. До речі, такі процеси дуже часто спостерігаються у повсякденному житті, наприклад, швидке поширення запахів у приміщенні.

Розчинність газів у рідинах залежить від природи газу і розчинника, тиску, температури і виражається кількістю літрів (а інколи кількістю грамів) розчиненого газу в 1 л розчинника. Наприклад, при кімнатній температурі в 1 л H_2O розчиняється близько 700 л NH_3 і лише 0,02 л N_2 . Необхідно додати, що розчинність газів в органічних рідинах помітно перебільшує розчинність їх у воді.

Хімічна природа газу і розчинника виявляється у можливості взаємодії між розчинником. Так, за однакових зовнішніх умов розчинності N_2 і NH_3 у воді неоднакові, оскільки молекулярний азот з водою не реагує, у той час як амоніак утворює гідрат $NH_3 \cdot H_2O$ (інакше кажучи – гідроксид амонію NH_4OH), що відповідно до принципу Ле Шательє сприяє зміщенню рівноваги у правий бік, тобто посилює розчинність амоніаку:

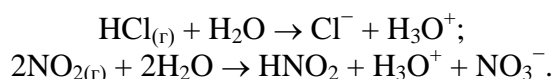


Залежність розчинності газів від тиску виражає **закон Генрі**: *розчинність газу в рідині за умов сталої температури прямо пропорційна його парціальному тиску*

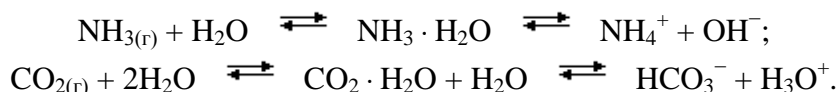
$$m = k \cdot P', \quad (8.10)$$

де m – маса газу, що розчиняється в 1 л розчинника, P' – тиск газу (або парціальний тиск, коли має місце суміш газів), k – коефіцієнт, що характеризує природу розчину.

Для газів, здатних хімічно взаємодіяти з розчинником, закон Генрі не виконується, тому що такі гази вступають в практично необоротну хімічну реакцію, наприклад:



Закон Генрі виконується тільки наближено і в тому випадку, коли взаємодія газу з рідиною має оборотний характер, наприклад:



А за умови сталого тиску розчинність газів зменшується з підвищенням температури – відповідно до принципу Ле Шательє, оскільки розчинність газів належить до екзотермічних процесів ($\Delta H < 0$). Це явище дуже легко спостерігати, якщо налити у склянку охолодженої води і залишити її на деякий час при кімнатній температурі. Досить швидко внутрішні стінки склянки покриваються бульбашками газу – це повітря, що було розчинено у холодній воді.

Завдяки зменшенню розчинності газів при підвищення температури кип'ятіння розчину дає змогу практично повністю позбутися розчинених у воді газів. Проте є випадки, коли цього досягти неможливо. Так, при нагріванні розчину хлоридної (соляної) кислоти з масовою часткою HCl 37-38% спочатку виділяється газоподібний хлороводень, а після досягнення концентрації 20,2 % при температурі 110⁰C починає кипіти нероздільна суміш HCl і H₂O.

*Розчин, що не розділяється на компоненти при температурі кипіння, називається **азеотропний розчин**, або **азеотроп**.*

Азеотропні суміші дуже часто утворюються і в системі рідина-рідина. Наприклад, вода і етанол утворюють азеотропну суміш, що містить 95,6 % C₂H₅OH в 4,4 % H₂O і має температуру кипіння 78,15⁰C.

8.5.2 РОЗЧИННІСТЬ РІДИН

При змішуванні двох рідин може спостерігатися декілька випадків.

1. *Рідини розчиняються одна в одній в будь яких масових чи об'ємних співвідношеннях.* Прикладом таких бінарних систем можуть бути системи: вода-етанол, вода-гліцерин, бензен-гексан, ацетон-етанол та ін.

2. *Рідини, здатні до обмеженої взаємної розчинності за певної температури.* При змішуванні таких рідин відбувається їх розшарування на дві фази, причому рідина з більшою густиною буде знаходитися знизу. Кожний шар в цій двофазній системі уявляє собою насичений розчин однієї рідини в іншій, а на поверхні їх поділу встановлюється фазова рівновага. При нагріванні розчинність рідин збільшується і при деякій температурі настає необмежена взаємна розчинність компонентів системи.

*Температура, при якій обмежена розчинність рідких компонентів переходить у необмежену, називається **критична температура розчинення**.*

Наприклад, якщо змішувати анілін з водою, то після відстоювання утворюються дві рідкі фази: верхня – водна, насичена аніліном, і нижня – анілінова, насичена водою. При нагріванні цієї суміші до критичної температури (168⁰C) двофазна система перетворюється на гомогенну однофазну систему внаслідок досягнення взаємної необмеженої розчинності компонентів. Іноді необмежена взаємна розчинність настає не при підвищенні, а навпаки, при зниженні температури. До систем, які мають нижні критичні температури розчинення, належить суміш триметиламін-вода ($T_{кр} = 12,5^{\circ}\text{C}$), триметилпіридин-вода ($T_{кр} = 57^{\circ}\text{C}$).

3. *Рідини практично не розчиняються одна в одній.* До таких систем належать системи: вода-бензен, вода-ртуть, вода-циклогексан та ін. Для цього випадку часто виникає цікаве явище: різна розчинність третього компоненту одночасно в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою (рис. 8.16).

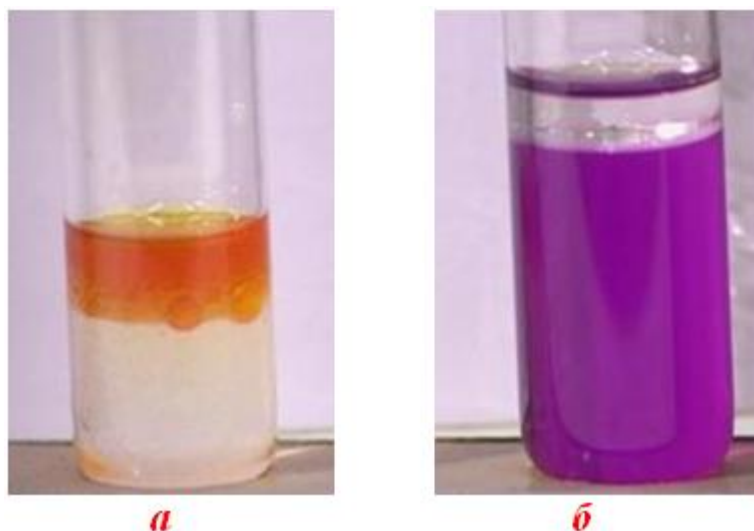


Рисунок 8.16 – Розподіл між двома взаємно нерозчинними рідинами (бенzenом C_6H_6 і водою H_2O) третього компонента: а) йоду I_2 (з неполярною будовою молекул), який добре розчиняється в неполярному бензені C_6H_6 і погано – у полярній воді H_2O , тому майже повністю переходить у верхній бензеновий шар; б) калій перманганату $KMnO_4$ (сполуки іонної структури), який добре розчиняється у H_2O і погано – у C_6H_6 , тому концентрується у нижньому водному шарі

Це явище підлягає **закон розподілу Нернста-Шилова**: при сталій температурі незалежно від кількості внесеної речовини в систему, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, відношення рівноважних концентрацій цього третього компонента між двома рідинами, які не змішуються, є сталою величиною:

$$K_{\text{розп}} = C_A / C_B, \quad (8.11)$$

де $K_{\text{розп}}$ – коефіцієнт розподілу, який показує, в скільки разів розчинність третього компонента більша у фазі А, ніж у фазі В; C_A і C_B – молярні концентрації третього компонента в рідинах (фазах) А і В.

Найважливішим наслідком закону розподілу є можливість вилучення розчиненої речовини з розчину (наприклад, з водного) шляхом додавання до розчину іншого, органічного розчинника, що не змішується з водою – саме тому і переходить речовина, що витягується з води. Такий процес називається екстракцією.

Екстракція – метод вилучення речовини з розчину за допомогою відповідного розчинника (екстрагенту), який не змішується з цим розчином.

Екстракція базується на різниці коефіцієнтів розподілу речовини між двома різними фазами: двома рідинами, що не змішується, рідиною та твердим тілом, рідиною та газом. Екстракція тим ефективніше, чим більше коефіцієнт розподілу відрізняється від одиниці на користь другого компонента, що додається, – розчинника. Ефективність процесу екстракції посилюється також шляхом проведення її в багатоступінчастому вигляді.

Закон розподілу лежить в основі концентрування і очищення рідин методом екстракції, який використовується для розділення продуктів радіоактивного розпаду елементів АЕС, добування металів із руд, виділення органічних сполук з рослинної сировини (зокрема – розчинів сахарози, рослинної олії і багатьох інших продуктів), очищення лікарських препаратів, а також у розподільній хроматографії. Екстракція використовується в гідрометалургії і технології рідкісних металів для вилучення і очищення таких металів, як Cu, Ni, Ta, Co, Mo, Re, Th, Mn, Hf, в урановій промисловості для отримання і концентрування урану і переробки радіоактивних відходів, а також в нафтопереробці.

8.5.3 РОЗЧИННІСТЬ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН

Тверді речовини подібно до газів і рідин за розчинністю у воді поділяються на три класифікаційні групи:

- *нерозчинні*, для яких значення розчинності є найменшим ($s < 0,001$ моль/л). До них належать (за винятком відповідних сполук лужних і деяких лужноземельних металів): сульфідні (Me_2S_y), гідроксиди ($Me(OH)_y$), сульфіти ($Me_2(SO_3)_y$), хромати ($Me_2(CrO_4)_y$), середні карбонати ($Me_2(CO_3)_y$) і фосфати ($Me_3(PO_4)_y$);
- *розчинні*, для яких значення розчинності $s > 0,1$ моль/л. До цієї групи входять такі солі металів і амонію: майже всі ацетати загального складу $(CH_3COO)_yMe$ і CH_3COONH_4 , нітрати $Me(NO_3)_y$ і NH_4NO_3 , тиоціанати ($Me(CNS)_y$ і NH_4CNS), галогеніди (хлориди, броміди, йодиди) загального складу $MeHal_y$, за винятком галогенідів пльомбуму (II) $PbHal_2$, купруму (I) $CuHal$ і аурому (I) $AgHal$, сульфати $Me_2(SO_4)_y$, і $(NH_4)_2SO_4$, за винятком сульфатів деяких лужноземельних металів ($SrSO_4$ і $BaSO_4$), Ag_2SO_4 , і $PbSO_4$;
- *малорозчинні*, для яких значення розчинності (моль/л) $0,001 < s < 0,1$. До них належать $CaSO_4$, Li_3PO_4 , LiF .

Розчинність різних твердих речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватися у широких межах. При підвищенні температури здебільшого розчинність твердих тіл зростає, проте для деяких сполук вона може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти. Це, наприклад, вапно $Ca(OH)_2$, гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

У деяких випадках змінення розчинності при підвищенні температури зумовлене зміною складу твердої фази, що насичує розчин. Так, розчинність кристалогідрату $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ збільшується при нагріванні до $32,4^\circ C$, але при цій температурі $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ зневоднюється, а розчинність Na_2SO_4 вже зменшується з підвищенням температури (рис. 5.23).

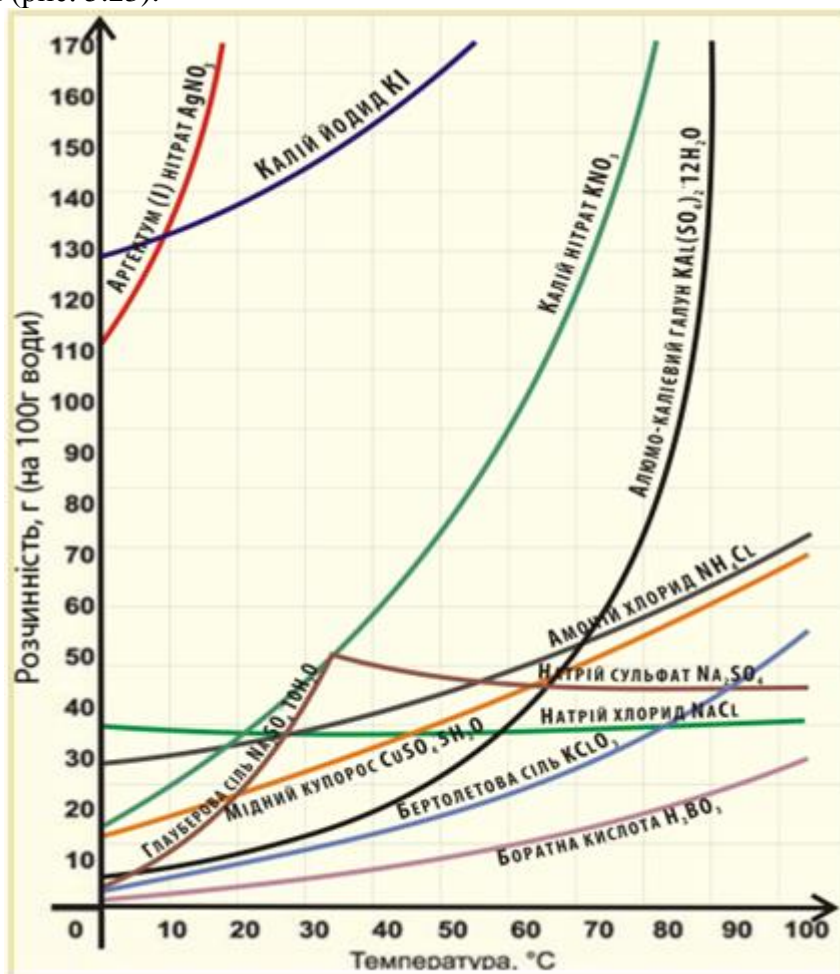


Рисунок 8.17 – Залежність розчинності деяких солей від температури

Дані щодо розчинності індивідуальних солей при різних температурах наводяться у спеціальних довідниках. Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу метода очищення сполук перекристалізацією.

8.6 КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Під терміном «властивості розчинів» розуміють сукупність певних параметрів: склад (концентрація), стан (зовнішній тиск і температура), густина тощо. Однак деякі характеристики виділяють в окрему групу, яка об'єднується назвою «колігативні властивості».

Колігативні властивості розчинів – це такі характеристики, що залежать лише від концентрації розчину та природи розчинника і не залежать від складу розчинених речовин.

До колігативних властивостей належать: зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином; зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів порівняно з температурами кипіння і замерзання чистого розчинника; осмотичний тиск.

Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися тільки в ідеальних розчинах.

Ідеальний розчин – це розчин, в якому не відбувається хімічної реакції між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові.

Ідеальні розчини відповідають вимогам: розміри молекул всіх компонентів настільки невеликі, що вважаються рівними нулю; сили взаємодії між складовими частинами розчину відсутні і кожний компонент поводить себе незалежно від інших компонентів; утворення ідеальних розчинів не супроводжується тепловим ефектом ($\Delta H = 0$).

До ідеальних розчинів за своїми властивостями наближаються лише дуже розведені розчини неелектролітів – речовин, що не розкладаються на іони під впливом полярних молекул розчинника. Колігативні властивості ідеальних розчинів підлягають законам Рауля і Вант-Гоффа, які будуть розглянуті в цій темі. Що стосується концентрованих розчинів неелектролітів, а також розчинів електролітів, то їх неможливо вважати ідеальними, тому застосування законів Рауля і Вант-Гоффа для їх характеристики потребує введення додаткових поправкових коефіцієнтів, про які мова буде йти при вивченні електролітичної дисоціації (тема 9).

Для опису стану розчину та його фазових перетворень звичайно користуються змінними – тиском P і температурою T , за допомогою яких зображують криві рівноваги при фазових переходах. Діаграма, побудова у згаданих змінних, називається *діаграмою стану* (рис. 8.18), вона дозволяє визначити, які фазові переходи відбуваються під час тих чи інших процесів. Кожній точці на діаграмі відповідає певний рівноважний стан.

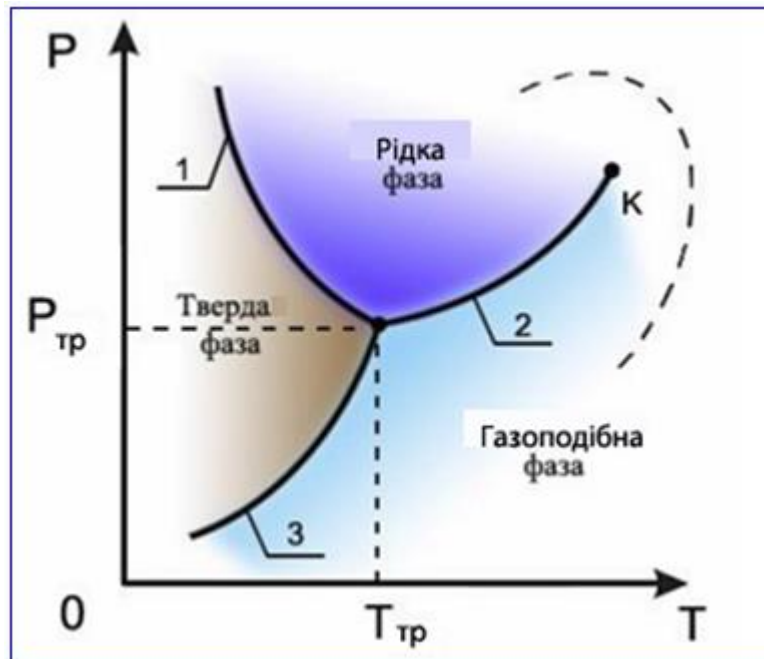


Рисунок 8.18 – Діаграма стану речовини, що характеризує залежність тиску насиченої пари від температури: 1 – крива плавлення, 2 – крива випаровування, 3 – крива возгонки (або сублимації); К – критична точка, в якій зникають відмінності між рідкою та газоподібною фазами речовини; $P_{тр}$ і $T_{тр}$ – координати потрійної точки, в якій речовина одночасно може перебувати у трьох агрегатних станах

8.6.1 ЗАКОНИ РАУЛЯ

Будь-яка рідина, що знаходиться у відкритій посудині, поступово зменшує свій об'єм завдяки випаровуванню: молекули рідини переходять у газову фазу і віддаляються від поверхні. Однак, якщо рідина перебуває в закритій посудині (рис. 8.19 а), то внаслідок випаровування молекули накопичуються над поверхнею, а частина з них – піддається зворотному процесу – конденсації і повертається в рідину (рис. 8.19 б). У деякий момент встановлюється динамічна рівновага між процесами випаровування і конденсації – отже, пара стає насиченою (рис. 8.19 в).

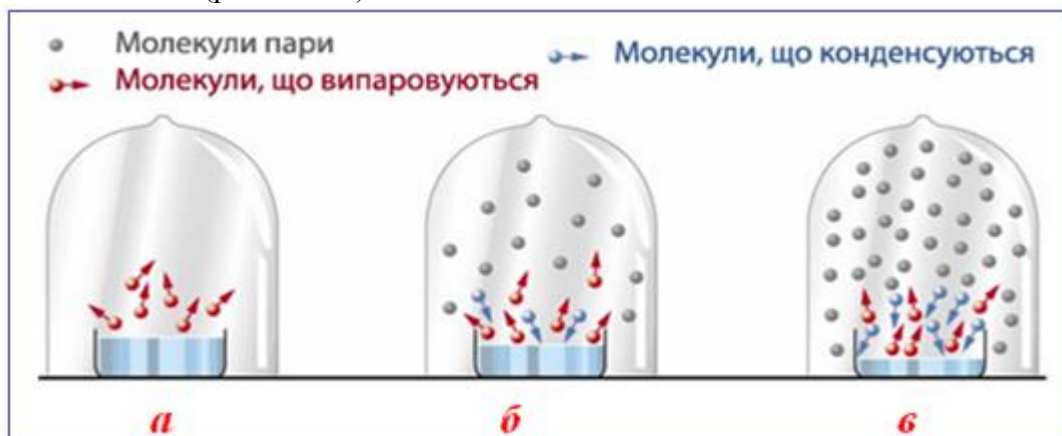


Рисунок 8.19 – Утворення насиченої пари

При сталій температурі тиск насиченої пари чистої рідини (розчинника) – величина постійна. Але досвід свідчить, що при розчиненні у цій рідині якоїсь іншої речовини тиск насиченої пари завжди знижується. Це пояснюється тим, що молекули розчиненої нелеткої речовини перешкоджають випаровуванню з розчину молекул розчинника (рис. 8.20), оскільки, по-перше, зв'язують певну кількість молекул розчинника на

утворення сольватів і, по-друге, займають частину поверхні, зменшуючи площу випаровування.

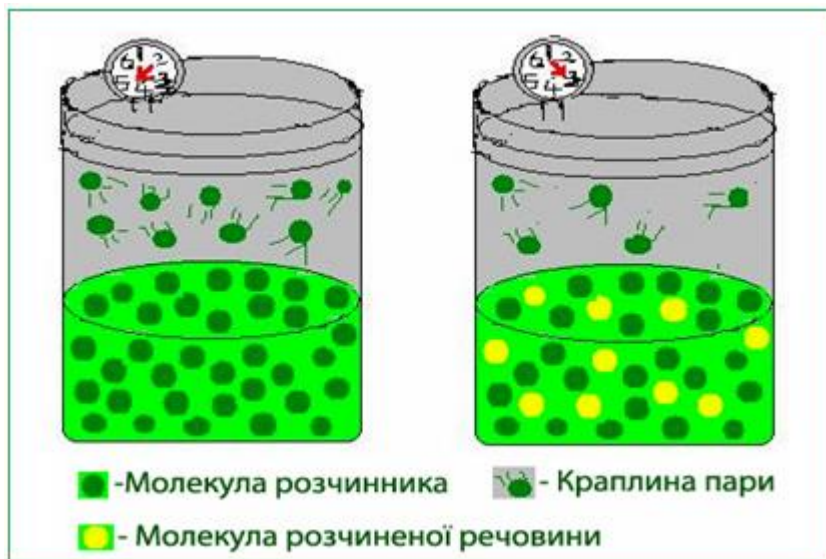


Рисунок 8.20 – Кількість молекул розчинника, що випаровуються з розчину, менше у порівнянні з чистим розчинником, тому тиск насиченої пари у посудині з розчином нижчий, ніж у посудині з чистим розчинником

На діаграмі фазового стану тиск насиченої пари над чистим розчинником А у широкому інтервалі температур дає певну криву (рис. 8.21). Однак при вимірюванні тиску насиченої пари розчинів А₁ і А₂, концентрації розчинених речовин в яких складають відповідно С₁ і С₂, криві на діаграмі тиск-температура будуть розташовуватися нижче кривої, що відносилася до чистого розчинника А.

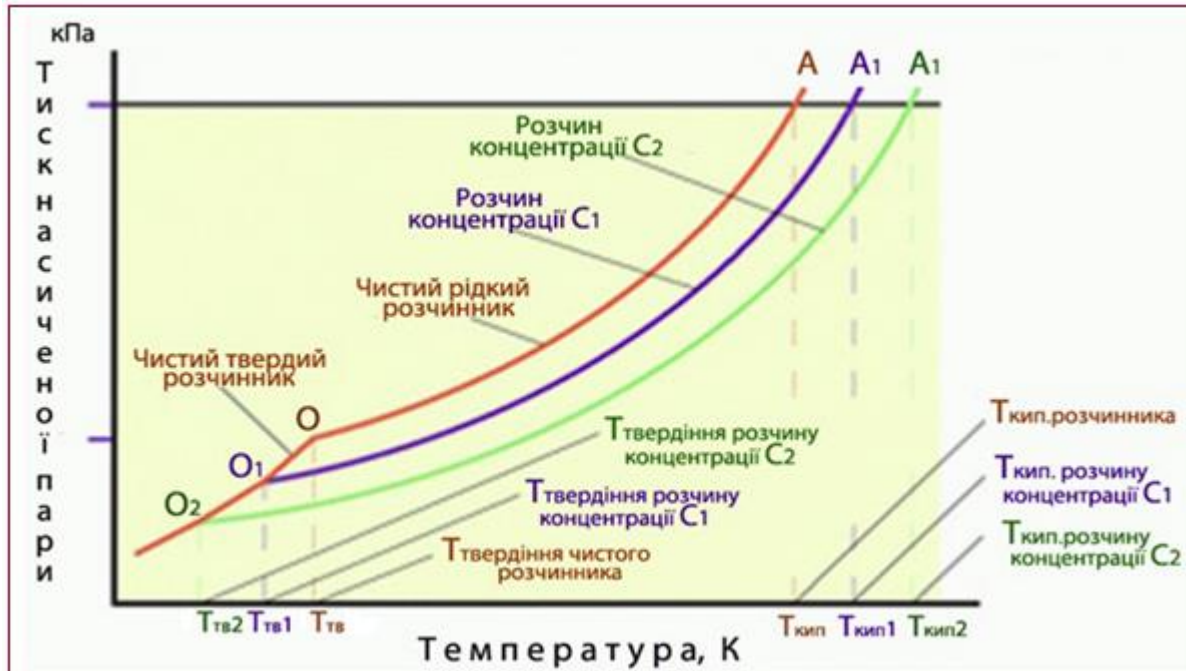


Рисунок 8.21 – Залежність тиску насиченої пари над чистим розчинником А і над розчинами А₁ і А₂, концентрації розчинених речовин в яких складають відповідно С₁ і С₂

Отже, за умов сталої температури тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником. При цьому зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином тим помітніше, чим вища концентрація розчину. Цю залежність виражає **перший (тонометричний) закон Рауля**: *зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці нелеткої розчиненої речовини*

$$P_A^0 - P_A = \Delta P_A = P_A^0 \chi_B, \quad (8.12)$$

де P_A^0 і P_A – тиск насиченої пари розчинника А відповідно над чистим розчинником і над розчином, ΔP_A – **депресія тиску насиченої пари**; (тобто абсолютне зниження тиску); χ_B – мольна частка розчиненої речовини В.

Враховуючи, що мольна частка розчиненої речовини дорівнює $\chi_B = v_B / (v_A + v_B)$, рівняння (8.12) можна переписати у вигляді:

$$P_A^0 - P_A = P_A^0 \frac{v_B}{v_A + v_B} \quad \text{або} \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{v_B}{v_A + v_B} = \chi_B \quad (8.13)$$

звідки видно, що **відносне зниження тиску насиченої пари розчинника**, яке позначається виразом $\{(P_A^0 - P_A) / P_A^0\}$, дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Для дуже розведених розчинів, коли $v_B \ll v_A$, рівняння (8.13) спрощується:

$$\text{якщо } C_B \rightarrow 0, \text{ то } \Delta P_A = P_A^0 \frac{v_B}{v_A} \quad (8.14)$$

З розглянутих рівнянь випливає, що **зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а зумовлюється лише її концентрацією.**

Зважаючи на те, що кількість розчиненої речовини дорівнює відношенню її маси до молярної маси ($v_B = m_B / M_B$), можна перетворити рівняння (8.14)

$$\Delta P_A = P_A^0 \frac{m_B / M_B}{v_A} \quad (8.15)$$

і знайти молярну масу розчиненої речовини:

$$M_B = \frac{P_A^0 \cdot m_B}{\Delta P_A \cdot v_A} \quad (8.16)$$

Тиск насиченої пари розчинника над розчином впливає на температури кипіння і замерзання (кристалізації) розчинів (рис. 8.21). Зменшення цього тиску спричиняє підвищення температури кипіння або зниження температури кристалізації розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

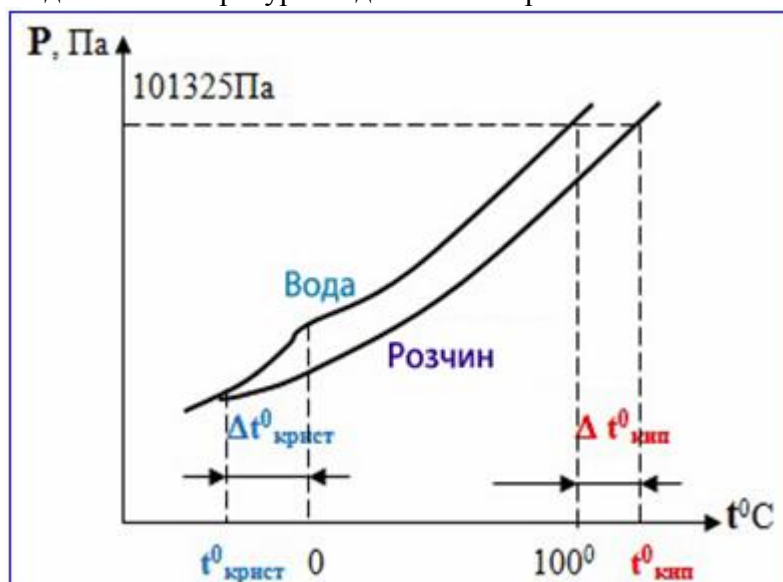


Рисунок 8.21 – Криві залежності тиску насиченої пари на чистою водою і над водним розчином

Підвищення температури кипіння розчину зумовлюється тим, що кипіння відбувається за умови, коли тиск насиченої пари розчинника над розчином стає рівним

атмосферному тиску. А це трапляється при температурі, вищій, ніж температура кипіння чистого розчинника.

Аналогічно і зниження температури замерзання (кристалізації, твердіння) зумовлюється нижчим тиском насиченої пари розчинника над розчином, ніж над чистим розчинником. Цю залежність встановлює **другий закон Рауля**: *підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини*:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m, \quad (8.17)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m, \quad (8.18)$$

де C_m – молярна концентрація, що показує кількість речовини ν , розчиненої у 1 кг розчинника; K_E і K_K – відповідно **ебуліоскопічна константа** і **кріоскопічна константа**, які визначаються природою розчинника і не залежать від складу та концентрації розчиненої речовини.

Фізичний зміст цих сталих впливає з рівнянь (8.17) і (8.18) при розгляданні випадку, коли $C_m = 1$ моль/1кг. Тоді K_E і K_K чисельно дорівнюють відповідно підвищенню температури кипіння і зниженню температури замерзання одномолярних розчинів порівняно з температурою кипіння і температурою замерзання чистого розчинника.

Ебуліоскопічну K_E і кріоскопічну K_K константи вимірюють у градусах, їх значення для різних розчинників наводяться у довідниках.

Якщо в рівняння (8.17) і (8.18) підставити вираз молярної концентрації, то **другий закон Рауля** можна виразити інакше:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}} \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}} \quad (8.19)$$

Користуючись рівняннями (8.19), визначають молярну масу розчиненої речовини за даними щодо підвищення температури кипіння чи зниження температури замерзання:

$$M = \frac{K_E \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{розч-ка}}} \quad M = \frac{K_K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{розч-ка}}} \quad (8.20)$$

Визначення молярних мас речовин за величиною підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчинів називається відповідно **ебуліоскопія** і **кріоскопія**. Ці методи використовуються для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів полімеризації у розчинах. Здатність розчинів замерзати при нижчій температурі, ніж чистий розчинник, застосовується для приготування різних охолоджувальних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання – антифризів для циліндрів двигунів при їх експлуатації у зимовий період. Наприклад, 66,7 % водний розчин етиленгліколю замерзає лише при температурі -75°C .

8.6.2 ОСМОТИЧНИЙ ТИСК. ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА

Самочинний перехід розчинника через напівпроникну мембрану, що розділяє розчин і розчинник або два розчини різної концентрації, називається осмос.

Явище осмосу спостерігається в середовищах, в яких рухливість молекул розчинника (наприклад, води) більша, ніж рухливість частинок розчиненої речовини. Важливим випадком осмосу є перехід молекул розчинника через напівпроникну мембрану. *Напівпроникними* називаються такі мембрани (чи перегородки), що мають достатньо високу проникність не для всіх речовин, а виключно для невеличких молекул розчинника. Якщо така мембрана розділяє розчин і чистий розчинник, то поступово концентрація розчину зменшується завдяки тому, що в цей розчин переходять молекули розчинника (рис. 8.22). Внаслідок переходу молекул розчинника в розчин об'єм розчину буде збільшуватися, а об'єм розчинника – відповідно зменшуватися.

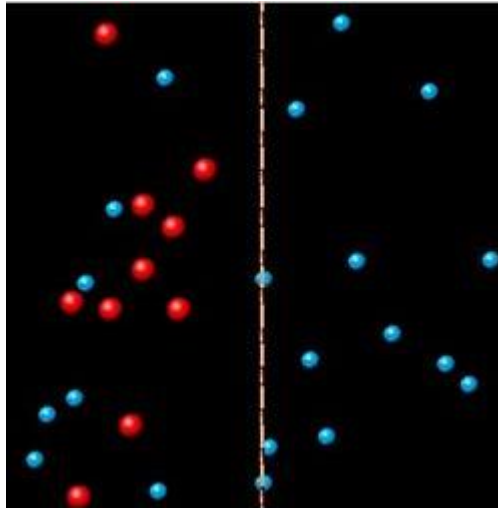


Рисунок 8.22 – Перехід дрібних і рухливих молекул розчинника (позначені синім) через напівпроникну мембрану, яка затримує більші за розміром і менш рухливі молекули розчиненої речовини (позначені червоним)

Осмо́с зумовлюється різницею тиску насиченої пари розчинника над розчином і над чистим розчинником (чи більш розведеним розчином).

Уявимо такий експеримент. В одній половині посудини з напівпроникною мембраною або перегородкою (рис. 8.23), яка здатна пропускати тільки молекули розчинника і затримувати молекули розчиненої речовини, знаходиться розведений розчин деякої речовини, а в іншій половині – концентрований розчин цієї ж речовини. З часом молекули розчинника починають дифундувати крізь мембрану із розведеного розчину в концентрований.

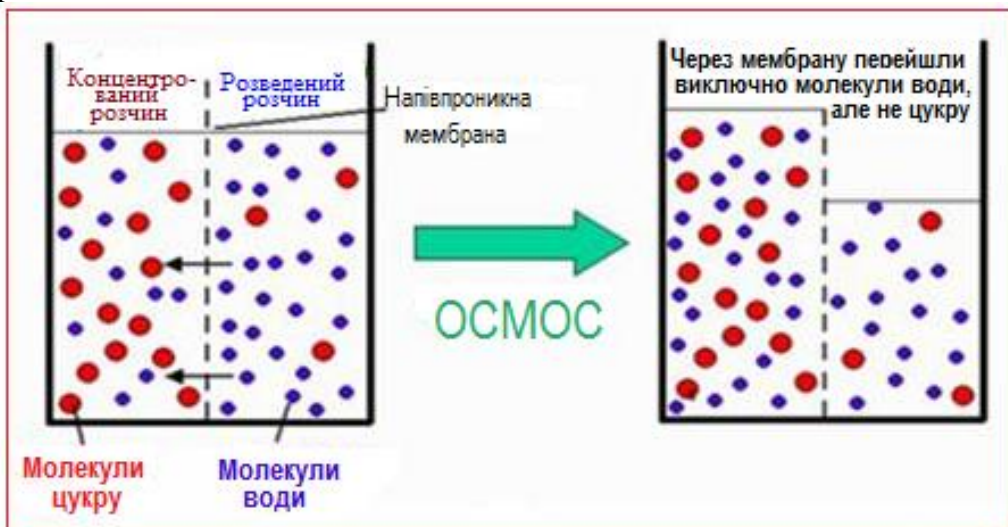


Рисунок 8.23 – Осмос: схема переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану з більш розведеного розчин у більш концентрований

Осмо́тичний тиск вимірюють за допомогою простих приладів – осмометрів, в яких внаслідок переходу молекул розчинника з розведеного розчину в концентрований збільшується висота стовпа h , а отже, і гідростатичний тиск (рис. 8.24).

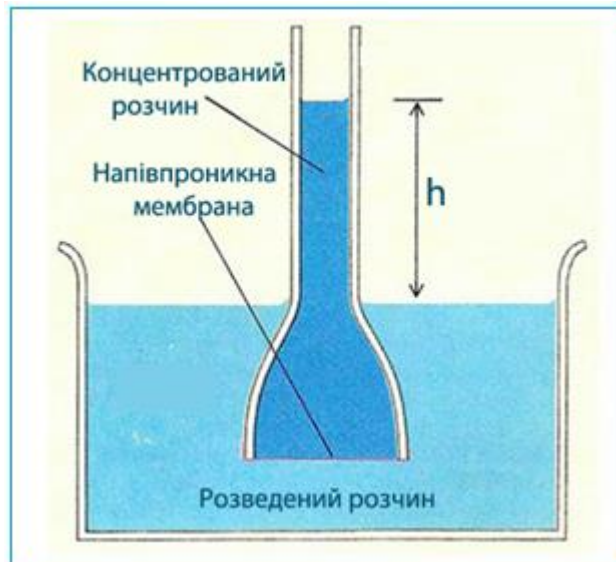


Рисунок 8.24 – Осмометр – прилад для визначення осмотичного тиску

Кількісно осмос характеризується величиною *осмотичного тиску*.

Осмотичний тиск – це такий тиск, що дорівнює силі, яка припадає на одиницю площини поверхні і примушує молекули розчинника проходити через напівпроникну мембрану.

Інакше кажучи, осмотичний тиск дорівнює тиску стовпа розчину висотою h . Він характеризує надлишковий гідростатичний тиск на розчин, відділений від чистого розчинника напівпроникною мембраною, при якому припиняється дифузія молекул розчинника в більш концентрований розчин. Цей тиск прагне зрівняти концентрації обох розчинів внаслідок зустрічної дифузії молекул розчиненої речовини і розчинника.

Осмос – процес динамічний, оскільки проникнення молекул розчинника через мембрану відбувається в обох напрямках. Динамічна рівновага встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск π урівноважується зовнішнім тиском P ; при цьому осмос припиняється.

Для обчислення осмотичного тиску використовують **закон Вант-Гоффа**:
Осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала б у газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Вант-Гофф припустив, що для осмотичного тиску можна застосувати універсальне рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона:

$$\pi V = \nu RT \quad \text{або} \quad \pi = \frac{\nu}{V} RT$$

звідки

$$\pi = C_M \cdot RT, \quad (8.21)$$

де π – осмотичний тиск $\{[\text{Па}] = [\text{Дж}]/[\text{м}^3]\}$, C_M – молярна концентрація розчину ($C_M = \nu/V = m/M \cdot V$). За відомим значенням осмотичного тиску легко обчислити молярну масу речовини:

$$M = \frac{m RT}{\pi V} \quad (8.22)$$

Осмотичний тиск виникає відповідно до принципу Ле Шательє, оскільки система намагається вирівняти концентрації розчинів в обох середовищах, розділених напівпроникною мембраною. *Осмотичний тиск визначається надлишковим зовнішнім тиском, який слід прикласти з боку більш концентрованого розчину, щоб припинити перехід розчинника, тобто створити умови динамічної рівноваги.* Якщо перебільшити

надлишковий зовнішній тиск над осмотичним, то починається зворотний процес – перехід розчинника з більш концентрованого розчину в менш концентрований (або в чистий розчинник).

Якщо до більш концентрованого розчину докласти зовнішній тиск, вищий за осмотичний, тобто $P_{\text{зовн}} > \pi$, то швидкість переходу молекул розчинника із концентрованого розчину почне переважати і розчинник буде переходити у розведений розчин (або в чистий розчинник). Цей процес називається **зворотний осмос** (рис. 8.25), він використовується для очищення природних і стічних вод, для одержання питної води з морської води.

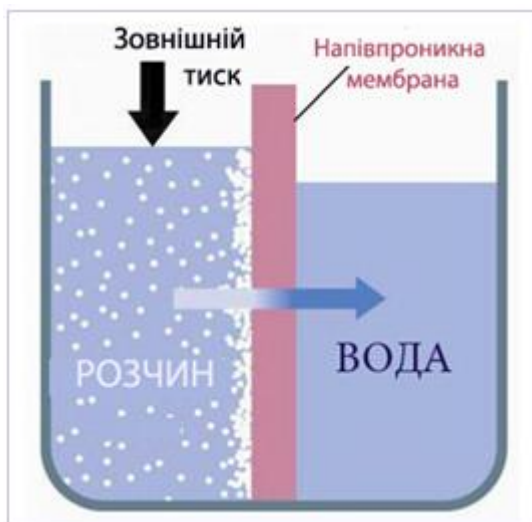


Рисунок 11.8 – Зворотний осмос

Осмос відіграє важливу роль у життєдіяльності тварин і рослин, оскільки кліткова плазматична мембрана є напівпроникною. Осмос зумовлює піднімання води по стеблині рослин, зріст клітин та багато інших явищ, забезпечуючи надходження води у біологічні структури. Осмотичний тиск буває досить значним. Так, під дією осмотичного тиску рослинний сік дерева секвої доставляється на висоту аж до 100 м. Не меншу роль відіграє осмотичний тиск і в клітинах живих організмів, які містять розчини солей та інших речовин (цукру, сечовини тощо). Наприклад, середній осмотичний тиск крові при 36°C дорівнює 780 кПа.

Осмотичний тиск рідини, що контактує з клітиною, може різним чином співвідноситися з внутрішньоклітинним тиском. Якщо осмотичний тиск вищий, ніж внутрішньоклітинний, то він називається *гіпертонічним* (рис. 8.26 а). Клітини, занурені у такий розчин, починають втрачати воду, протоплазма клітки стискається і відшаровується від оболонки – це явище так званого *плазмолізу*. Розчин навколо клітини, що має менший тиск, ніж внутрішньоклітинний, називається *гіпотонічним* (рис. 8.26 в). Вода завдяки осмотичному тиску поступає у клітину, протопласт при цьому збільшується в об'ємі і натискає на жорстку клітинну стінку – це явище *тургора*. Розчини з однаковим осмотичним тиском всередині клітини та ззовні називаються *ізотонічними* (рис. 8.26 б), вони не впливають на водний режим клітини. У тих випадках, коли мембрана проникна не тільки для молекул розчинника, а і для деяких розчинених речовин, перенос їх з розчину в розчинник називається **діаліз**. Він застосовується як метод очищення полімерів і колоїдних систем від низькомолекулярних домішок.

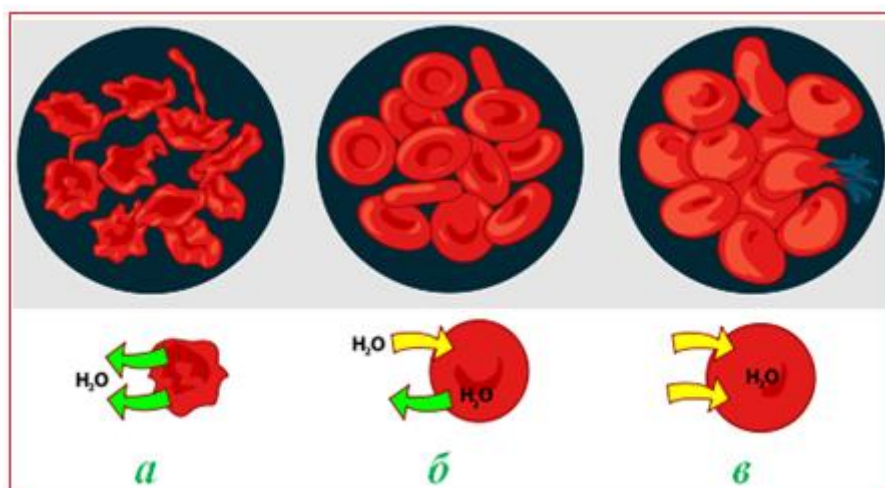


Рисунок 8.26 – Роль осмосу при взаємодії червоних кров'яних тілець з зовнішньо клітинними розчинами: а) в гіпертонічному розчині відбувається дифузія води з клітини, що зумовлює її стискання (плазмоліз); б) ізотонічний розчин врівноважує осмотичний тиск, створений клітинною рідиною; в) у гіпотонічному розчині за рахунок осмотичного тиску вода проходить всередину клітини і забезпечує тургор, але здатна привести і до розриву кліткової стінки

8.7 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 8.1. Розрахувати масову частку кристалізаційної води в мідному купоросі.

Розв'язок. Мідний купорос – це кристалогідрат складу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Молярні маси кристалогідрату і солі відповідно складають:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль}, \quad M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}.$$

Масова частка ω – це відношення маси складової частини речовини до всієї маси. Для випадку, що розглядається, масову частку кристалізаційної води розрахуємо за формулою:

$$\omega = \frac{5 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{5 \cdot 18}{250} = 0,36 \quad (\text{або } 36\%)$$

Отже, масова частка кристалізаційної води в кристалогідраті мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

$$\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{крист}} = 36\%.$$

Приклад 8.2. Протягом тривалого часу при температурі вище 100°C нагрівали наважку глауберової солі масою 16,1 г. Встановлено, що в результаті виділилося 9,0 г води, а сухий залишок мав склад Na_2SO_4 . Встановити формулу кристалогідрату.

Розв'язок. Позначимо формулу глауберової солі через $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ і обчислимо масу Na_2SO_4 в кристалогідраті:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) - m(x\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}) = 16,1 - 9,0 = 7,1 \text{ г}.$$

Молярні маси солі Na_2SO_4 і води відповідно складають:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}.$$

Знайдемо кількості речовини солі Na_2SO_4 і кристалізаційної води, яка випарилася з наважки внаслідок тривалого нагрівання:

$$v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m/M = 7,1/142 = 0,05 \text{ моль},$$

$$v(\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}) = m/M = 9,0/18 = 0,5 \text{ моль}.$$

Співвідношення кількості речовин солі Na_2SO_4 і води дорівнюють:

$$v(\text{Na}_2\text{SO}_4) : v(\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}) = 0,05 : 0,5 = 1 : 10.$$

З одержаного співвідношення випливає, що формула глауберової солі може бути такою: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Для перевірки складу обчислимо масові частки кристалізаційної води у кристалогідраті складу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та у вихідній наважці:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}) = \frac{10 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{10 \cdot 18}{322} = 0,56 \quad (\text{або } 56\%),$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}})}{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{9}{16,1} = 0,56 \quad (\text{або } 56\%).$$

Оскільки масові частки кристалізаційної води у кристалогідраті $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і у досліджуваній наважці збігаються, то можна стверджувати, що насправді кристалогідрат глауберової солі відповідає формулі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 8.3. Розрахувати маси солі і води, що потрібні для приготування 70 г розчину, в якому $\omega(\text{NaCl}) = 0,10$.

Розв'язок. Перетворимо вихідну формулу ($\omega = m_{\text{реч}} / m_{\text{розч}}$) і обчислимо масу речовини у розчині:

$$m_{\text{реч}} = \omega \cdot m_{\text{розч}},$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,10 \cdot 70 = 7\text{г}.$$

Тоді маса води буде дорівнювати:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{розч}} - m_{\text{реч}} = 70 - 7 = 63\text{г}.$$

Приклад 8.4. У 100 г води розчинили 20 г солі. Визначити масову частку одержаного розчину.

Розв'язок. Спочатку знайдемо загальну масу розчину, яка складається з мас солі та води:

$$m_{\text{р-ну}} = m_{\text{солі}} + m_{\text{води}} = 20\text{ г} + 100\text{ г} = 120\text{ г}.$$

Масова частка складатиме:

$$\omega = m_{\text{реч.}} \cdot 100\% / m_{\text{р-ну}} = 20\text{ г} \cdot 100\% / 120\text{ г} = 16,66\%.$$

Приклад 8.5. Натрій гідроксид кількістю речовини 1,5 моль розчинили у 140 г води. Визначити масову частку NaOH у розчині.

Розв'язок. Обчислимо масу NaOH з урахуванням співвідношення між кількістю речовини, масою та молярною масою ($v = m / M$):

$$m(\text{NaOH}) = v \cdot M = 1,5\text{ моль} \cdot 40\text{ г/моль} = 60\text{ г}.$$

Маса усього розчину складається з маси NaOH і маси води:

$$m_{\text{(р-ну)}} = 140\text{ г} + 60\text{ г} = 200\text{ г}.$$

Знайдемо масову частку натрій гідроксиду в розчині:

$$\omega = m_{\text{реч.}} \cdot 100\% / m_{\text{р-ну}} = 60\text{ г} \cdot 100\% / 200\text{ г} = 30\%.$$

Приклад 8.6. Чому дорівнює молярна концентрація розчину сульфатної кислоти з масовою часткою речовини 98 % і густиною розчину 1,84 г/мл?

Розв'язок: Розрахуємо масу 1 л (або 1000 мл) розчину:

$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,84\text{ г/мл} \cdot 1000\text{ мл} = 1840\text{ г}.$$

Перетворимо вихідну формулу

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\%.$$

і знайдемо масу розчиненої речовини

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega \cdot m_{\text{розч}} / 100\% = 98\% \cdot 1840\text{ г} / 100\% = 1803,2\text{ г}.$$

Тоді згідно з формулою (10.3) молярна концентрація становить:

$$C_M = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = 1803,2\text{ г} / 98\text{ г/моль} \cdot 1\text{ л} = 18,4\text{ моль/л}.$$

Приклад 8.7. У трьох склянках міститься по 100 мл 0,1 М розчину Na_2SO_4 з густиною 1,012 г/мл. До однієї з них додали 60 мл води, до іншої – 10 г сухого Na_2SO_4 , а з третьої випарили 20 г води. Як змінилася масова частка у кожному випадку?

Розв'язок. Для визначення масової частки вихідного розчину $\omega_{\text{вих}}$ спочатку необхідно обчислити масу розчину:

$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,012 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 101,2 \text{ г.}$$

Для знаходження маси вихідної речовини Na_2SO_4 перетворимо формулу (8.3), вважаючи, що об'єм складає $V = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$, а молярну масу солі – $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$:

$$m_{\text{вих. реч}} = C_M \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 1,42 \text{ г.}$$

Тоді масова частка вихідного розчину:

$$\omega_{\text{вих}} = m_{\text{вих.реч}} / m_{\text{розч}} = 1,42 \text{ г} / 101,2 \text{ г} = 0,014 \quad (\text{або } 1,4 \%).$$

Введемо певні позначення: всі величини, що стосуються розчину в першій склянці, будемо відмічати індексом 1, у другій склянці – індексом 2, а в третій – відповідно індексом 3 (наприклад: ω_1 , $m_{\text{реч1}}$, $m_{\text{розч1}}$).

Визначимо, як змінилася масова частка у першій склянці після додавання води, внаслідок чого маса одержаного розчину збільшилися на масу води, яка дорівнює:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1 \text{ г/мл} \cdot 60 \text{ мл} = 60 \text{ г,}$$

тобто маса першого розчину:

$$m_{\text{розч1}} = m_{\text{розч}} + m(\text{H}_2\text{O}) = 101,2 \text{ г} + 60 \text{ г} = 161,2 \text{ г,}$$

а маса речовини Na_2SO_4 не змінилася, тому масова частка ω_1 у ньому:

$$\omega_1 = m_{\text{вих.реч}} / m_{\text{розч1}} = 1,42 \text{ г} / 161,2 \text{ г} = 0,0088 \quad (\text{або } 0,88\%).$$

Тепер легко встановити, у скільки разів зменшилася масова частка у першій склянці:

$$\omega_{\text{вих}} / \omega_1 = 0,014 / 0,0088 = 1,6 \text{ рази.}$$

У другій склянці після додавання 10 г сухої речовини Na_2SO_4 маса розчину складає:

$$m_{\text{розч2}} = m_{\text{розч1}} + m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 101,2 \text{ г} + 10 \text{ г} = 111,2 \text{ г,}$$

а маса речовини в ньому:

$$m_{\text{реч2}} = m_{\text{вих. реч}} + m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,42 \text{ г} + 10 \text{ г} = 11,42 \text{ г.}$$

Масова частка у другому розчині:

$$\omega_2 = m_{\text{реч2}} / m_{\text{розч2}} = 11,42 \text{ г} / 111,2 \text{ г} = 0,1027 \quad (\text{або } 10,27 \%).$$

Масова частка у другому розчині зростає у

$$\omega_2 / \omega_{\text{вих}} = 0,1027 / 0,014 = 7,3 \text{ рази.}$$

Маса розчину у третій склянці після випаровування 20 г води дорівнює:

$$m_{\text{розч3}} = m_{\text{розч1}} - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{пар}} = 101,2 \text{ г} - 20 \text{ г} = 81,2 \text{ г.}$$

Беручи до уваги, що маса речовини не змінилася, обчислимо масову частку у третьому розчині:

$$\omega_3 = m_{\text{вих.реч}} / m_{\text{розч3}} = 1,42 \text{ г} / 81,2 \text{ г} = 0,0175 \quad (\text{або } 1,75 \%).$$

Отже, у третьому розчині масова частка теж зростає у

$$\omega_3 / \omega_{\text{вих}} = 0,0175 / 0,014 = 1,2 \text{ рази.}$$

Приклад 8.9. Внаслідок змішування 20 % розчину ($\rho_1 = 1,12 \text{ г/мл}$) нітратної кислоти з 30 % розчином ($\rho_2 = 1,20 \text{ г/мл}$) цієї ж кислоти одержали 200 мл 24 % розчину HNO_3 , густина якого $\rho_3 = 1,15 \text{ г/мл}$. Розрахувати такі параметри: **а)** об'єми вихідних розчинів V_1 і V_2 ; **б)** молярну концентрацію C_M одержаного розчину.

Розв'язок. Всі величини, що стосуються першого і другого розчинів нітратної кислоти вже позначені індексами 1 і 2 відповідно, а характеристики третього розчину, одержаного при змішуванні двох початкових, будемо позначати індексом 3.

а) Знайдемо масу одержаного розчину $m_{\text{р-нуз}}$ і масу речовини HNO_3 ($m_{\text{реч3}}$) в ньому:

$$m_{\text{розч3}} = \rho_3 \cdot V_{\text{розч.3}} = 1,15 \text{ г/мл} \cdot 200 \text{ мл} = 230 \text{ г;}$$

$$m_{\text{реч.3}} = \omega_3 \cdot m_{\text{розч.3}} = 0,24 \cdot 230 = 55,2 \text{ г.}$$

Для подальших розрахунків позначимо: $V_{p-ny1} = x$ і $V_{p-ny2} = y$. Тоді маси вихідних розчинів складатимуть:

$$m_{розч.1} = \rho_1 \cdot V_1 = 1,12x,$$

$$m_{розч.2} = \rho_2 \cdot V_2 = 1,20y.$$

Маси речовини HNO_3 в цих розчинах дорівнюватимуть:

$$m_{реч.1} = \omega_1 \cdot m_{розч.1} = 0,20 \cdot 1,12x = 0,224x,$$

$$m_{реч.2} = \omega_2 \cdot m_{розч.2} = 0,30 \cdot 1,20y = 0,360y.$$

Приймаючи до уваги, що маса речовини HNO_3 у третьому кінцевому розчині складається з мас HNO_3 вихідних розчинів

$$m_{реч.3} = m_{реч.1} + m_{реч.2} = 0,224x + 0,360y = 55,2,$$

а маса самого одержаного розчину – із мас вихідних розчинів

$$m_{розч.3} = m_{розч.1} + m_{розч.2} = 1,12x + 1,20y = 230,$$

маємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} 0,224x + 0,360y = 55,2 \\ 1,12x + 1,20y = 230 \end{cases}$$

Розв'язуючи систему, одержуємо невідомі величини: $x = 123$, $y = 77$.

Тобто шукані об'єми розчинів:

$$V_{розч.1} = 123 \text{ мл};$$

$$V_{розч.2} = 77 \text{ мл}.$$

б) Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (виміряного у літрах: $V_{розч.3} = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$):

$$C_{M3} = \frac{V_{реч.3}}{V_{розч.3}} = \frac{m_{реч.3}}{M(HNO_3) \cdot V_{розч.3}} = \frac{55,2 \text{ г}}{63 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 4,38 \text{ моль/л}.$$

Молярна концентрація третього розчину HNO_3 , одержаного при змішуванні двох початкових, дорівнює: $C_M = 4,38M$.

Приклад 8.9. Наважку $K_2Cr_2O_7$ масою 4,41 г розчинили у 200 г води і одержали розчин з густиною 1,015 г/мл. Визначити такі концентрації в одержаному розчині: а) масову частку, б) молярну, в) нормальну, г) моляльну, д) мольну частку, е) титр.

Розв'язок. Маса розчину складається із суми мас розчиненої речовини $K_2Cr_2O_7$ ($m_{реч}$) і розчинника:

$$m_{розч} = m_{реч} + m(H_2O) = 4,41 + 200 = 204,41 \text{ г}.$$

а) Масову частку обчислимо за формулою $\omega = m_{реч} / m_{розч}$:

$$\omega(K_2Cr_2O_7) = m_{реч} / m_{розч} = 4,41 \text{ г} / 204,41 \text{ г} = 0,022 \text{ (або 2,2\%)}$$

б) Для обчислення молярної концентрації попередньо необхідно розрахувати об'єм розчину $V_{розч}$ і кількість розчиненої речовини $v_{реч}$.

Об'єм визначається відношенням маси розчину до його густини, :

$$V_{розч} = m_{розч} / \rho_{розч} = 204,41 \text{ г} / 1,015 \text{ г/мл} = 201,4 \text{ мл} = 0,2014 \text{ л}.$$

Молярна маса речовини $K_2Cr_2O_7$ і кількість розчиненої речовини $v_{реч}$ складають:

$$M(K_2Cr_2O_7) = 294 \text{ г/моль},$$

$$v_{реч}(K_2Cr_2O_7) = m_{реч} / M = 4,41 \text{ г} / 294 \text{ г/моль} = 0,015 \text{ моль}.$$

Молярна концентрація відповідно до формули ($C_M = v / V$) дорівнюватиме:

$$C_M(K_2Cr_2O_7) = v / V = 0,015 \text{ моль} / 0,2014 \text{ л} = 0,074 \text{ моль/л},$$

в) Знаходимо молярну масу еквівалента речовини $K_2Cr_2O_7$ і кількість еквівалентів $n_{екв}$:

$$m_{екв}(K_2Cr_2O_7) = M(K_2Cr_2O_7) / \nu \cdot z = 294 / 1 \cdot 2 = 147 \text{ г/моль-екв},$$

$$n_{екв.реч} = m_{реч} / m_{екв} = 4,41 \text{ г} / 147 \text{ г/моль-екв} = 0,03 \text{ моль-екв}.$$

Тоді нормальність розчину:

$$C_N = n_{екв} / V = 0,03 \text{ моль-екв} / 0,2014 \text{ л} = 0,148 \text{ моль-екв/л}.$$

г) Моляльна концентрація розчину обчислюється за формулою (8.7):

$$C_m = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015 \text{ моль} \cdot 1000}{200 \text{ г}} = 0,075 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$$

д) Для обчислення мольної частки χ (або N) за формулою (8.8) спочатку необхідно розрахувати кількість речовини розчинника:

$$v(\text{H}_2\text{O}) = m / M = 200 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 11,111 \text{ моль},$$

Мольна частка:

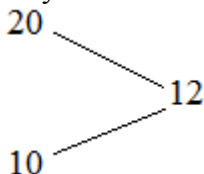
$$\chi = N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + v(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015 \text{ моль}}{0,015 \text{ моль} + 11,111 \text{ моль}} = 0,0014$$

е) Титр, який показує, скільки грамів розчиненої речовини припадає на 1 мл розчину, визначимо за формулою (5.9) $T = m_{\text{реч.}} / V_{\text{розч.}}$:

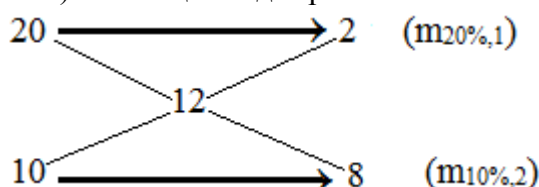
$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4,41 \text{ г} / 201,4 \text{ мл} = 0,0219 \text{ г/мл}.$$

Приклад 8.10. Визначити, маси кожного розчину з масовими концентраціями NaCl 10 % і 20 %, які необхідно взяти для приготування 300 г з масовою часткою 12 %.

Розв'язок. Задачі такого типу простіше розв'язувати за так званим «правилом хреста». Для цього складають діаграму, у верхній частині якої записують масову частку більш концентрованого розчину, у нижній – більш розведеного, а усередині – задану масову частку того розчину, що потрібно приготувати:



На наступному етапі від значення масової частки (ω_1) більш концентрованого розчину (у нашому прикладі 20%) віднімають масову частку (ω_3) того розчину, що треба приготувати (тобто 12%), і отриману величину ($\omega_1 - \omega_3 = 20 - 12 = 8$) розміщують у нижній частині діаграми по діагоналі. У верхній частині (по діагоналі) записують різницю між значеннями масових часток розчину, що необхідно приготувати, та більш розведеного розчину ($\omega_3 - \omega_2 = 12 - 10 = 2$). Після цього діаграма матиме вигляд:



З одержаної діаграми випливає, що для приготування зазначеного розчину слід взяти дві частини 20%-ного розчину, які на діаграмі позначені $m_{20\%,1}$, та вісім частин 10%-ного розчину (позначені $m_{10\%,2}$). Остаточний розрахунок виконують за формулами:

$$m_{\text{розч.1}(20\%)} = \frac{m_{20\%,1} \cdot m_{\text{розч.3}}}{m_{20\%,1} + m_{10\%,2}} = \frac{2 \cdot 300}{2 + 8} = 60 \text{ г},$$

$$m_{\text{розч.2}(10\%)} = \frac{m_{10\%,2} \cdot m_{\text{розч.3}}}{m_{20\%,1} + m_{10\%,2}} = \frac{8 \cdot 300}{2 + 8} = 240 \text{ г}.$$

Приклад 8.11. Коефіцієнт розчинності CuSO_4 при 25°C дорівнює $\gamma_{\text{CuSO}_4}^{25} = 25$. Скільки грамів солі міститься у 200г насиченого розчину?

Розв'язок. Маса насиченого розчину складається з маси солі і маси води. Коефіцієнт розчинності CuSO_4 показує, що 25г солі розчиняється у 100г води, тобто в такому випадку усього насиченого розчину утворюється 125г. А далі складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 125 \text{ г} \text{ розчину містить } 25 \text{ г } \text{CuSO}_4, \\ 200 \text{ г} \text{ —————} > x = m(\text{CuSO}_4). \end{array}$$

Звідки маса CuSO_4 у 200г насиченого розчину:

$$x = m(\text{CuSO}_4) = 200 \cdot 25 / 125 = 40 \text{ г.}$$

Приклад 8.12. При температурі 80°C у 500 г води можна максимально розчинити 325 г сухої солі NH_4Cl . Визначити коефіцієнт розчинності амоній хлориду $\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{80}$.

Розв'язок. Складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{у } 500 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ розчиняється } 325 \text{ г } \text{NH}_4\text{Cl}, \\ \text{у } 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ —————} \rightarrow x = \gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{80}. \end{array}$$

Звідки знайдемо коефіцієнт розчинності:

$$x = \gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{80} = 100 \cdot 325 / 500 = 65 \text{ г.}$$

Приклад 8.13. Коефіцієнти розчинності калій нітрату при 80°C і 0°C дорівнюють відповідно $\gamma_{\text{KNO}_3}^{80} = 110 \text{ г}$ і $\gamma_{\text{KNO}_3}^0 = 12 \text{ г}$. Скільки грамів KNO_3 випаде в осад, якщо 610 г насиченого розчину охолодити від 80°C до 0°C ?

Розв'язок. Розрахуємо, скільки води міститься у 610 г насиченого при 80°C розчині, беручи до уваги, що згідно з величиною коефіцієнта розчинності 110 г KNO_3 розчиняються у 100 г води – тобто при 80°C усього насиченого розчину буде $(110 + 100 = 210 \text{ г})$. Складемо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 210 \text{ г розчину містить } 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \\ 610 \text{ г —————} \rightarrow x = m_{\text{H}_2\text{O}}^{80}. \end{array}$$

Звідки маса H_2O у 610 г насиченого розчину:

$$x = m_{\text{H}_2\text{O}}^{80} = 610 \cdot 100 / 210 = 290,5 \text{ г.}$$

Тоді маса солі в цьому розчині при 80°C :

$$m_{\text{KNO}_3}^{80} = 610 - 290,5 = 319,5 \text{ г.}$$

Після охолодження насиченого розчину до 0°C маса води не змінюється, але, оскільки коефіцієнт розчинності зменшується до 13 г $\text{KNO}_3 / 100\text{г } \text{H}_2\text{O}$, то та ж сама маса води (290,5 г) зможе розчинити вже меншу кількість солі, яку обчислимо за пропорцією:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ розчиняє } 13 \text{ г } \text{KNO}_3 \\ 290,5 \text{ г —————} \rightarrow x = m_{\text{KNO}_3}^0, \end{array}$$

звідки

$$x = m_{\text{KNO}_3}^0 = 290,5 \cdot 13 / 100 = 37,8 \text{ г.}$$

Отже, маса KNO_3 , що випаде в осад при охолодженні 610 г насиченого розчину від 80°C до 0°C буде дорівнювати:

$$m_{\text{осад}} = m_{\text{KNO}_3}^{80} - m_{\text{KNO}_3}^0 = 319,5 - 37,8 = 281,7 \text{ г.}$$

Приклад 8.14. Скільки грамів NaCl випадає в осад із 500г насиченого при 80°C розчину після його охолодження до 0°C , якщо коефіцієнти розчинності становлять: $\gamma_{\text{NaCl}}^{80} = 38$, $\gamma_{\text{NaCl}}^0 = 35,8$?

Розв'язок. Цей приклад подібний до попереднього, але для його розв'язку скористаємося дещо іншим підходом. Різниця між коефіцієнтами розчинності при вказаних температурах дорівнює:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{NaCl}}^{80} - \gamma_{\text{NaCl}}^0 = 38 - 35,8 = 2,2 \text{ г.}$$

Такою виявилася би маса осаду, якщо маса розчинника (води) складала 100 г, тобто маса насиченого при 80°C розчину дорівнювала би: $38 + 100 = 138$ г. Далі знов скористаємося методом пропорцій:

з 138 г насиченого розчину випадає 2,2 г осаду,
а з 500 г \longrightarrow $X = m_{\text{осаду}}$.

$$x = m_{\text{осаду}} = 500 \cdot 2,2 / 138 = 7,97 \text{ г.}$$

Приклад 8.15. Визначити тиск насиченої пари розчинника над розчином, одержаним при розчиненні 12 г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у 180 г води, при 100°C .

Розв'язок. Молярні маси речовин у розчині:

$$M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль.}$$

Кількість речовини карбаміду і води:

$$v(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = m / M = 12 / 60 = 0,2 \text{ моль;}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = m / M = 180 / 18 = 10 \text{ моль.}$$

Згідно з першим тонометричним законом Рауля (8.12) зниження тиску ($P_1^0 - P_1$) насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини:

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 \chi_2,$$

а мольна частка розчиненої речовини визначається з формули

$$\chi_2 = v_1 / (v_1 + v_2),$$

звідки маємо вираз для обчислення тиску насиченої пари

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 \chi_2 = P_1^0 \left(1 - \frac{v_1}{v_1 + v_2} \right)$$

Підставимо в одержаний вираз відповідні дані:

$$P_1 = 101,325 \left(1 - \frac{0,2}{10 + 0,2} \right) = 99,338 \text{ кПа}$$

Приклад 8.16. Обчислити молярну масу неелектроліту, розчиненому в етиловому спирті, якщо масова частка дорівнює $\omega_{\text{неел}} = 8\%$, тиск насиченої пари розчинника над розчином при 20°C становить 7,02 кПа, а тиск насиченої пари над чистим розчинником при тій самій температурі – 7,22 кПа.

Розв'язок. Згідно з першим законом Рауля зниження тиску насиченої пари розчинника (етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) над розчином пропорційне мольній частці χ нелеткої розчиненої речовини (неелектроліту):

$$\Delta P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = P^0_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = P^0_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

Мольна частка неелектроліту обчислюється за формулою:

$$\chi_{\text{неел}} = \frac{v_{\text{неел}}}{v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + v_{\text{неел}}}$$

Оскільки кількість речовини (v) визначається відношенням маси до молярної маси ($v = m/M$), знайдемо маси речовин з таких міркувань. Вираз $\omega = 8\%$, свідчить, що в кожних 100 г 8%-ного розчину міститься 8 г неелектроліту і $100 - 8 = 92$ г етилового спирту, тобто маси розчиненої речовини і розчинника дорівнюють:

$$m_{\text{неел}} = 8 \text{ г, } m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 92 \text{ г.}$$

Молярна маса етилового спирту $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46$ г/моль, а молярну масу неелектроліту позначимо $M_{\text{неел}}$. Тоді мольна частка неелектроліту складає:

$$\chi_{\text{неел}} = \frac{v_{\text{неел}}}{v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + v_{\text{неел}}} = \frac{8 / M_{\text{неел}}}{92 / 46 + 8 / M_{\text{неел}}}$$

Скористуємось виразом тонометричного закону Рауля (8.12):

$$\frac{P^0_{C_2H_5OH} - P_{C_2H_5OH}}{P^0_{C_2H_5OH}} = \chi_{неел}$$

Підставивши у цей вираз відповідні значення і виконавши простіші розрахунки, одержимо молярну масу неелектроліту:

$$\frac{7,22 - 7,02}{7,22} = \frac{8/M_{неел}}{2 + 8/M_{неел}}$$

$$M_{неел} = 140 \text{ г/моль.}$$

Приклад 8.17. У 0,9 л води розчинено 54 г глюкози $C_6H_{12}O_6$. Розрахувати змінення тиску насиченої пари над розчином, а також температури кипіння і замерзання цього розчину.

Розв'язок. Маса 0,9 л (або 900 мл) води дорівнює 900 г вважаючи, що густина води 1 г/мл. Молярна маса глюкози $M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$.

Для обчислення зниження тиску насиченої пари розчинника (тобто води – у нашому прикладі) над розчином глюкози скористаємось рівнянням (8.13):

$$\Delta P = P^0_{H_2O} - P_{H_2O} = P^0_{H_2O} \frac{V_{C_6H_{12}O_6}}{V_{H_2O} + V_{C_6H_{12}O_6}}$$

Тиск насиченої пари води при температурі кипіння $P^0_{H_2O} = 101325 \text{ Па}$, тоді

$$\Delta P = 101325 \text{ Па} \frac{54\text{г}/180\text{г/моль}}{90\text{г}/18\text{г/моль} + 54\text{г}/180\text{г/моль}} = 101325\text{Па} \frac{0,3 \text{ моль}}{50 \text{ моль} + 0,3 \text{ моль}} = 604\text{Па.}$$

Згідно з другим законом Рауля підвищення температури кипіння ($\Delta T_{кип}$) і зниження температури замерзання ($\Delta T_{зам}$) розчину пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta T_{кип} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{розч-ка}} \quad \Delta T_{зам} = K_K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{розч-ка}}$$

Ебуліоскопічна і криоскопічна константи для води (табл. 11.1 і 11.2):

$$K_E = 0,52^\circ, \quad K_K = 1,86^\circ.$$

Тоді підвищення температури кипіння ($\Delta T_{кип}$) і зниження температури замерзання ($\Delta T_{зам}$) розчину глюкози ($C_6H_{12}O_6$) у воді (H_2O) дорівнюють:

$$\Delta T_{кип} = K_E \frac{m_{C_6H_{12}O_6} \cdot 1000}{V_{C_6H_{12}O_6} \cdot m_{H_2O}} = 0,52 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,17^\circ$$

$$\Delta T_{зам} = 1,86 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,62^\circ$$

За умов атмосферного тиску температури кипіння і замерзання води відповідно становлять

$$T_{кип} = 373,15\text{К} (100^\circ\text{C}) \quad \text{і} \quad T_{зам} = 273,15\text{К} (0^\circ\text{C}),$$

тому температури кипіння і замерзання розчину глюкози дорівнюватимуть:

$$T_{кип} = T_{H_2O} + \Delta T_{кип} = 373,15 + 0,17 = 373,32\text{К},$$

$$T_{зам} = T_{H_2O} - \Delta T_{зам} = 273,15 - 0,62 = 272,53\text{К}.$$

За шкалою Цельсія це складає:

$$t_{кип} = 100 + 0,17 = 100,17^\circ\text{C},$$

$$t_{зам} = 0 - 0,62 = -0,62^\circ\text{C}.$$

Приклад 8.18. Яку масу гліцерину $C_3H_8O_3$ необхідно розчинити у 100 г води, щоб одержаний розчин закипів при 101°C ?

Розв'язок. Молярна маса гліцерину і підвищення температури кипіння розчину дорівнюють:

$$M(C_3H_8O_3) = 92\text{г/моль};$$

$$\Delta T_{кип} = T_{кип. розчину} - T_{кип. H_2O} = 101 - 100 = 1^\circ.$$

З іншого боку, відповідно до другого закону Рауля підвищення температури кипіння розчину визначається за формулою

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}$$

Звідси обчислюємо масу гліцерину $m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$, яку необхідно розчинити у 100 г води для підвищення температури кипіння на один градус:

$$m = \frac{\Delta T_{\text{кип}} \cdot M \cdot m_{\text{розч-ка}}}{K_E \cdot 1000} = \frac{1 \cdot 92 \cdot 100}{0,52 \cdot 1000} = 17,7 \text{ г}$$

Приклад 8.19. Визначити молекулярну масу аніліну, якщо його розчин з концентрацією 1% і густиною 1 г/мл при 0°C має осмотичний тиск 244 кПа.

Розв'язок. Нехай маса розчину дорівнює $m_{\text{р-ну}} = 100$ г. Оскільки густина розчину 1г/мл, то його об'єм складає:

$$V_{\text{р-ну}} = m_{\text{р-ну}} / \rho_{\text{р-ну}} = 100 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л.}$$

За формулою (8.22), яка пов'язує молярну масу неелектроліту з осмотичним тиском π , розрахуємо молярну масу аніліну

$$M = \frac{m R T}{\pi \cdot V} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 273}{244 \cdot 0,1} = 93 \text{ г/моль}$$

Відносна молекулярна маса *чисельно* співпадає з молярною масою, тому

$$M_r(\text{аніліну}) = 93 \text{ а.о.м.}$$

Приклад 8.20. Визначити осмотичний тиск при 7°C для розчину, у 200 мл якого міститься 11,4 г цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Розв'язок. Молярна маса цукру $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342$ г/моль, об'єм розчину 200 мл = 0,2 л. Молярна концентрація цукрового розчину:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{11,4}{342 \cdot 0,2} = 0,17 \text{ моль/л}$$

Після переведення температури до шкали Кельвіна ($T = 7 + 273 = 280\text{K}$) знайдемо за законом Вант-Гоффа (рівняння 8.21) осмотичний тиск, що чинить розчин цукру з концентрацією 0,017 моль/л при 7°C

$$\pi = C_M R T = 0,17 \cdot 8,314 \cdot 280 = 395,8 \text{ кПа.}$$

8.8 ВИСНОВКИ

Дисперсні системи, в яких подрібнені частинки однієї речовини рівномірно розподілені по об'єму іншої, можуть бути класифіковані за такими ознаками: за розмірами частинок, за співвідношенням агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища, за особливостями взаємодії між частинками дисперсної фази і рідкого дисперсійного середовища тощо.

Якщо частинки подрібнені до молекулярного стану, то утворюються істинні розчини, які можуть бути газоподібними, рідкими чи твердими і характеризуються власними ознаками. Утворення розчинів – багатостадійний складний фізико-хімічний процес, який описується за допомогою термодинамічних функцій.

Кожний реальний розчин характеризується набором певних параметрів, серед них важливішими є кількісні характеристики, у тому числі концентрація, яку виражають декількома способами: масовою та мольною частками, молярністю, нормальністю, моляльністью, титром.

За розчинністю у воді усі речовини поділяються на три групи: добре розчинні, малорозчинні та нерозчинні. Кількісною характеристикою розчинності вважаються *коефіцієнт розчинності* γ і власно *розчинність* s . За відносною кількістю розчиненої

речовини розчини поділяються на ненасичені, насичені та пересичені. Пересичення розчини використовують для очищення та перекристалізації речовин.

Розчинність газів у рідинах залежить від природи газу і розчинника, тиску, температури. При підвищенні температури розчинність газів зменшується. Залежність розчинності від тиску виражає закон Генрі. При змішуванні двох рідин може спостерігатися декілька випадків: рідини розчиняються одна в одній у будь-яких масових чи об'ємних співвідношеннях; рідини, здатні до обмеженої взаємної розчинності за певної температури; рідини практично не розчиняються одна в одній. Для цього випадку відоме цікаве явище: різні розчинності третього компоненту одночасно в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою. Це явище підкоряється закону розподілу Нернста-Шилова. Розчинність різних твердих речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватися у широких межах. При підвищенні температури здебільшого розчинність твердих тіл зростає, проте для деяких сполук вона може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти.

Розчини мають певні загальні властивості, які називаються колігативними і які залежать тільки від концентрації розчиненої речовини, температури та природи розчинника. З них найважливішими є такі: зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника, а також осмотичний тиск. Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися тільки в ідеальних розчинах, до яких за своїми властивостями наближаються лише дуже розведені розчини неелектролітів.

Перший (тонометричний) закон Рауля встановлює, що зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці нелеткої розчиненої речовини. Другий закон Рауля визначає, що підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини. Залежність, пов'язана з осмосом (тобто з самочинним переходом молекул розчинника через напівпроникну мембрану з більш концентровано розчину у більш розведений), підлягає закону Вант-Гоффа: Осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала б у газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

8.9 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРВІРКИ

- 1 Охарактеризуйте поняття: дисперсні системи. З яких компонентів вони складаються?
- 2 Що називається дисперсною фазою і дисперсійним середовищем? За якими методами можна розділити дисперсні системи?
- 3 Наведіть приклади дисперсних систем. Що таке суспензія, емульсія? Додавання яких речовин запобігає розшаруванню емульсії?
- 4 Охарактеризуйте аерозольні дисперсні системи: дими, тумани, пил, смог.
- 5 На які групи поділяються дисперсні системи залежно від розмірів частинок дисперсної фази?
- 6 На які групи поділяються дисперсні системи згідно з класифікацією за співвідношенням агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища?
- 7 Що називається розчином? Який компонент розчину вважається розчинником?
- 8 В яких властивостях виявляються спільні риси та відмінності розчинів і механічних сумішей, розчинів і хімічних сполук?
- 9 На які групи поділяються розчини за агрегатним станом? Які особливості притаманні кожній групі?

- 10 Які основні процеси протікають при утворенні розчинів? Які значення і чому може набувати тепловий ефект процесу розчинення?
- 11 У чому полягає різниця між поняттями «сольватація» і «гідратація»? Яким є фізичні ознаки процесів сольватації і гідратації?
- 12 Як залежить ентальпія сольватації (гідратації) від розмірів іонів?
- 13 Що називається сольватами і гідратами? Чим підтверджується існування сольватів (гідратів) у розчинах? Що називається кристалосольватами і кристалогідратами? Наведіть приклади.
- 14 З яких складових частин складається тепловий ефект процесу розчинення? Яких значень і чому він може набувати? Як найчастіше змінюються термодинамічні функції (ΔH , ΔS , ΔG) при розчиненні кристалічних сполук, рідин і газоподібних речовин?
- 15 Охарактеризуйте способи вираження концентрації розчинів: масова і мольна частки, молярна, нормальна і моляльна концентрації, титр. В яких одиницях вони вимірюються, який зміст мають?
- 16 Які розчини називаються деци- і сантимольярними, деци- і сантимольярними?
- 17 На які групи поділяються речовини за своєю розчинністю у воді? Наведіть приклади речовин у різних агрегатних станах, що належать до кожної групи.
- 18 Які величини є кількісними характеристиками розчинності? Які розчини називаються насиченими, ненасиченими і пересиченими? Чому пересичені розчини є метастабільними? На основі діаграми розчинності розгляньте можливості переходу ненасиченого розчину в насичений, а потім у пересичений і навпаки.
- 19 Від яких чинників залежить розчинність газів у рідинах? В яких розчинниках – у воді чи в органічних – рідинах краще розчиняються гази? Сформулюйте закон Генрі.
- 20 Які суміші називаються азеотропними? Наведіть приклади.
- 21 Охарактеризуйте окремі випадки, що трапляються при змішуванні двох рідин. Які явища виникають при змішуванні двох рідин з обмеженою взаємною розчинністю? Яка температура називається критичною температурою розчинення?
- 22 Що відбувається при внесенні третього компонента у систему, що складається з двох рідин, які не змішуються? Сформулюйте закон розподілу Нернста-Шилова.
- 23 Як залежить розчинність твердих речовин у рідинах від складу речовини і природи розчинника, температури, інших чинників?
- 24 Які властивості розчинів називаються колігативними? Що таке ідеальний розчин? Як змінюється ентальпія при його утворенні?
- 25 Чим пояснюється зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином? Що називається депресією тиску насиченої пари? Який математичний вигляд має тонометричний закон Рауля?
- 26 Як і чому зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином впливає на змінення температур кипіння і замерзання розчинів? Сформулюйте другий закон Рауля і наведіть його математичний вираз.
- 27 У чому фізичний зміст ебуліоскопічної і криоскопічної сталих? Що називається криоскопією та ебуліоскопією, як практично застосовують ці методи? Яким чином на підставі законів Рауля можна визначити молярну масу неелектроліту?
- 28 Що таке осмос? Сформулюйте закон Вант-Гоффа щодо осмотичного тиску.
- 29 Яке явище називається зворотним осмосом? Як використовують зворотний розчин?
- 30 Яку роль відіграє осмос у життєдіяльності рослин і живих істот?