

## Тема 5 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ

- 1 Загальні уявлення про дисперсні системи
- 2 Істинні розчини. Основні поняття
- 3 Утворення розчинів
- 4 Концентрація розчинів
- 5 Розчинність Розчинність газів Розчинність рідин Розчинність твердих речовин
- 6 Висновки
- 7 Питання для самоперевірки

### 5.1 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. 5.1).

**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.

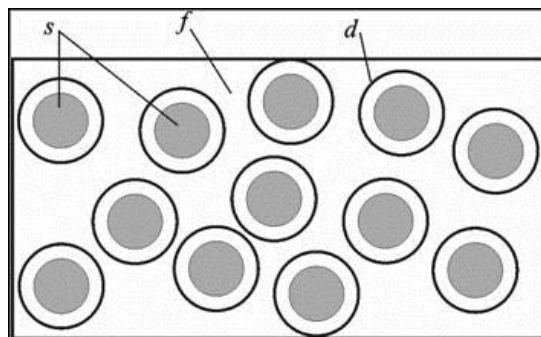


Рисунок 5.1 – Дисперсна система: *s* – частинки дисперсної фази (у вигляді дрібних твердих кристаликів, крапель рідини, бульбашок газу, асоціатів молекул чи іонів),

$d$  – адсорбційний шар,  $f$  – однорідне дисперсійне середовищі

Дисперсну фазу можна відділити від дисперсійного середовища будь-яким фізичним способом: фільтруванням (рис. 5.2), центрифугуванням, сепаруванням, відстоюванням тощо.

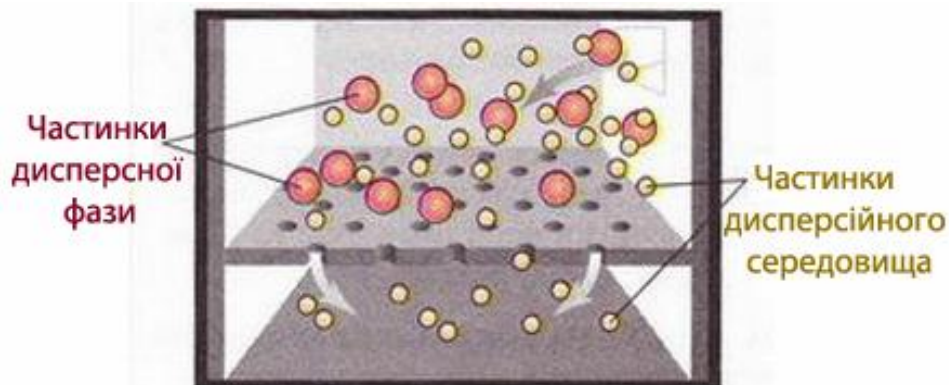


Рисунок 5.2 – Розділення дисперсної системи фільтруванням: досить крупні частинки дисперсної фази не проходять крізь пори паперового фільтру на відміну від дрібніших частинок дисперсійного середовища

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 емульсій належить, приміром, молоко (в ньому дисперсною фазою виступають краплини жиру, а дисперсійним середовищем – вода), маргарин, морозиво, майонез, вершки (рис. 5.3).

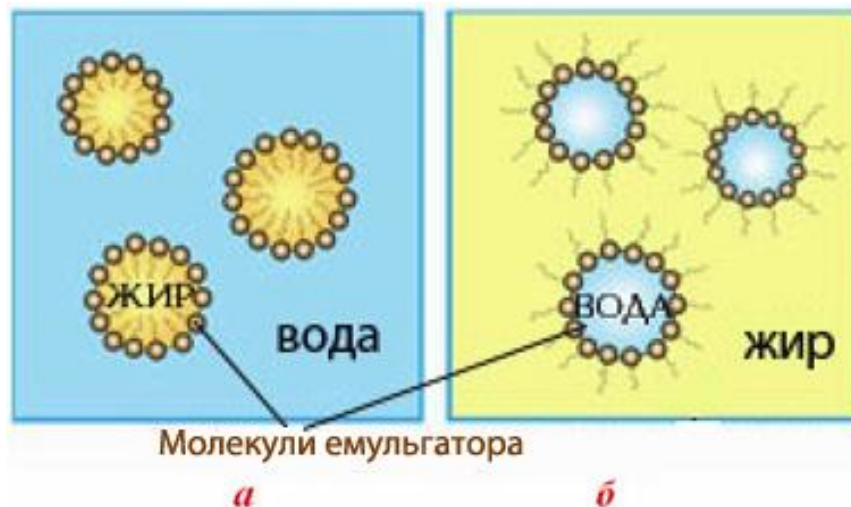


Рисунок 5.3 – Структура емульсій: а) дисперсна система, що містить рідку дисперсну фазу (жир) і рідке дисперсійне середовище (вода); б) дисперсна система, в якій дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем – рідкий жир (олія)

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. 5.4). Для запобігання розшаруванню емульсій в них додають *емульгатори* – речовини, що надають емульсіям агрегатну стабільність.

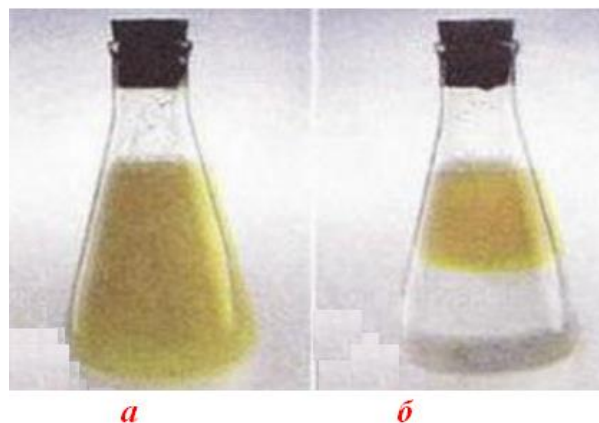


Рисунок 5.4 – Емульсії: а) дисперсна система, що складається з рідкої дисперсної фази (олія) і рідкого дисперсійного середовища (води); б) розшарування емульсії на складові частини після відстоювання

**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. 5.5).

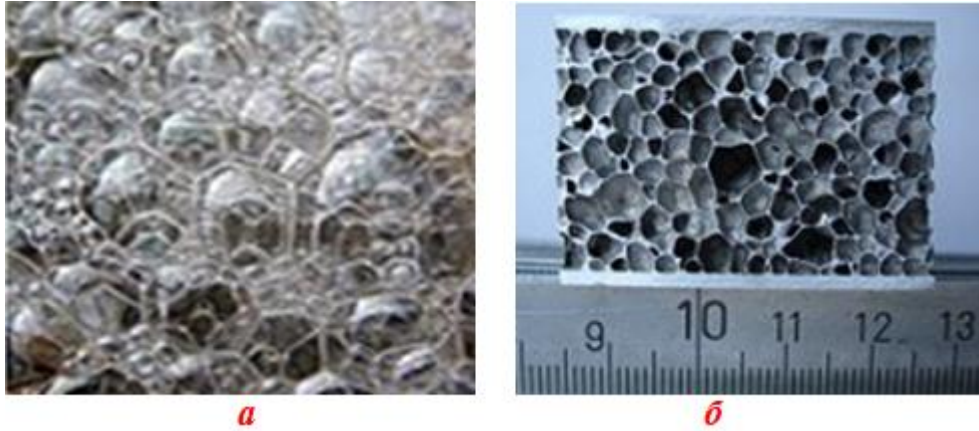


Рисунок 5.5 – Піни: а) з рідким дисперсійним середовищем;  
б) з твердим дисперсійним середовищем

**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. 5.6а).
- 2) *Дим* – аерозольна дисперсна система, що складається з твердої дисперсної фази (частинки 0,1-5 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 5.6б).
- 3) *Смог* – аерозольна дисперсна система, що складається з суміші твердої і рідкої дисперсних фаз (частинки 0,1-50 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 5.6в).
- 4) *Пил* – аерозольна дисперсна система, що складається з твердої дисперсної фази (частинки 10-100 мкм) і газового дисперсійного середовища (рис. 5.6г).



Рисунок 5.6 – 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. 5.7).

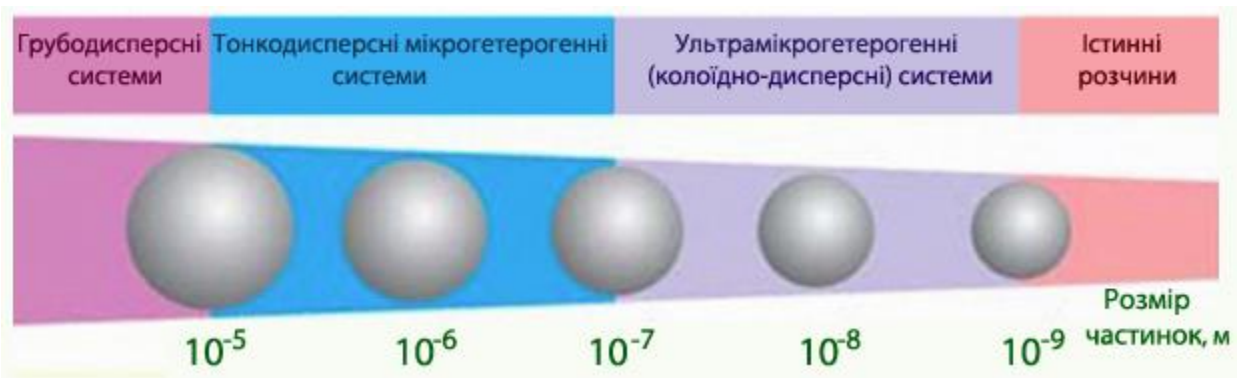


Рисунок 5.7 – Класифікація дисперсних систем за розміром частинок (для порівняння наведені розміри частинок в істинних розчинах)

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. 9.2); 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 ультрамикроскопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі – ефект Тіндаля (рис. 5.8);
- 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.

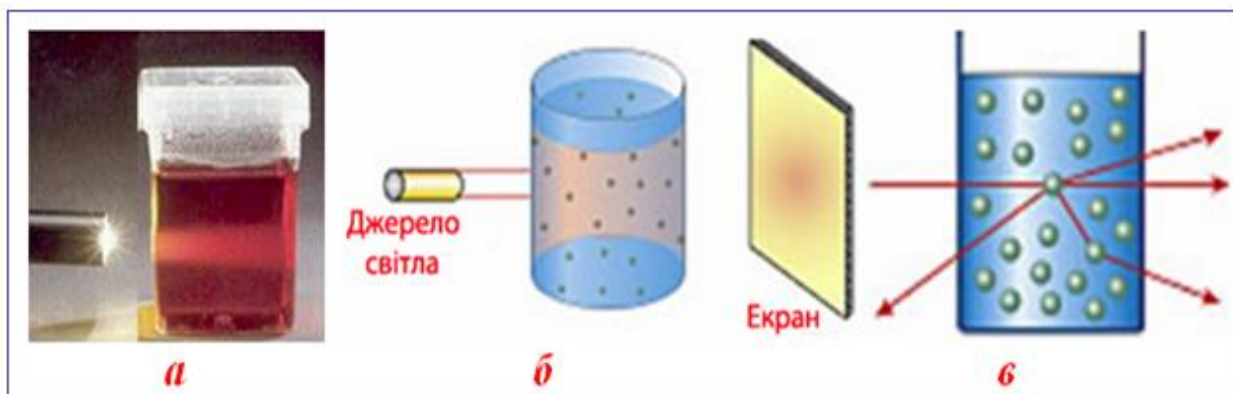


Рисунок 5.8 – Ультрамикрогетерогенна (тонкодисперсна) система: а) колоїдний розчин; б) розсіювання світла колоїдним розчином (ефект Тіндаля); в) схема відхилення тонкого променя світла при проходженні через колоїдний розчин

***II. Класифікація дисперсних систем за співвідношенням агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища (табл. 5.1 – 5.3). 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 5.1 – Класифікація дисперсних систем з газоподібним дисперсійним середовищем

<b>Позначення дисперсної системи</b>	<b>Назва дисперсної системи і приклади</b>
<b>Г/Г</b>	<i>Дисперсна система не утворюється</i>
<b>Р/Г</b>	<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;"> <span><b>Тумани</b></span> <span><b>Хмари</b></span> </div>
<b>Т/Г</b>	<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;"> <span><b>Пил</b></span> <span><b>Дим</b></span> <span><b>Порошки</b></span> </div>


Таблиця 5.2 – Класифікація дисперсних систем з рідким дисперсійним середовищем

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



Г/Р				
Р/Р	<i>Емульсії:</i>			
Т/Р				
	<i>Суспензії та золі:</i>			
				
	Мул	Завіси	Пасти	

Таблиця 5.3 – Класифікація дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем

<i>Позначення дисперсної системи</i>	<i>Назва дисперсної системи і приклади</i>
Г/Т	<p data-bbox="1142 272 1394 311"><i>Поруваті тіла:</i></p> <div data-bbox="516 311 856 607">  <p data-bbox="596 613 848 652">Застигла лава</p> </div> <div data-bbox="882 311 1222 607">  <p data-bbox="1033 613 1155 652">Пемзи</p> </div> <div data-bbox="1247 311 1587 607">  <p data-bbox="1327 613 1549 652">Пінопласти</p> </div> <div data-bbox="1596 311 2007 607">  <p data-bbox="1688 613 1885 652">Пінобетон</p> </div> <div data-bbox="520 662 873 915">  <p data-bbox="520 922 873 961">Активоване вугілля</p> </div> <div data-bbox="898 662 1243 915">  <p data-bbox="949 922 1213 961">Порувата гума</p> </div> <div data-bbox="1255 662 1642 915">  <p data-bbox="1457 922 1545 961">Хліб</p> </div> <div data-bbox="1654 662 1999 915">  <p data-bbox="1747 922 1822 961">Сир</p> </div>
	Р/Т



Рідина в поруватих тілах



Мінерали з рідкими включеннями (аметист)

*Тверді гетерогенні системи:*



Сплави



Бетон



Сітали



Композиційні матеріали



Граніти



Вітражне скло



Рубінове скло

Т/Т

**III. Класифікація дисперсних систем залежно від інтенсивності міжмолекулярної взаємодії** – застосовується виключно для систем з рідким дисперсійним середовищем:

1. **Ліофільні дисперсні системи** (від грецьких слів *ліо* – розчиняю, *філ* – любити). У випадку водного дисперсійного середовища ліофільні дисперсні системи називаються *гідрофільними*. Їх відмінною рисою є сильно розвинена поверхня дисперсної фази та досить інтенсивна її взаємодія з молекулами рідкого дисперсійного середовища, яка виявляється у притяганні частинками дисперсної фази молекул рідини, внаслідок чого утворюються сольвати. Ліофільні системи характеризуються термодинамічною стійкістю і невеликим поверхневим натягом: нанесена на їх поверхню краплина рідини розтікається, утворюючи тонку плівку (рис. 5.9). Ліофільні частинки легко змочуються рідким дисперсійним середовищем і за певних умов навіть здатні розчинятися в ньому.

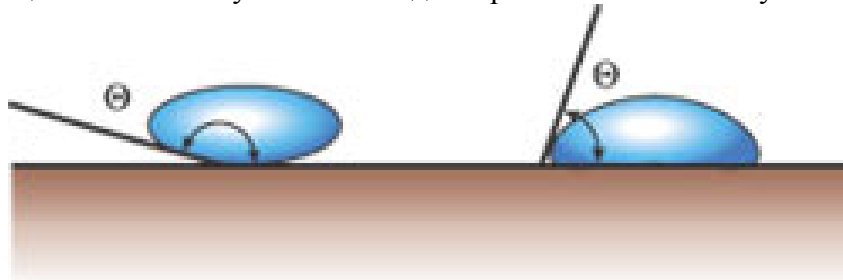


Рисунок 9.9 – Ліофобні (ліворуч) та ліофільні (праворуч) системи

Наприклад, гідрофільні крохмаль і желатин спочатку змочуються водою і набухають в ній, а потім утворюють розчин (драглі, кисіль, крохмальний клей); альбуміни, у тому числі й яєчний білок, який теж розчиняється у воді. Ліофільний натуральний каучук не розчиняється у воді, однак розчиняється у бензині (утворюючи гумовий клей).

Крім названих, до ліофільних дисперсних систем належать розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і високомолекулярних сполук (ВМС). Серед них найважливішими у практичному відношенні є ПАР (мила, деякі органічні пігменти і барвники, водні дисперсії бентонітових глин), які можуть перебувати як у молекулярно-розчиненому стані, так і у вигляді агрегатів (міцел), що містять десятки, сотні та більше молекул.

2. **Ліофобні дисперсні системи** (від грецьких слів *ліо* – розчиняю, *фоб* – боятися). Якщо дисперсійним середовищем є вода, то ліофобні системи називаються *гідрофобними*. Для них характерна дуже слабка взаємодія дисперсної фази з дисперсійним середовищем і термодинамічна нестійкість. Частинки дисперсної фази не розчиняються, не змочуються і не набухають у рідкому дисперсійному середовищі, а відштовхують його: нанесена на їх поверхню краплина рідини не розтікається, а утворює лінзу або сплющену кулю (рис. 5.9). У ліофобних системах взаємодія між молекулами різних фаз набагато слабкіша, ніж у ліофільних системах; міжфазовий поверхневий натяг – більший, внаслідок чого система виявляє тенденцію до *коагуляції* – самочинного укрупнення частинок. До типових ліофобних систем належать гідро- і органозолі дорогі металів, золі сірки S, селену Se, телуру Te, золі сульфідів арсену ( $As_2S_3$ ), сурми ( $Sb_2S_3$ ), кадмію (CdS), ртуті ( $HgS$ ), гідрозолі гідроксидів  $Al(OH)_3$  і  $Fe(OH)_3$ , дисперсії полімерів (полістиролу, фторолону), натуральні латекси.

*IV. Класифікація дисперсних систем за кінетичними властивостями* поділяє дисперсні системи на два класи:

1. **Вільнодисперсні системи** – золі, в яких дисперсна фаза є рухливою, не утворює суцільних жорстких структур (сіток, ферм чи каркасів) і має текучість; частинки дисперсної фази не контактують одна з одною, а неупорядковано рухаються і вільно переміщуються під дією сили тяжіння. До них належать:
  - дисперсні системи у газах з колоїдною дисперсністю (пил у верхніх шарах атмосфери, аерозолі), з грубою дисперсністю (дими і тумани);
  - дисперсні системи у рідинах з колоїдною дисперсністю (ліозолі, дисперсні барвники, латекси синтетичних полімерів), з грубою дисперсністю (суспензії; рідкі емульсії; газові емульсії);
  - дисперсні системи у твердих тілах: тверді золі, наприклад, золь жовтого металу у склі, пігментовані волокна, наповнені полімери.
2. **Зв'язанодисперсні системи**, в яких частинки дисперсної фази утворюють жорсткі просторові структури, за рахунок чого вони виявляють опір до деформації зсуву. Зв'язанодисперсні системи є твердоподібними; вони виникають при контакті частинок дисперсної фази і утворюють структури у вигляді каркасу чи сітки, що обмежують текучість дисперсної системи і надають їй здатність зберігати форму. Подібні структуровані колоїдні системи називають *гелями*. Приклади зв'язанодисперсних систем:
  - дисперсні системи з рідкою поверхнею поділу фаз (піни; піноподібні емульсії);
  - дисперсні системи з твердою поверхнею поділу фаз (поруваті тіла, натуральні волокна, пемза, губка, деревинне вугілля; волога у граніті; взаємопроникні сітки полімерів).

## 5.2 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. 5.10).

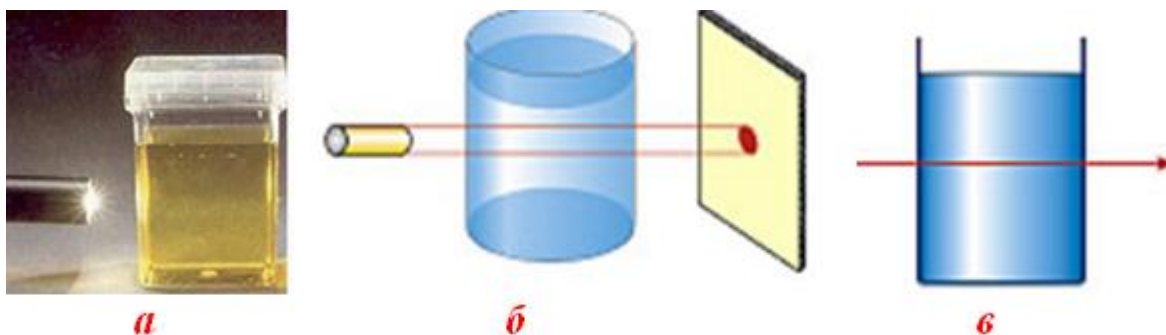


Рисунок 5.10 – Істинний розчин: а) прозорий водний розчин; б) точкова пляма світла на екрані після проходження тонкого променя світла через істинний розчин; в) схема проходження променя світла через істинний розчин без відхилення

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. 5.11), наприклад, повітря (суміш  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  та ін.), природний газ.



Рисунок 5.11 – Газоподібний розчин  $Cl_2$  у повітрі

2. **Рідкі розчини** – це однофазні гомогенні системи (рис. 5.12), 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 5.12 – 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  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , зелений нікель (II) хлорид  $\text{NiCl}_2$ , блакитний купрум (II) сульфат  $\text{CuSO}_4$ , рожево-фіолетовий калій перманганат  $\text{KMnO}_4$

3. **Тверді розчини**, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами. Тверді розчини поділяються на два типи:
- **Тверді розчини заміщення** (рис. 5.13а), компоненти яких мають однотипну кристалічну решітку і близькі розміри частинок;
  - **Тверді розчини вкорінення** (рис. 5.13б) утворюються внаслідок закріплення молекул, атомів чи іонів однієї речовини у пустотах кристалічної решітки іншої речовини.

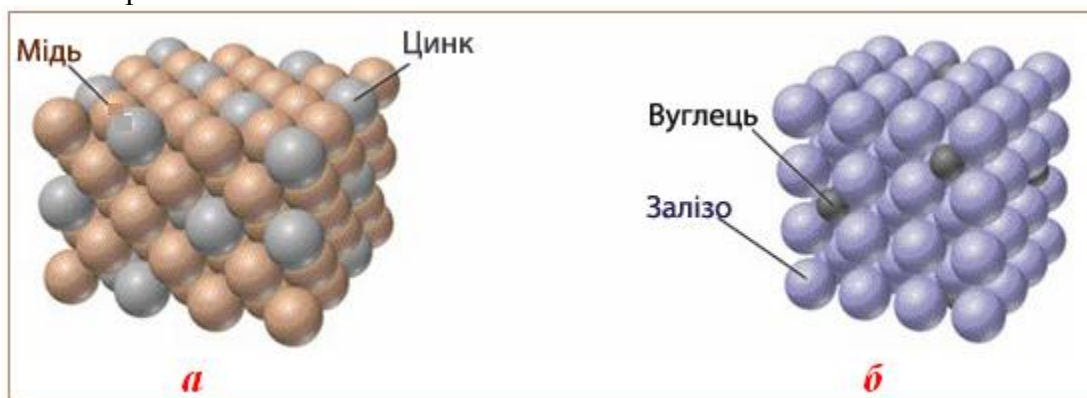


Рисунок 5.13 – Тверді розчини: а) заміщення; б) вкорінення

## 5.3 УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

Протягом тривалого наукового дослідження і вивчення розчинів виникало 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. 5.14а) розчинника з частинками речовини – так звана **сольватація** (або **гідратація**, якщо розчинником є вода). При цьому утворюються **сольвати** (або **гідрати**) – *нестійкі хімічні сполуки частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника (або води)* (рис. 5.14б).

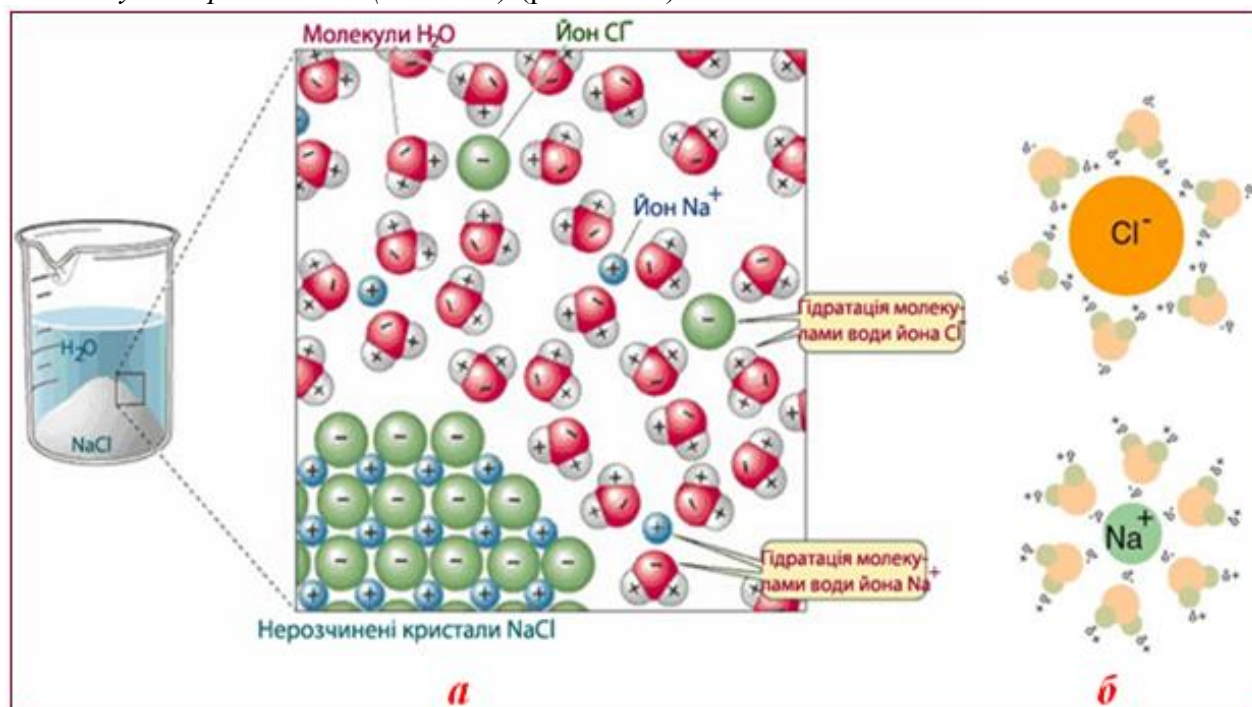


Рисунок 5.14 – Схема розчинення солі NaCl: а) руйнування кристалічної решітки і гідратація іонів Na<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup>; б) моделі гідратованих іонів Na<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup>

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 (рис. 5.15).

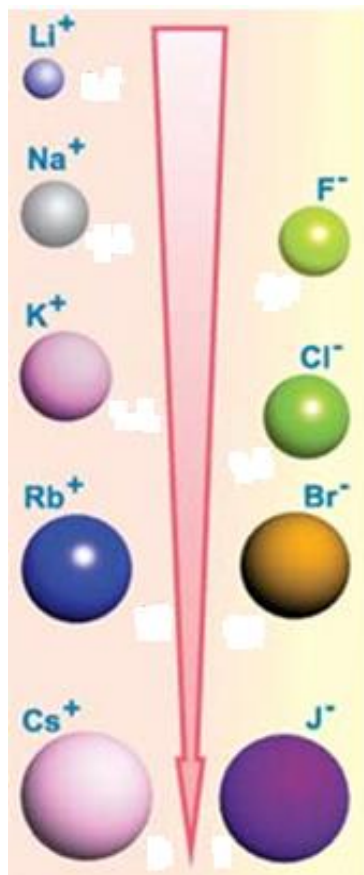


Рисунок 5.15 – Залежність ентальпії гідратації іонів  $\Delta H_{\text{гидр}}$  від їх розмірів

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у воді, зміненням забарвлення (білий  $\text{CuSO}_4$  утворює синій розчин, сині кристали  $\text{CoCl}_2$  – 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. 5.16). Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук.

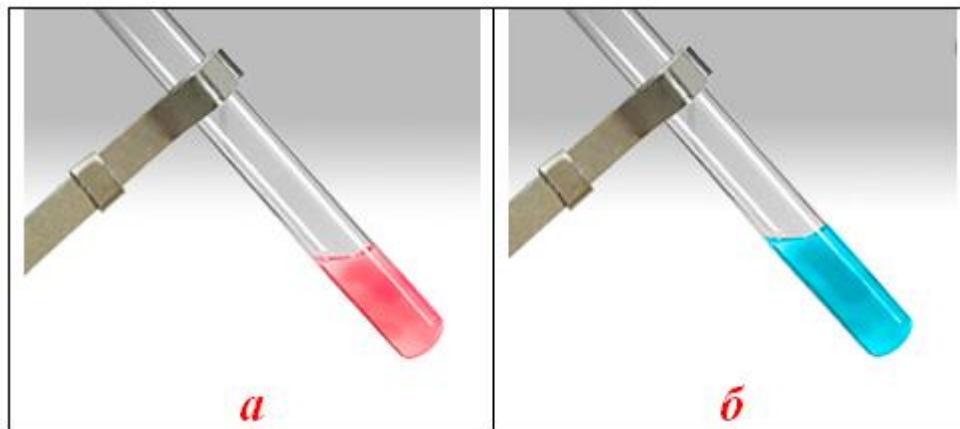


Рисунок 5.16 – Забарвлення розчинів кобальт (II) хлориду  $\text{CoCl}_2$  при утворенні:  
 а) гідратів з молекулами води  $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; б) сольватів з ацетоном  $\text{CoCl}_2 \cdot m(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

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 осади 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 (рис. 5.17):

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

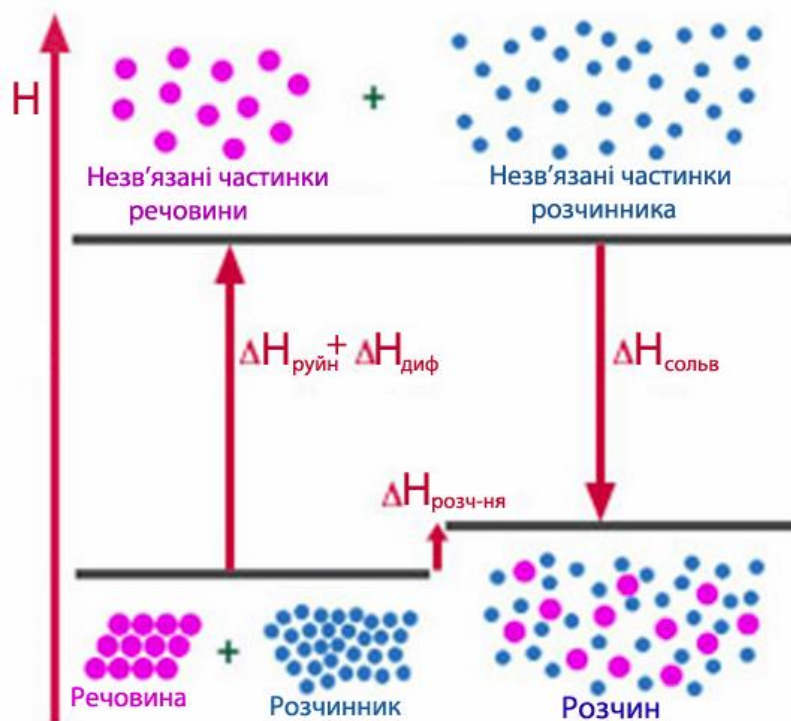


Рисунок 5.17 – Змінення ентальпії системи при розчиненні: на руйнування хімічних зв'язків витрачається енергія, тому  $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$ , а внаслідок сольватації енергія вивільняється, тому  $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$

Сумарний тепловий ефект процесу розчинення може бути додатним (ендотермічне розчинення) чи від'ємним (екзотермічне розчинення). Наприклад, розчинення звичайної солі NaCl проходить з незначним поглинанням теплоти і невеликим зростанням ентальпії:  $\Delta H_{\text{розч-ня}} = 4 \text{ кДж/моль}$  (рис. 5.18).

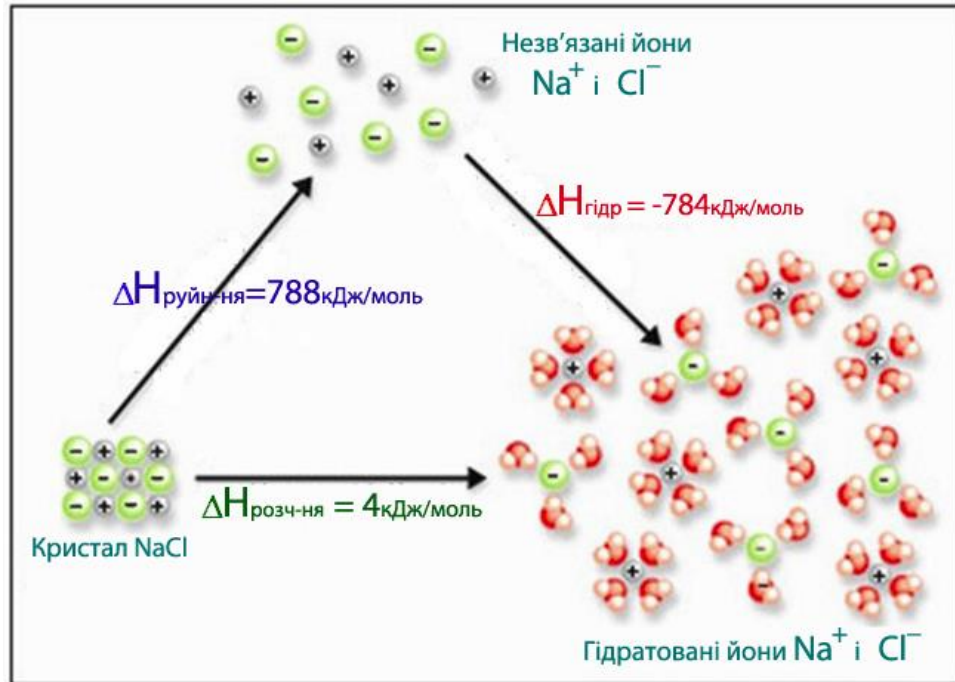


Рисунок 5.18 – Тепловий ефект розчинення NaCl у воді визначається енергією руйнування кристалічної решітки і енергією гідратації:

$$\Delta H_{\text{розч-ня}} = \Delta H_{\text{руйнування}} + \Delta H_{\text{гідр}} = 788 + (-784) = 4 \text{ кДж/моль}$$

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 ( $\Delta H$ ) і змінення ентропії ( $\Delta S$ ) 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  $\Delta H$ , 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  $\Delta H$  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  $\omega$**  – це величина, яка визначається відношенням маси розчиненої речовини ( $m_{\text{реч}}$ ) до маси всього розчину ( $m_{\text{розч}}$ ) і вимірюється у частках одиниці:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}}. \quad (5.1)$$

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

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100\%. \quad (5.2)$$

З рівняння (5.2) 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:

$$C_M = \frac{\nu_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}. \quad (5.3)$$

З рівняння (5.3) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $2M \text{H}_2\text{SO}_4$  є рівноцінними. Вони вказують на розчин сульфатної кислоти, в одному літрі якого міститься 2 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}} \quad (5.4)$$

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

З рівняння (5.4) 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):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}}, \quad \text{або} \quad C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (5.5)$$

Вираз закону еквівалентів (5.5) 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:

$$C_{N2} = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{C_{N2}} \quad (5.6)$$

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

$$C_m = \frac{v \cdot 1000}{m_{\text{розч-ка}}} \quad (5.7)$$

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 (5.7) необхідно ставити число 1000. Якщо ж маса розчинника буде виміряною у кг, тоді перемножувати числівник на 1000 не потрібно.

**5. Мольна частка**  $\chi$  – 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  $\chi$  ( $\chi_1$ ), тому необхідно брати до уваги обидва варіанти:

$$\chi = N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}. \quad (5.8)$$

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

$$T = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{V_{\text{розч}}}. \quad (5.9)$$

Інакше кажучи, титр  $T$  показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 мл розчину, тому вимірюється в [г/мл]. Відносно формули (5.9) 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.

## 5.5 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  $\gamma$* , яким найчастіше користуються в інженерних розрахунках, і власно *розчинність  $s$* , до якої зазвичай звертаються у розрахунках з аналітичної хімії.

**Коефіцієнт розчинності  $\gamma$**  – 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  $18^\circ\text{C}$  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. 5.19 б).

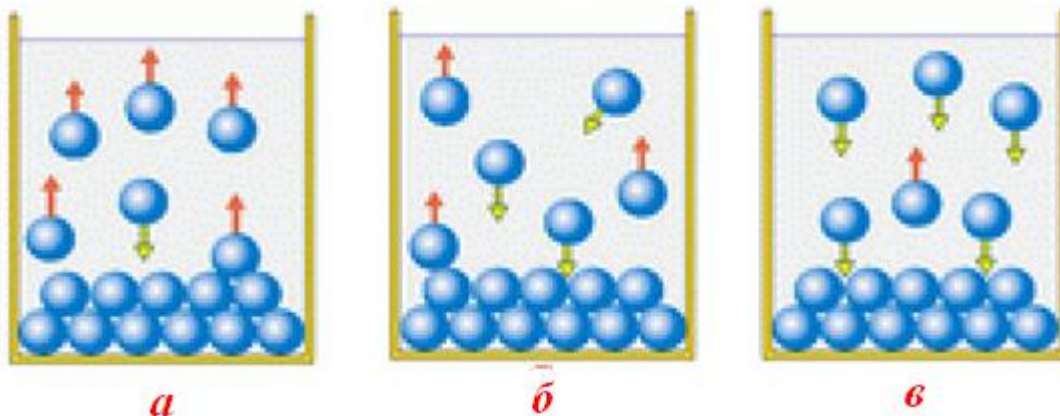


Рисунок 5.19 – Співвідношення між кількістю частинок, що випадають в осад і розчиняються у розчині: а) ненасиченому; б) насиченому; в) пересиченому

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  $\gamma$ .

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

У ненасиченому розчині відбувається самочинний процес розчинення твердої фази, внаслідок якого вся речовина опиняється у розчині (рис. 5.19 а).

Поняття «насичені» та «ненасичені» розчини не слід ототожнювати з поняттями «концентровані» та «розведені» розчини. Існує багато малорозчинних речовин ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), насичені розчини яких мають низьку концентрацію, тобто є розведеними.

Деякі речовини можуть утворювати так звані **пересичені розчини** (рис. 5.19 в), 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. (рис. 5.20).





Рисунок 5.20 – Утворення пересиченого розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : а) нагрівання твердого кристалогідрату натрій тіосульфату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; б) за рахунок кристалізаційної води, що містилася у кристалогідраті та вивільнилася при його нагріванні, відбувається розчинення безводної твердої фази ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) і утворення метастабільного пересиченого розчину; в) при незначному зовнішньому втручанні (постукування по колбі скляною паличкою) надлишок розчиненого натрій тіосульфату, миттєво випадає в осад, утворюючи кристали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по всьому об'єму

Для графічного опису границь існування розчину певної речовини у ненасиченому, насиченому чи пересиченому стані користуються діаграмами розчинності, або *політермами* (рис. 5.21).

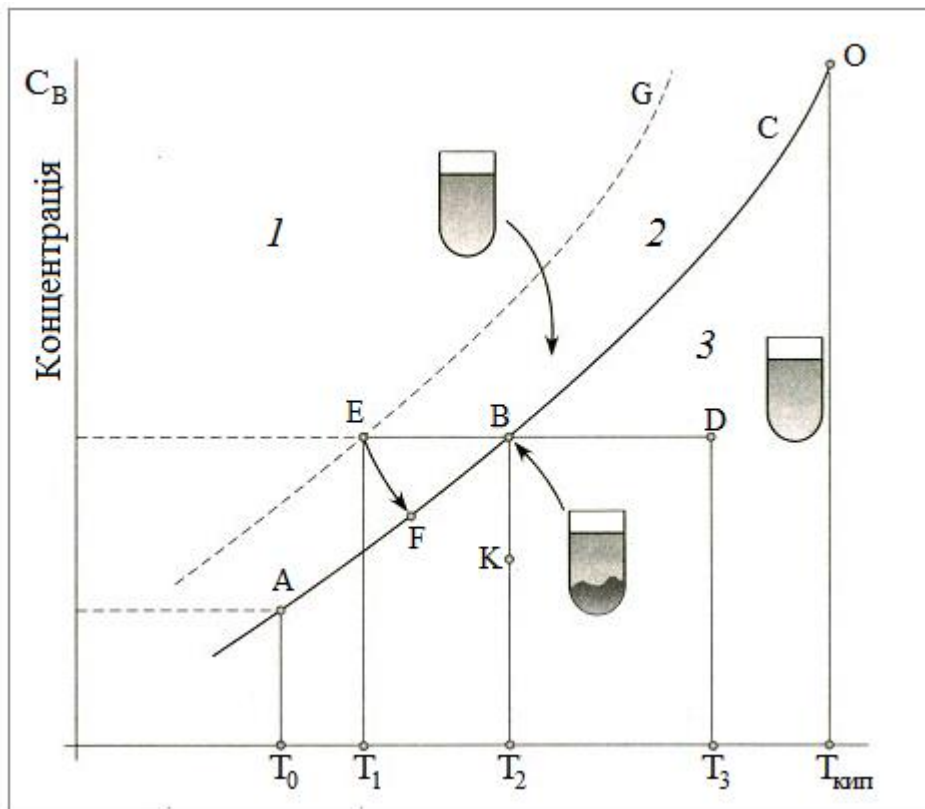


Рисунок 5.21 – Діаграма (політерма) розчинності: лінія ABC – крива розчинності, яка характеризує залежність концентрації насиченого розчину від температури; пунктирна лінія EG – крива максимального пересичення; 1 – область надпересичення, яку технічно неможливо досягти у реальних умовах; 2 – область пересичених (метастабільних) розчинів; 3 – область ненасичених розчинів

Крива ABC на рис. 5.21 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 осяде 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 вгору 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 B 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 речовини.

**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.

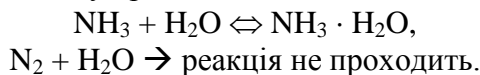
### 5.5.1 РОЗЧИННІСТЬ ГАЗІВ

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  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (інакше кажучи – гідроксид амонію  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), що відповідно до принципу Ле Шательє сприяє зміщенню рівноваги у правий бік, тобто посилює розчинність амоніаку:

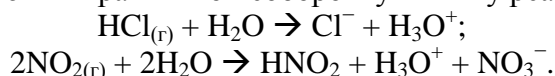


Залежність розчинності газів від тиску виражає **закон Генрі**:  
*розчинність газу в рідині за умов сталої температури прямо пропорційна його парціальному тиску*

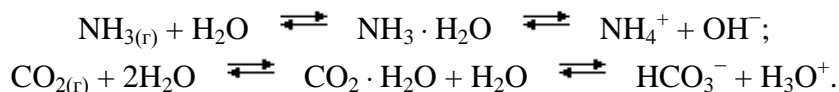
$$m = k \cdot P', \quad (5.10)$$

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 (рис. 5.22) – 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.

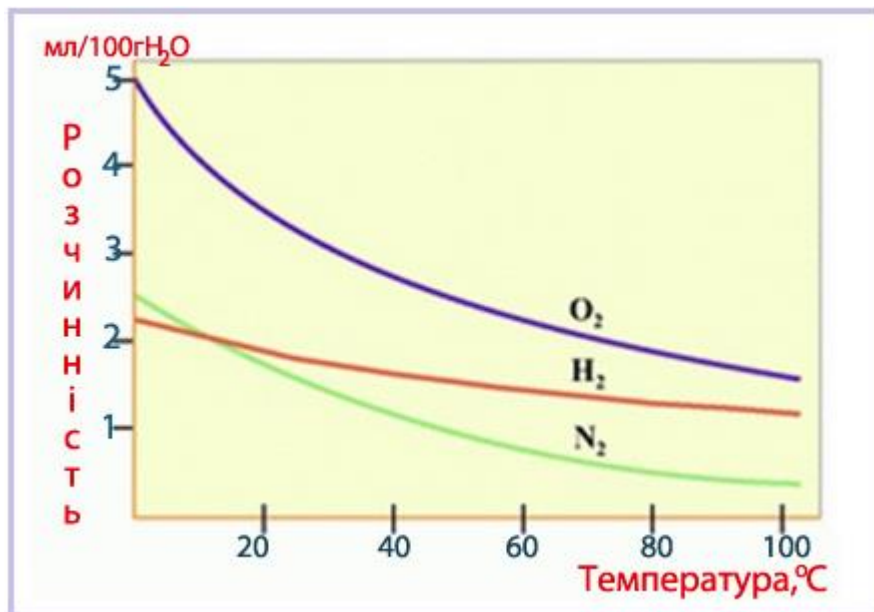


Рисунок 5.22 – Залежність розчинності деяких газів від температури при постійному тиску

Завдяки зменшенню розчинності газів при підвищенні 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  $\text{HCl}$  37-38% спочатку виділяється газоподібний хлороводень, а після досягнення концентрації 20,2 % при температурі  $110^{\circ}\text{C}$  починає кипіти нероздільна суміш  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

*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 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в 4,4 %  $\text{H}_2\text{O}$  і має температуру кипіння  $78,15^{\circ}\text{C}$ .

### 5.5.2 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 (рис. 5.23). Кожний шар в цій двохфазній системі уявляє собою насичений розчин однієї рідини в іншій, а на поверхні їх поділу встановлюється фазова рівновага.*

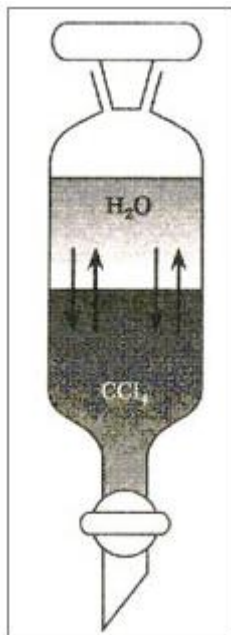


Рисунок 5.23 – Фазова рівновага у системі двох рідин з обмеженою взаємною розчинністю: зверху насичений розчин тетрахлорометану  $\text{CCl}_4$  у воді  $\text{H}_2\text{O}$ , а знизу – насичений розчин води  $\text{H}_2\text{O}$  в тетрахлорометані  $\text{CCl}_4$

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 ( $168^{\circ}\text{C}$ ) 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 ( $T_{\text{кр}} = 12,5^{\circ}\text{C}$ ), триметилпіридин–вода ( $T_{\text{кр}} = 57^{\circ}\text{C}$ ).

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. 5.24).

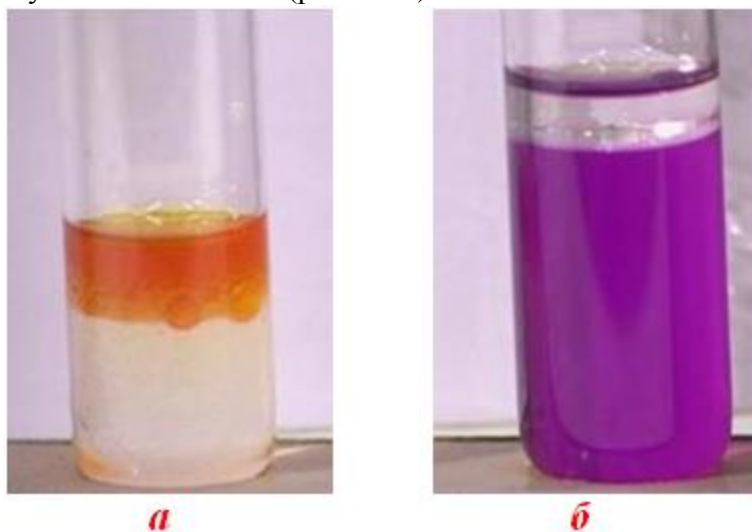


Рисунок 5.24 – Розподіл між двома взаємно нерозчинними рідинами (бенzenом  $\text{C}_6\text{H}_6$  і водою  $\text{H}_2\text{O}$ ) третього компоненту: а) йоду  $\text{I}_2$  (з неполярною будовою молекул), який добре розчиняється в неполярному бензені  $\text{C}_6\text{H}_6$  і погано – у полярній воді  $\text{H}_2\text{O}$ , тому майже повністю переходить у верхній бензеновий шар; б) калій перманганату  $\text{KMnO}_4$  (сполуки іонної структури), який добре розчиняється у  $\text{H}_2\text{O}$  і погано – у  $\text{C}_6\text{H}_6$ , тому концентрується у нижньому водному шарі

Це явище підкоряється закону розподілу.

**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:

$$K_{\text{розп}} = C_A / C_B, \quad (5.11)$$

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 в нього 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.

### 5.5.3 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):
  - сульфіди ( $Me_2S_y$ ),
  - 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  $NH_4NO_3$ ,
  - тіоціанати ( $Me(CNS)_y$  і  $NH_4CNS$ ),
  - галогеніди (хлориди, броміди, йодиди) загального складу  $MeHal_y$ , за винятком галогенідів плюмбуму (II)  $PbHal_2$ , купрум (I)  $CuHal$  і аурум (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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

У деяких випадках змінення розчинності при підвищенні температури зумовлене зміною складу твердої фази, що насичує розчин. Так, розчинність кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  збільшується при нагріванні до  $32,4^\circ\text{C}$ , але при цій температурі  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  зневоднюється, а розчинність  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вже зменшується з підвищенням температури (рис. 5.25).

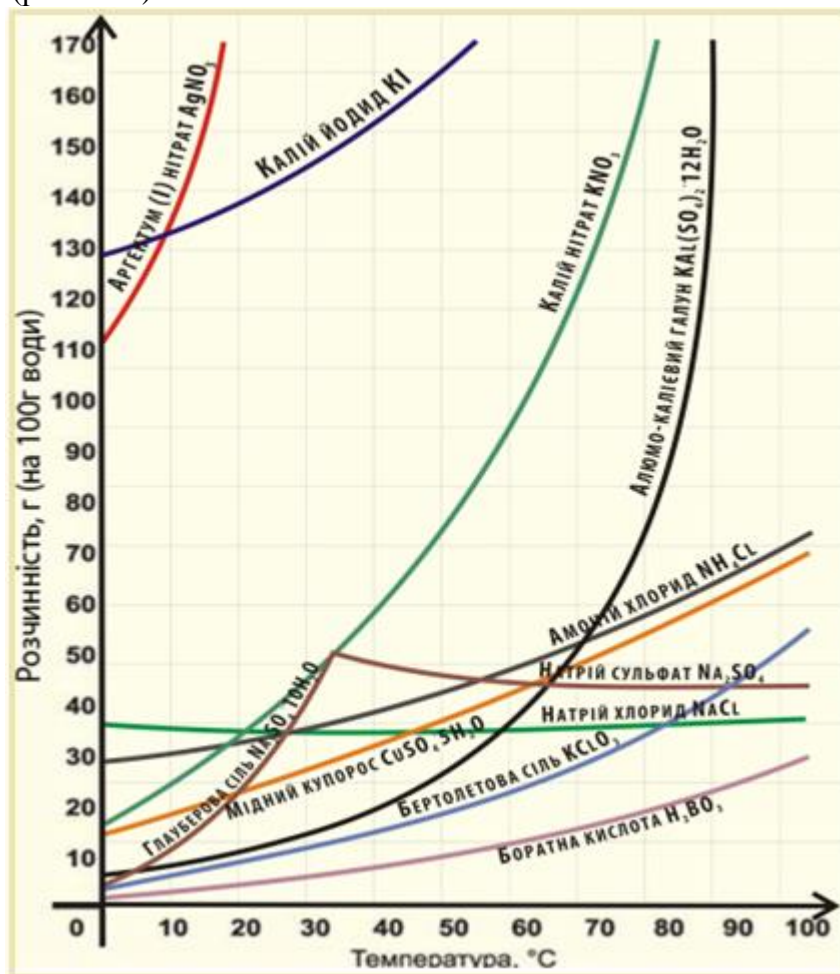


Рисунок 5.25 – Залежність розчинності деяких солей від температури

Дані щодо розчинності індивідуальних солей при різних температурах наводяться у спеціальних довідниках (табл. 5.4). Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу метода очищення сполук перекристалізацією.

Таблиця 5.4 – Розчинність речовин у воді ( $20^\circ$ )



Йони	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	
OH <sup>-</sup>		P	P	P	-	P	M	M	H	H	-	M	H	H	H	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	M
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	-	-	H	H	H	H	H	H	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	M	M	P	M	-	-	H	M	-	-	H
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	-	M	P	P	P	M
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	H	H	M	M	-	H	H	H	-	-	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	P	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	-	P	P	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

P

Розчинні

M

Малорозчинні

H

Нерозчинні

-

Розкладаються водою чи не існують

## 5.6 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, моляльність, титром.

За розчинність у воді усі речовини поділяються на три групи: добре розчинні, малорозчинні та нерозчинні. Кількісною характеристикою розчинності вважаються коефіцієнт розчинності  $\gamma$  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: різна розчинність 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.

## 5.7 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?
- 4 Охарактеризуйте емульсійні дисперсні системи. Додавання яких речовин запобігає розшаруванню емульсій?
- 5 Охарактеризуйте аерозольні дисперсні системи: дими, тумани, пил, смог.
- 6 На які групи поділяються дисперсні системи залежно від розмірів частинок дисперсної фази?
- 7 На які групи поділяються дисперсні системи згідно з класифікацією за співвідношенням агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища?
- 8 На які групи поділяються дисперсні системи залежно від інтенсивності міжмолекулярної взаємодії? Чому ця класифікація застосовується виключно для систем з рідким дисперсійним середовищем?
- 9 Охарактеризуйте особливості ліофільних і ліофобних дисперсних систем.
- 10 Охарактеризуйте особливості вільнодисперсних і зв'язанодисперсних систем.
- 11 Що називається розчином? Який компонент розчину вважається розчинником?
- 12 В яких властивостях виявляються спільні риси та відмінності розчинів і механічних сумішей, розчинів і хімічних сполук?
- 13 На які групи поділяються розчини за агрегатним станом? Які особливості притаманні кожній групі?
- 14 Які основні процеси протікають при утворенні розчинів? Які значення і чому може набувати тепловий ефект процесу розчинення?
- 15 У чому полягає різниця між поняттями «сольватація» і «гідратація»? Яким є фізичні ознаки процесів сольватації і гідратації?
- 16 Як залежить ентальпія сольватації (гідратації) від розмірів іонів?
- 17 Що називається сольватами і гідратами? Чим підтверджується існування сольватів (гідратів) у розчинах?
- 18 Що називається кристалосольватами і кристалогідратами? Наведіть приклади.
- 19 З яких складових частин складається тепловий ефект процесу розчинення? Яких значень і чому він може набувати?
- 20 Як найчастіше змінюються термодинамічні функції ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) при розчиненні кристалічних сполук, рідин і газоподібних речовин?

- 21 Охарактеризуйте способи вираження концентрації розчинів: масова і мольна частки, молярна, нормальна і моляльна концентрації, титр. В яких одиницях вони вимірюються, який зміст мають?
- 22 Які розчини називаються деци- і сантимольярними, деци- і сантинормальними?
- 23 На які групи поділяються речовини за своєю розчинністю у воді? Наведіть приклади речовин у різних агрегатних станах, що належать до кожної групи.
- 24 Які величини є кількісними характеристиками розчинності?
- 25 Які розчини називаються насиченими, ненасиченими і пересиченими? Чому пересичені розчини є метастабільними?
- 26 На основі діаграми розчинності розгляньте можливості переходу ненасиченого розчину в насичений, а потім у пересичений і навпаки;
- 27 Охарактеризуйте поняття «масова кристалізація».
- 28 Від яких чинників залежить розчинність газів у рідинах? В яких розчинниках – у воді чи в органічних – рідинах краще розчиняються гази?
- 29 Сформулюйте закон Генрі.
- 30 Які суміші називаються азеотропними? Наведіть приклади.
- 31 Охарактеризуйте окремі випадки, що трапляються при змішуванні двох рідин.
- 32 Які явища виникають при змішуванні двох рідин з обмеженою взаємною розчинністю? Яка температура називається критичною температурою розчинення?
- 33 Що відбувається при внесенні третього компонента у систему, що складається з двох рідин, які не змішуються? Сформулюйте закон розподілу Нернста-Шилова.
- 34 Що називається екстракцією? Для яких цілей вона застосовується?
- 35 Як залежить розчинність твердих речовин у рідинах від складу речовини і природи розчинника, температури, інших чинників?