

Модуль 2 Кислотно-основні рівноваги в біологічних розчинах

Практичне заняття 3 медичної хімії (7,8)

Тема: Розчини неелектролітів. Кількісний склад розчинів. Способи вираження концентрації розчинів, приготування розчинів (розв'язування розрахункових задач

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.

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.

2. **Рідкі розчини** – це однофазні гомогенні системи, 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).

3. **Тверді розчини**, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами. Тверді розчини поділяються на два типи:

- Тверді розчини заміщення, компоненти яких мають однотипну кристалічну решітку і близькі розміри частинок;
- Тверді розчини вкорінення утворюються внаслідок закріплення молекул, атомів чи іонів однієї речовини у порожнинах кристалічної решітки іншої речовини.

УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

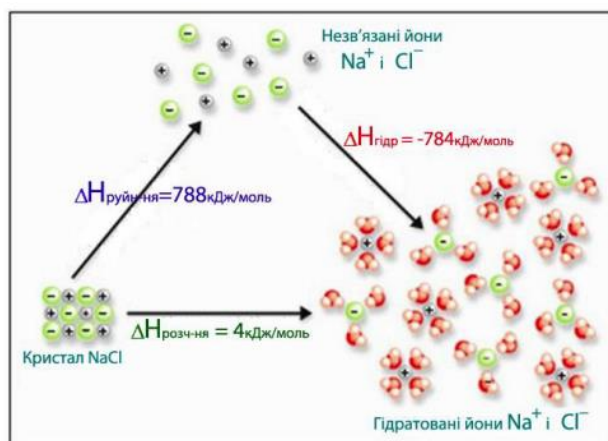
Протягом тривалого наукового дослідження і вивчення розчинів виникало багато теоретичних обґрунтувань щодо особливостей їх утворення та властивостей. Розглянемо найважливіші з них.

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 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).



Розчинення звичайної солі NaCl проходить з незначним поглинанням теплоти і невеликим зростанням ентальпії: $\Delta H_{\text{розч-ня}} = 4 \text{ кДж/моль}$

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

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 виділенням теплоти внаслідок розчинення H_2SO_4 у воді, змінням 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.

Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук.

- 1) Чому при розчиненні нітрату амонію у воді розчин має нижчу температуру, ніж повітря, а при розчиненні сірчаної кислоти – набагато більше?

1) Згідно з теорією розчинів, при розчиненні мають місце два процеси: руйнування, розклад первинної структури (кристалічної, аморфної, надмолекулярної) та побудова сольватів - утворень продуктів розпаду з молекулами розчинника (для води такі утворення називаються гідратами). Перший процес є ендотермічним, тобто проходить з поглинанням енергії, а другий - екзотермічний (проходить з виділенням енергії). Розчинення нітрату амонію супроводжується зниженням температури. Це означає, що руйнування кристалічної структури потребує більше енергії, ніж виділяється при утворенні гідратів. А при розчиненні сірчаної кислоти, навпаки, виділяється набагато більше енергії при утворенні гідратів, ніж у першому процесі.

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: $\Delta H_{\text{диф}} > 0$.

Загальна зміна 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).

Приклад 5.2. 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:

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

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

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

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

Співвідношення кількості речовин солі Na_2SO_4 і води дорівнюють:

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

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 5.1. 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:

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

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.

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:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч.}}}{m_{\text{розч.}}} \quad (1)$$

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

$$\omega = \frac{m_{\text{реч.}}}{m_{\text{розч.}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

З рівняння (2) зрозуміло, що відсоткова концентрація показує, скільки грамів розчиненої речовини $m_{\text{реч.}}$ міститься у кожному 100 г розчину.

2. Молярна концентрація, або молярність C_M – це величина, що дорівнює відношенню

кількості розчиненої речовини ($V_{\text{реч.}}$) до об'єму розчину ($V_{\text{розч.}}$), виміряному в літрах:

$$C_M = \frac{V_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}.$$

(3)

З рівняння (3) випливає, що молярна концентрація C_M показує, яка кількість розчиненої речовини ν 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 2М H_2SO_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 сантимольярний 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:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}}.$$

(4)

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

Еквівалент – це частинка речовини X , яка еквівалентна одному протону або одному електрону. Для знаходження еквівалента необхідно знати **фактор еквівалентності**. $f_{\text{екв.}}$ – це число, яке показує, яка частинка речовини X еквівалентна одному протону або одному електрону.

Фактор еквівалентності обчислюють за формулою:

$$f_{\text{екв.}} = \frac{1}{z} \quad (4.1)$$

де z знаходять для кожного класу сполук:

а) z для кислот – це число протонів, яке заміщується на метал:

$$\text{наприклад, } f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = \frac{1}{1};$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{ або } \frac{1}{1}, \text{ якщо заміщується тільки один протон.}$$

б) z для основ – це число оксигруп:

$$\text{наприклад, } f_{\text{ЕКВ}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{1}; \quad f_{\text{ЕКВ}}(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{1}{2};$$

в) z для солей – це сумарна валентність металу (добуток валентності металу на його кількість):

$$\text{наприклад, } f_{\text{ЕКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; \quad f_{\text{ЕКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6};$$

г) z для окислювально – відновних реакцій – це число електронів, яке віддає відновник або приймає окислювач:

$$\text{наприклад, для реакції } \text{Fe}^{+2} - 1e \rightarrow \text{Fe}^{+3} \quad f_{\text{ЕКВ}}(\text{Fe}^{+2}) = \frac{1}{1};$$

$$\text{для реакції } \text{Mn}^{+7} + 5e \rightarrow \text{Mn}^{+2} \quad f_{\text{ЕКВ}}(\text{Mn}^{+7}) = \frac{1}{5}.$$

Використовуючи фактор еквівалентності можна обчислити молярну масу еквівалента: $M(f_{\text{ЕКВ},X}) = f_{\text{ЕКВ}} \cdot M_X$.

Знаючи молярну масу еквівалента, можна обчислити **молярну концентрацію еквівалента** $C_{f_{\text{ЕКВ},X}}$ (раніше називалася нормальна концентрація C_N) – **це кількість речовини еквівалента в одиниці об'єму розчину:**

$$C_H = \frac{m_X}{M_X \cdot f_{\text{ЕКВ},X} \cdot V}$$

де m_X - маса речовини в г
 V - об'єм розчину в л.

Одиниці вимірювання моль/л або ммоль/л.

З формули молярної концентрації еквівалента можна знайти масу розчиненої речовини або наважку: $m_X = C_X \cdot M_X \cdot f_{\text{ЕКВ}} \cdot V$.

З рівняння (4) видно, що **нормальність C_N показує, яка кількість еквівалентів розчиненої речовини $m_{\text{реч}}$ (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):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}}, \quad \text{або} \quad C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (5)$$

Вираз закону еквівалентів (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:

$$C_{N2} = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{C_{N2}}. \quad (6)$$

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

$$C_m = \frac{v \cdot 1000}{m_{\text{розч-ка}}}. \quad (7)$$

Моляльність 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 (моль), а масу розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$) – у грамах, тому для приведення моляльної концентрації до відповідної розмірності у чисельнику рівняння (7) необхідно ставити число 1000. Якщо 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 уведене нове позначення – грецькою буквою χ (χ_i),

тому необхідно брати до уваги обидва варіанти:

$$\chi = N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}. \quad (8)$$

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

$$T = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{V_{\text{розч}}}. \quad (9)$$

Інакше кажучи, титр T показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1 мл розчину, тому вимірюється в [г/мл]. Відносно формули (9) знов необхідно привести деякі пояснення. Число 1000 у чисельнику ставиться у тому випадку, коли об'єм розчину виміряний у літрах. Якщо об'єм виражається у мл, то чисельник на 1000 перемножувати не слід.

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).

3) Чому водолаз з великих глибин повинен підніматися поступово, повільно, а не швидко?

3) Якщо водолаз працює на значній глибині, то розчинність азоту повітря, яким він дихає, у нього в крові зростає. Це пов'язано з тим, що із збільшенням глибини підвищується і тиск. А, як відомо, розчинність газів із підвищенням тиску зростає. Коли водолаза піднімати на поверхню без необхідної поступовості, то азот починає виділятися з такою швидкістю, що може викликати розрив судин або їх закупорювання. У літературі наведені випадки загибелі водолазів від кесонної хвороби.

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 $\gamma^{18}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 51,7$ означає, що при 18°C у 100 г води може максимально розчинитися 51,7 г солі $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Якщо у такий розчин внести ще декілька кристаликів $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, то вони за даної температури розчинятися не будуть, а залишаються в осаді. Але між осадом і розчищеною речовиною у розчині встановлюється динамічна рівновага: одночасно здійснюється часткове розчинення осаду і кристалізація речовини із розчину, причому обидва процеси відбуваються з однаковими швидкостями.

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

Приклад 5.11. Коефіцієнт розчинності CuSO_4 при 25°C дорівнює $\gamma^{25}_{\text{CuSO}_4} = 25$. 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:

$$\frac{125 \text{ г розчину містить } 25 \text{ г CuSO}_4}{200 \text{ г}} \rightarrow x = m(\text{CuSO}_4).$$

Звідки маса CuSO_4 у 200г насиченого розчину:

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

Приклад 5.12. При температурі 80°C у 500 г води можна максимально розчинити 325 г сухої солі NH_4Cl . Визначити коефіцієнт розчинності амоній хлориду $\gamma^{80}_{\text{NH}_4\text{Cl}}$.

Розв'язок. Складемо пропорцію:

$$\frac{\text{у } 500 \text{ г H}_2\text{O} \text{ розчиняється } 325 \text{ г NH}_4\text{Cl}}{\text{у } 100 \text{ г H}_2\text{O}} \rightarrow x = \gamma^{80}_{\text{NH}_4\text{Cl}}.$$

Звідки знайдемо коефіцієнт розчинності:

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

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

$$s = C_{\text{M(насич)}}.$$

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

Дані щодо розчинності індивідуальних солей при різних температурах наводяться у спеціальних довідниках (табл. 1). Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу метода очищення сполук перекристалізацією.

Таблиця 1 – Розчинність речовин у воді (20°)

Йони	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	—	М	Н	Н	Н	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Розчинні
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	М
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Малорозчинні
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Р	М	—	—	Н	М	—	—	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	—	М	Р	Р	Р	Нерозчинні
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	—	Н	Н	Н	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	—	—	Розкладаються водою чи не існують
PO ₄ ³⁻	Р	—	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—

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.

Поняття «насичені» та «ненасичені» розчини не слід ототожнювати з поняттями «концентровані» та «розведені» розчини. Існує багато **малорозчинних речовин** (CaCO₃, CaSO₄), насичені розчини яких мають низьку концентрацію, тобто є розведеними.

Деякі речовини можуть утворювати так звані **пересичені розчини**, 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.

$$C_{\text{М(пересич.)}} > s.$$

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.

Масова кристалізація – одночасне виникнення в об'ємі всього пересиченого розчину великої кількості кристалів речовини.

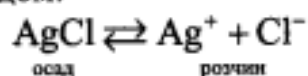
Слід знати, що кристалізація є найпоширенішим методом одержання і очистки речовин. Для видалення домішок з технічних продуктів використовують їх перекристалізацію з водних розчинів. Для цього, якщо розчинність забрудненої речовини зростає при підвищенні температури, її нагрівають у мінімальній кількості 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.

4.10. Реакції осадження та розчинення

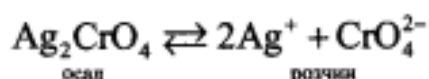
Вода є настільки ефективним розчинником, що практично всі речовини здатні до розчинення у воді. Припустимо, що яка-небудь малорозчинна сіль, наприклад AgCl, знаходиться в контакті з водою. Іони Ag^+ і Cl^- , з яких побудовані кристали цієї солі, притягуються полярними молекулами води, відриваються від поверхні кристалів, гідратуються й у вигляді гідратованих іонів переходять у розчин. Але поряд з цим процесом розчинення відбувається і протилежний йому процес осадження іонів Ag^+ і Cl^- з розчину. Гідратовані іони у своєму хаотичному русі зустрічаються з кристалами AgCl і притягуються до протилежно заряджених іонів кристалічної ґратки, у деяких випадках дегідратуються, а дегідратовані іони знову осаджуються на поверхні кристалів. Перебіг розглянутих взаємно протилежних процесів, призводить, як і завжди, до стану динамічної рівноваги, при якому в одиницю часу з поверхні твердої фази в розчин надходить стільки іонів Ag^+ і Cl^- , скільки їх осаджується з розчину. При досягненні цієї рівноваги утворюється насичений розчин. Отже, **насиченим називається розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою**. Константа такої рівноваги, згідно із законом діючих мас, дорівнює добутку концентрацій іонів у насиченому розчині. Ця величина, що є постійною за даної температури, називається **добутком розчинності та позначається ДР**. Так, для насиченого розчину AgCl, що знаходиться в рівновазі з осадом:



вираз для добутку розчинності має такий вигляд:

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

а для насиченого розчину Ag_2CrO_4 :



$$DP(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

Для знаходження добутку розчинності малорозчинного електроліту визначають тим або іншим способом його розчинність при даній температурі. Знаючи розчинність, легко обчислити і величину добутку розчинності, як показують наступні приклади.

Приклад 1. Обчислимо $DP(AgCl)$, знаючи, що насичений розчин $AgCl$ при $25^\circ C$ містить $1,86 \cdot 10^{-3}$ г солі в 1 л. Знаходимо насамперед молярну концентрацію $AgCl$ у насиченому розчині. З огляду на те, що молярна маса $AgCl$ дорівнює 143,3 г/моль, одержимо:

$$c(AgCl) = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{143,3 \text{ г/моль}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

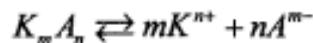
З кожного моля $AgCl$ при розчиненні утворюється 1 моль іонів Ag^+ та 1 моль іонів Cl^- . Отже, у насиченому розчині молярні концентрації іонів Ag^+ та іонів Cl^- будуть такі ж, як і молярна концентрація $AgCl$:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = c(AgCl) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$\begin{aligned} \text{Тоді: } DP(AgCl) &= [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = \\ &= 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 / \text{л}^2. \end{aligned}$$

Досить просто розв'язати й обернену задачу, а саме, за відомою величиною добутку розчинності обчислити розчинність електроліту.

Позначимо формулу малорозчинного електроліту як $K_m A_n$. Тоді рівняння дисоціації такого електроліту матиме такий вигляд:



Добуток розчинності дорівнюватиме:

$$DP(K_m A_n) = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Якщо позначити молярну концентрацію малорозчинного електроліту його насиченому розчині через $c(K_m A_n)$, то рівноважну молярну концентрацію катіонів K^{n+} можна розрахувати за такою формулою:

$$[K^{n+}] = m \cdot c(K_m A_n),$$

а рівноважну молярну концентрацію аніонів A^{m-} — за формулою:

$$[A^{m-}] = n \cdot c(K_m A_n)$$

Якщо у формулу для добутку розчинності підставити одержані рівноважні молярні концентрації іонів, то одержимо формулу:

$$\begin{aligned} DP(K_m A_n) &= [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \{m \cdot c(K_m A_n)\}^m \cdot \{n \cdot c(K_m A_n)\}^n = \\ &= m^m \cdot n^n \cdot \{c(K_m A_n)\}^{m+n} \end{aligned}$$

Звідси $c(K_m A_n)$, або розчинність, дорівнює:

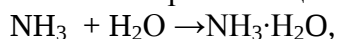
$$c(K_m A_n) = \sqrt[m+n]{\frac{DP}{m^m \cdot n^n}}$$

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 NH_4OH), що відповідно до принципу Ле Шательє сприяє зміщенню рівноваги у правий бік, тобто посилює розчинність амоніаку:



$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ - реакція не проходить.

Залежність розчинності газів від тиску виражає закон Генрі:

розчинність газу в рідині за умов сталої температури прямо пропорційна його парціальному тиску

$$m = k \cdot P', \quad (10)$$

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.

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 HCl 37-38% спочатку виділяється газоподібний хлороводень, а після досягнення концентрації 20,2 % при температурі 110°C починає кипіти нероздільна суміш HCl і H_2O .

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 % H_2O і має температуру кипіння $78,15^\circ\text{C}$.

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 розшаровування на дві фази, причому рідина з більшою густиною буде знаходитися знизу (рис. 5.23). 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 (168 °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 ($T_{кр} = 12,5^{\circ}\text{C}$), 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 компонента одночасно в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою).

Наприклад 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 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:

$$K_{\text{розп}} = C_A / C_B, \quad (11)$$

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.

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):

- сульфідів ($Me_2 S_y$),
- гідроксиди ($Me(OH)_y$),
- сульфати ($Me_2(SO_3)_y$),
- 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 $(CH_3COO)_y Me$ і CH_3COONH_4 ,
- нітрати $Me(NO_3)_y$ і NH_4NO_3 ,
- тіоціанати ($Me(CNS)_y$ і $NH_4(CNS)$),
- галогеніди (хлориди, броміди, йодиди) загального складу $MeHal_y$, за винятком галогенідів свинцю (II) $PbHal_2$, купруму (I) $CuHal$ і срібля (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.

Електроліти при розчиненні або розплавленні утворюють іони, рух яких і зумовлює їх електропровідність.

Залежно від механізму виникнення іонів електроліти умовно поділяються на дві групи: істинні та потенційні.

1. Істинні електроліти – це речовини з іонним зв'язком, які в розчинах і розплавах проводять електричний струм, а в твердому стані утворюють іонну кристалічну решітку і не мають електропровідності (рис. 6.1).

Процес розпаду істинного електроліту на іони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається **електролітичною дисоціацією**.

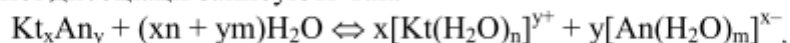
2. **Потенційні електроліти.** До них належать речовини з полярним ковалентним зв'язком: більшість кислот, деякі основи (водні розчини амоніаку NH_3 , гідразину N_2H_4 , органічних амінів тощо).

Потенційні електроліти – це речовини з молекулярною кристалічною решіткою, які в твердому і розплавленому стані не проводять електричного струму, але здатні утворювати іони при взаємодії їх молекул з полярними розчинниками.

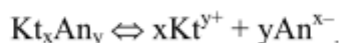
Сучасна теорія електролітичної дисоціації складалася на основі гіпотези Арреніуса про розщеплення молекул на іони, гідратної теорії Менделєєва, яка стверджувала, що розчинена речовина обов'язково вступає у хімічну взаємодію з молекулами розчинника, і робіт Каблукова, присвячених сольватації іонів.

Теорія електролітичної дисоціації містить декілька положень.

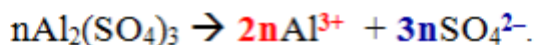
1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладом на позитивно і негативно заряджені іони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Для запису в загальному вигляді рівняння електролітичної дисоціації, яка відбувається у водному розчині, символами Kt і An позначають відповідно *позитивно заряджений іон (катіон)* і *негативно заряджений іон (аніон)*, а індексами x і y – кількості іонів кожного знака. З урахуванням процесу гідратації, внаслідок якої утворюється гідрат катіона з n молекулами води і гідрат аніона з m молекулами води, повне рівняння електролітичної дисоціації записують так:



але частіше користуються спрощеним рівнянням дисоціації, не враховуючи процесу гідратації:



При цьому сумарний заряд аніонів за абсолютною величиною дорівнює сумарному заряду катіонів, тому електроліт в цілому електронейтральний. Наприклад, при дисоціації алюміній сульфату сумарний заряд аніонів дорівнює $-6n$, а сумарний заряд катіонів $+6n$:



2. При пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліту іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода (саме тому вони одержали назву **катіон**), а негативно заряджені – до анода, тому вони називаються **аніон** (рис. 6.4).
3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпадом молекул на іони відбувається зворотний процес – *сполучення іонів у молекули* – **асоціація**, або **рекомбінація**.
4. Електрична провідність і колігативні (загальні) властивості розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та іонів.
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

Різні речовини дисоціюють неоднаково, але і одна і та сама сполука може піддаватися дисоціації по-різному залежно від умов. Для оцінювання та порівняння міри розкладу речовин на іони користуються величиною ступеня дисоціації.

Ступінь дисоціації α – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації у розчині:

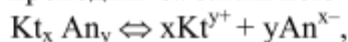
$$\alpha = C_{\text{дис}}/C_{\text{заг}}, \quad (6.1)$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно молярна концентрація продисоційованого електроліту і загальна концентрація, моль/л. Зважаючи на те, що молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини ν до об'єму розчину ($C = \nu/V$), то за умов постійного об'єму рівняння (6.1) набуває вигляду:

$$\alpha = \nu_{\text{дис}}/\nu_{\text{заг}}. \quad (6.2)$$

Оскільки здатність речовин до дисоціації залежить від багатьох умов, то і ступінь дисоціації є функцією багатьох перемінних, тому на величину α впливають різні чинники.

Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас. Тому для слабого електроліту $Kt_x An_y$, електролітична дисоціація якого проходить за загальною схемою



константа рівноваги матиме вигляд:

$$K = \frac{[Kt^{y+}]^x \cdot [An^{x-}]^y}{[Kt_x An_y]},$$

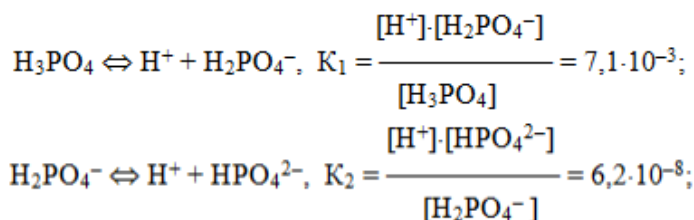
де $[Kt^{y+}]$ і $[An^{x-}]$ – молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів, а $[Kt_x An_y]$ – молярна концентрація недисоційованих молекул. Нагадаємо, що за допомогою квадратних дужок позначають молярну концентрацію речовини у рівноважному стані.

Константа рівноваги K процесу дисоціації слабого електроліту називається **константою дисоціації $K_{\text{дис}}$** і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на іони.

Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{\text{дис}}$ свідчить про його високу здатність до дисоціації.

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури. Значення констант дисоціації наводяться у спеціальних довідниках.

Для електролітів, що дисоціюють у декілька стадій, кожному ступеню дисоціації відповідає своє значення константи дисоціації. Наприклад, для ортофосфорної кислоти:



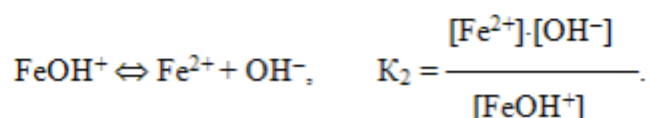
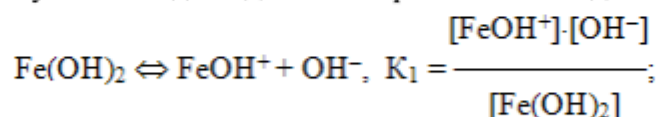
Приклад 6.1. Написати рівняння дисоціації основ: калій гідроксиду і ферум (II) гідроксиду, скласти вираз константи дисоціації.

Розв'язок. Калій гідроксид – луг, належить до сильних електролітів і піддається у розчинах повній дисоціації:



Оскільки KOH є сильним електролітом, він не підкоряється закону діючих мас і константа дисоціації для нього не записується.

Ферум (II) гідроксид, навпаки, належить до слабких електролітів, тому дисоціює по двом ступеням, кожному з яких відповідає свій вираз константи дисоціації:



Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює *закон розведення Оствальда*. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабого бінарного електроліту KtAn, в якому символом Kt позначений катіон, а An – аніон:



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через C (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації дорівнює αC . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості іонів обох знаків, причому, їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул:

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

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (6.4)$$

Рівнянням (6.4) математично виражений **закон розведення Оствальда**.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (6.4) прирівнюється до одиниці ($1 - \alpha \sim 1$), а закон розведення набирає вигляду:

$$K = \alpha^2 C, \quad (6.5)$$

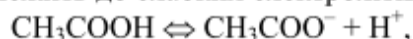
звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (6.6)$$

Рівняння (6.6) дає можливість сформулювати **закон розведення Оствальда**: у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

Приклад 6.3. Обчислити ступінь дисоціації і концентрацію іонів гідрогену в розчині оцтової кислоти концентрації 0,1М, якщо $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Оцтова кислота належить до слабких електролітів, дисоціює частково:



тому для неї концентрація іонів гідрогену визначається добутком ступеня дисоціації на загальну концентрацію кислоти

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}},$$

а ступінь дисоціації обчислюється згідно із законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді концентрація іонів гідрогену:

$$[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Приклад 6.4. Скільки грамів KNO_3 розпалося на іони в 500 мл розчину концентрації 0,8М, якщо $\alpha = 70\%$?

Розв'язок. Калій нітрат належить до сильних електролітів, тому практично повністю розкладається на іони:



Як видно із завдання, об'єм розчину і концентрація дорівнюють:

$$V_{\text{розч}} = 500 \text{ мл} = 0,5 \text{ л,}$$

$$C_{\text{М}} = 0,8\text{М} = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Знайдемо загальну кількість речовини калій нітрату

$$\nu(\text{KNO}_3)_{\text{заг}} = C_{\text{М}} \cdot V_{\text{розч}} = 0,8 \cdot 0,5 = 0,4 \text{ моль.}$$

Ступінь дисоціації ($\alpha = 70\%$) показує, скільки відсотків загальної кількості піддається дисоціації, або в частках одиниці: $\alpha = 0,7$.

Обчислимо кількість речовини і масу солі KNO_3 , що розпалося на іони, які позначимо відповідно $\nu(\text{KNO}_3)_{\text{дис}}$ і $m(\text{KNO}_3)_{\text{дис}}$:

$$\nu(\text{KNO}_3)_{\text{дис}} = \alpha \cdot \nu(\text{KNO}_3)_{\text{заг}} = 0,7 \cdot 0,4 = 0,28 \text{ моль.}$$

$$m(\text{KNO}_3)_{\text{дис.}} = \nu(\text{KNO}_3)_{\text{дис}} \cdot M(\text{KNO}_3) = 0,28 \cdot 101 = 28,3 \text{ г.}$$

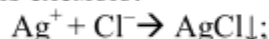
Приклад 6.7. Які з вказаних пар іонів можуть одночасно знаходитися в розчині: а) Na^+ і PO_4^{3-} ; б) Na^+ і OH^- ; в) Ag^+ і Cl^- ; г) Cu^{2+} і S^{2-} ?

Розв'язок. Одночасно знаходитися в розчині можуть лише такі іони, що не вступають у взаємодію один з одним, тобто разом утворюють сильні електроліти: сильні основи та кислоти, розчинні у воді солі.

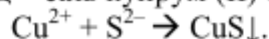
а) пара іонів Na^+ і PO_4^{3-} є складовими розчинної у воді солі (Na_3PO_4), яка є сильним електролітом і повністю розпадається на іони; отже, задані іони можуть одночасно знаходитися в розчині, не вступаючи у взаємодію;

б) іони Na^+ і OH^- відповідають сильній основі (лугу NaOH), тому вони також можуть одночасно існувати в розчині;

в) іони Ag^+ і Cl^- не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинну сіль згідно із схемою:

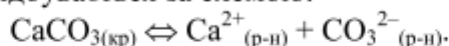


г) іони Cu^{2+} і S^{2-} теж не можуть одночасно знаходитися у розчині, тому що разом вони утворюють нерозчинний у воді осад – сіль купрум (II) сульфід:

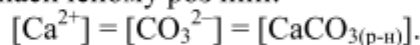


Приклад 6.17. Визначити розчинність CaCO_3 , якщо добуток розчинності для цієї солі дорівнює $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

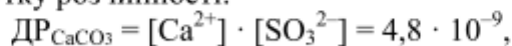
Розв'язок. Розчинення солі відбувається за схемою:



Із рівняння випливає, що у насиченому розчині концентрації іонів дорівнюють молярній концентрації солі у насиченому розчині:



А саме молярна концентрація солі у її насиченому розчині і уявляє собою розчинність цієї солі. Запишемо вираз добутку розчинності:



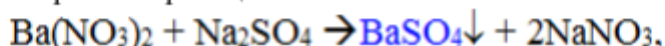
звідки розчинність CaCO_3 :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\text{ДР}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

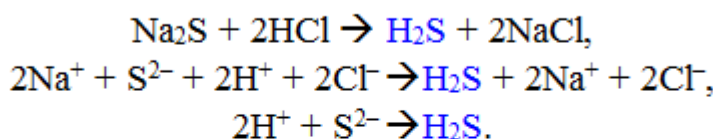
Реакції між іонами у розчинах відбуваються тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції.

Розглянемо окремі випадку перебігу іонних реакцій.

1. Утворення осаду. Якщо до розчину солі барію додати розчин, що містить сульфат-іони, то випадає осад BaSO_4 (рис. 6.10 а). Ця взаємодія відображається за допомогою молекулярних та іонних рівнянь реакції:



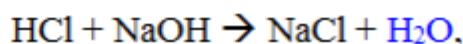
2. Утворення леткої речовини. Прикладами можуть бути реакції, внаслідок яких виділяються газоподібні речовини (рис. 6.10 б): H_2S , NH_3 , CO_2 тощо.



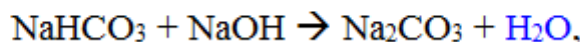
3. Утворення малодисоційованої сполуки внаслідок перебігу таких процесів:

➤ Реакцій нейтралізації, в яких утворюється вода. Реакції нейтралізації можуть відбуватися при взаємодії різних вихідних речовин, наприклад:

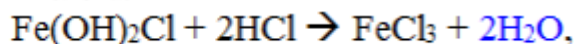
- кислота і основа (рис. 6.10 в):



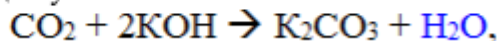
- кисла сіль і луг:



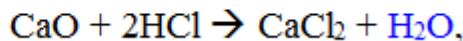
- основна сіль і кислота:



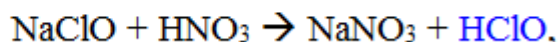
- кислотний оксид і луг:



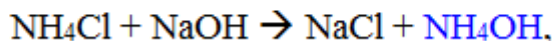
- основний оксид і кислота:



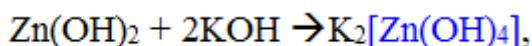
➤ Реакції, в яких утворюється слабка кислота:



➤ Реакції утворення слабкої основи:



➤ Реакції утворення комплексних іонів:



Більшість солей у водних розчинах не тільки піддається процесу гідратації, внаслідок якої катіони і аніони, що входять до складу солей, оточуються диполями води, але й процесу гідролізу (від грецьких слів *гідро* – вода і *ліз* – розклад).

Гідроліз солей – це взаємодія складових частин солі з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи основи, кислої чи основної солі.

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ Лужне середовище
	$\text{HON} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	
	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$	

a

	$\text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$	$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$ Кисле середовище
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+$	
	$\text{Al}^{3+} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	
	$\text{AlCl}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	

б

	$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ Нейтральне середовище
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$	

в

	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ Нейтральне середовище
	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	