

Розчини, суміші, їхні типи, склад, методи розділення

Розчини – гомогенні (однорідні) суміші з двох, (або кількох) речовин, відносні кількості яких можуть значно змінюватись.

Будь-який розчин складається з розчиненої речовини (речовин) і розчинника, тобто середовища, у якому молекули або йони цієї речовини рівномірно розподілені.

Розчинник – це компонент розчину, агрегатний стан якого при утворенні розчину не змінюється. Якщо змішуються тверда речовина з твердою, рідина з рідиною або газ із газом, розчинником вважають той компонент, кількість якого більша. Іноді гази розчиняються у твердих речовинах, наприклад, водень – у металах (платині, паладії).

За агрегатним станом розрізняють *тверді* (металічні сплави), *газоподібні* (наприклад, повітря) і *рідкі* розчини. Найчастіше під словом «розчин» розуміють рідину.

За розміром частинок розчини поділяють на:

- молекулярні (істинні) розчини ($<10^{-9}$ м);
- колоїдні розчини (10^{-9} - 10^{-7} м), або золі;
- грубодисперсні системи ($>10^{-7}$ м);

Суміші – це сукупність різних речовин, з яких може складатись одне фізичне тіло. Кожну речовину, що міститься в суміші, називають компонентом. При змішуванні нова речовина не виникає. Усі речовини, які входять до складу суміші, зберігають притаманні їм властивості. Але фізичні властивості суміші, як правило, відрізняються від фізичних властивостей окремих компонентів. Суміші бувають однорідними і неоднорідними.

Однорідні (гомогенні) суміші – це суміші, у яких компоненти змішані на молекулярному рівні (однофазний матеріал); їх неможливо виявити при розгляданні неозброєним оком і навіть при використанні потужних оптичних приладів. Наприклад, водні розчини цукру, кухонної солі, спирту, оцтової кислоти, металічні сплави, повітря.

Неоднорідні (гетерогенні) суміші формують так звані дисперсні системи. Вони утворюються при змішуванні двох і більше речовин, які не розчиняються одна в одній (не утворюють однорідних систем) і не реагують хімічно. Компоненти дисперсних систем називають дисперсійним середовищем і дисперсною фазою; між ними існує поверхня розділу.

За розміром частинок дисперсної фази системи поділяють на:

- грубодисперсні ($> 10^{-5}$ м);
- мікрогетерогенні (10^{-7} - 10^{-5} м);
- ультрамікрогетерогенні (10^{-9} - 10^{-7} м), або золі (колоїдні системи).

Якщо частинки дисперсної фази мають однаковий розмір, системи називають монодисперсними; якщо різний – полідисперсними (такими є практично всі природні системи). Залежно від агрегатного стану дисперсійного середовища і дисперсної фази, розрізняють такі прості дисперсні системи:

Розчини

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва
газоподібна	газоподібне	механічна суміш газів*
	рідке	газова емульсія, піна
	тверде	пористе тіло (тверда піна)
рідка	газоподібне	аерозоль
	рідке	емульсія
	тверде	капілярні системи
тверда	газоподібне	аерозоль
	рідке	суспензія, золь, завись
	тверде	тверда гетерогенна система

Пористі тіла за розміром порожнин поділяють на:

- мікропористі (< 2 нм);
- л'єзопористі (2-50 нм);
- макропористі (> 50 нм).

Суміші розділяють за допомогою фізичних методів. Для розділення неоднорідних сумішей використовують відстоювання, фільтрування, флотацію та інколи дію магніту.

Відстоювання	Для розділення суміші, що містить тверді нерозчинні у воді частинки або нерозчинні одна в одній рідині. Тверді нерозчинні частинки або краплини рідини осідають на дно посудини чи спливають на поверхню суміші. За допомогою ділильної лійки розділяють рідини, які не змішуються	глина і вода; мідні ошурки, тирса і вода; олія і вода
Фільтрування	Для розділення суміші розчинних і нерозчинних у розчиннику речовин. Тверді нерозчинні частинки залишаються на фільтрі	вода + пісок; вода + тирса
Флотація	Для розділення сумішей речовин з різними показниками змочуваності	Збагачення корисних копалин
Дія магніту	Для розділення сумішей, які містять залізо чи інші метали (Ni, Co), що притягуються магнітом (ферромагнетики)	залізо + сірка; залізо + пісок

Для розділення однорідних сумішей використовують випарювання і перегонку (дистиляцію).

Випарювання	Розчинник випаровується, а розчинена речовина залишається у твердій фазі на дні чашки для випарювання	вода і сіль; вода і цукор
Перегонка (дистиляція)	Для розділення рідин, які розчинені одна в одній. Метод базується на різниці їхніх температур кипіння. Рідкі суміші нагрівають у колбі і компоненти суміші видаляють при різних температурах	природна вода; спирт і вода; нафта

Якщо розміри частинок дисперсної фази не перевищують розмірів молекул чи йонів (до 1 нм), такі системи називають істинними розчинами.

Розчинність речовини k_s (від лат. «solvere» розчиняти) – це здатність речовини розчинятись у розчиннику; визначається кількістю речовини, яка може розчинитись у певній кількості розчинника, утворивши за даної температури насичений розчин.

Розчинність твердих і рідких речовин у воді з підвищенням температури зазвичай суттєво збільшується, хоча трапляються й такі випадки, коли вона зростає незначною мірою (NaCl , AlCl_3) або навіть зменшується (Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 , $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$). Розчинність газів зростає з підвищенням тиску і зменшується з підвищенням температури.

Полярні (ковалентні та йонні) сполуки добре розчиняються в полярних розчинниках, а неполярні сполуки – у неполярних. Наприклад, у воді (H_2O – полярна молекула) добре розчиняються нижчі спирти, альдегіди, карбонові кислоти. Їхню високу розчинність пояснюють тим, що функціональні групи молекул цих речовин – гідроксильна $-\text{OH}$, альдегідна $-\text{CHO}$, карбоксильна $-\text{COOH}$ – є полярними (однак зі збільшенням кількості атомів Карбону у відповідних молекулах їхня розчинність зменшується). І навпаки, вуглеводні (неполярні) змішуються один з одним у будь-яких співвідношеннях. У воді такі речовини розчиняються погано або не розчиняються зовсім. Йод I_2 (неполярна молекула) у воді не розчиняється зовсім, проте добре розчиняється в органічних розчинниках.

Деякі сполуки мають необмежену розчинність (спирт у воді, сульфатна кислота у воді), а інші розчиняються в обмежених кількостях.

Важливою характеристикою розчину є його концентрація. Концентрацією розчину називають кількість розчиненої речовини в одиниці маси або об'єму розчину.

Під час розчинення кристала в рідині молекули (або йони) речовини відриваються від кристала і дифундують між молекулами розчинника. Як тільки почалось розчинення, спостерігається і зворотній процес – кристалізація. У міру зростання концентрації розчиненої речовини процес розчинення уповільнюється, а процес кристалізації прискорюється. Коли швидкості обох процесів вирівнюються і встановлюється їхня динамічна рівновага, розчин стає насиченим.

Насичений розчин – це розчин, у якому за певної температури дана речовина більше не може розчинятись.

Відповідно *ненасичений* розчин – це розчин, у якому за певної температури дана речовина ще може розчинятись. Концентрація розчиненої речовини у ненасичених розчинах менша, ніж у насичених.

Концентрацію насиченого розчину (за певної температури) виражають через масу речовини в 100 г розчинника (зазвичай води) і називають *коефіцієнтом розчинності, k_s* . Так, запис $k_s^{50}(\text{KBr})=80,8$ г означає, що в 100 г води за температури 50 °C може розчинитись щонайбільше 80,8 г калій бромиду.

Добре розчинними речовинами вважають такі, коефіцієнт розчинності яких більш ніж 10 г, малорозчинними – розчинність яких від 10 до 0,01 г, нерозчинними – менш ніж 0,01 г.

За певних умов (наприклад, поступово й обережно охолоджуючи насичений розчин) можна отримати *перенасичений* розчин, коли концентрація розчиненої речовини у перенасичених розчинах більша, ніж у насичених. Тривалий час (у спокою) такий розчин може існувати без змін. Але якщо його струснути або внести в нього кристалик розчиненої речовини (зародок кристалізації), починається активний процес кристалізації надлишку розчиненої речовини.

Вираження складу розчинів (сумішей).

Зручною характеристикою розчину є представлення складу у частках: *масова частка* ω ,

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m(\text{solution})}$$

де $\omega(x)$ – масова частка розчиненої речовини X, $m(x)$ – маса розчиненої речовини X, г, $m(\text{solution})$ – маса розчину ($m(X) + m(\text{розчинника})$), г.

мольна частка χ ,

$$\chi(x) = \frac{\nu(x)}{\nu(\text{solution})}$$

де $\chi(x)$ – мольна частка розчиненої речовини X, $\nu(x)$ – кількість молів розчиненої речовини X, г, $\nu(\text{solution})$ – сумарна кількість молів розчину ($\nu(x) + \nu(\text{розчинника})$), г.

об'ємна частка φ ,

$$\varphi(x) = \frac{V(x)}{V(\text{solution})}$$

де $\varphi(x)$ – об'ємна частка розчиненої речовини X, $V(x)$ – об'єм розчиненої речовини X, г, $V(\text{solution})$ – сумарна об'єм розчину ($V(x) + V(\text{розчинника})$), г.

Молярна концентрація C_M (г/моль) показує, яка кількість розчиненої речовини міститься в 1 л розчину:

$$C_M = \frac{\nu(x)}{V(\text{solutin})}$$

де C_M – молярна концентрація (молярність розчину) речовини X, моль/л, $\nu(x)$ – кількість речовини X в розчині, моль, $V(\text{solutin})$ – об'єм розчину, л.

$$\text{Оскільки } \nu(x) = \frac{m(x)}{M(x)} \text{ то } C_M = \frac{m(x)}{M(x)V(\text{solutin})}$$

де $m(x)$ — маса розчиненої речовини X, г, $M(x)$ — молярна маса речовини X, г/моль, $V(\text{р-ну})$ — об'єм розчину, л.

Розчин, у 1 літрі якого міститься 1 моль розчиненої речовини, називають молярним (одно молярним). Позначається літерою «М». Наприклад, запис 1 М (KOH) — одномолярний розчин їдкого калі — означає, що 1 л розчину містить 1 моль речовини KOH, тобто 56 г.

Моляльна концентрація C_m (моль/г) показує, яка кількість розчиненої речовини міститься в 1000 г розчинника:

$$C_m = \frac{V(x)}{m_2}$$

де C_m – моляльна концентрація (моляльність розчину) речовини X, моль/л, $v(x)$ – кількість речовини X в розчині, моль, m_2 – маса розчинника, г.

Нормальність C_N (моль-екв/л, г-екв/л) – кількість еквівалентів даної речовини в 1 літрі розчину.

$$C_N = \frac{Ekv(x)}{V(\text{solution})} \quad (\text{фактично } C_N = C_M \times Ekv)$$

де C_N – нормальність розчину, (моль-екв/л, г-екв/л), Ekv – еквівалент речовини X, (моль-екв/л, г-екв/л), $V(\text{solution})$ – об'єм розчину, л.

Для запису концентрації таких розчинів використовують скорочення «Н» або «N». Наприклад, розчин, що містить 0,1 моль-екв/л, називають децинормального і записують як 0,1Н.

Титр розчину – маса розчиненої речовини в 1 мл розчину.

$$T = \frac{m_1}{V}$$

где: m_1 – маса розчиненої речовини, г; V – об'єм розчину, мл.

Важливою для розрахунків величиною є *густина розчину*. Між густиною розчинів та їхнім складом є залежність, яку відображають у графіках, таблицях. Склад розчину певної речовини можна визначити, якщо виміряти його густину.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{г/см}^3, \text{г/мл})$$

Відносну густину рідких розчинів вимірюють за допомогою ареометрів. Вона означає відношення густини розчину до густини дистильованої води. Густина розчинів залежить від температури (температура вимірювання вказана на кожному ареометрі, градування простих ареометрів проводять за температури 20 °С).

Сольватна теорія утворення розчинів

При розчиненні багатьох речовин їх молекули (або іони) зв'язуються з молекулами розчинника, утворюючи проміжні «сполуки» *сольвати*, цей процес називається *сольватацією*. В окремому випадку, коли розчинником є вода, ці сполуки називаються *гідратами*, а процес їх утворення – *гідратацією*.

Процес розчинення можливо розділити на три послідовні стадії:

- 1) процес сольватації (+Q, виділення теплоти);
- 2) процес іонізації (–Q, поглинання теплоти);
- 3) процес дифузії (вирівнювання концентрації, без теплового ефекту).

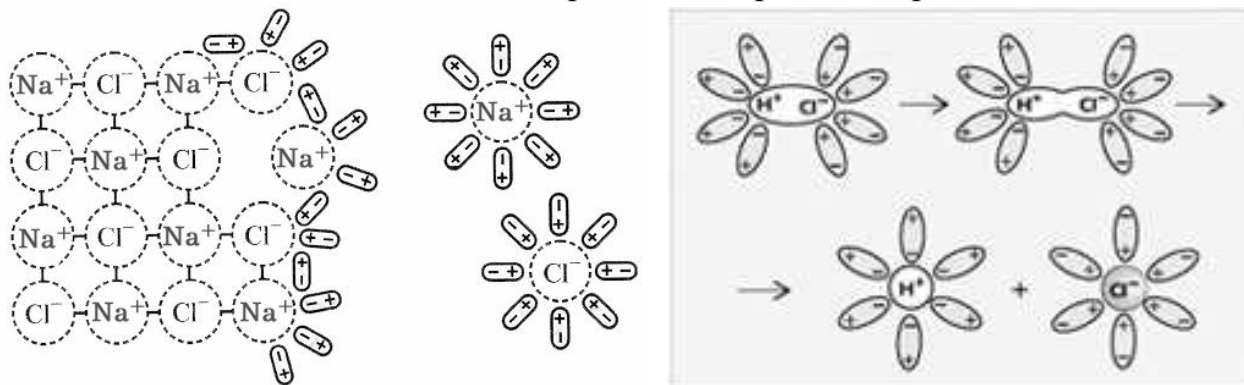
Енергетичною характеристикою розчинення є теплота утворення розчину, що розглядається як алгебраїчна сума теплових ефектів всіх ендо- та екзотермічних стадій процесу. Найбільш значними серед них є:

- поглинання теплоти – процес руйнування кристалічної решітки, розриви хімічних зв'язків в молекулах;
- виділення теплоти – процес утворення продуктів взаємодії розчиненої речовини з розчинником (гідратів);

Процес дифузії відбувається самодовільно без виділення та поглинання теплоти.

Якщо енергія руйнування кристалічної решітки менше енергії гідратації розчиненої речовини, то розчинення йде з виділенням теплоти (спостерігається розігрівання). Так, розчинення NaOH – екзотермічний процес: на руйнування кристалічної решітки витрачається 884 кДж/моль, а при утворенні гідратованих іонів Na^+ і OH^- виділяється відповідно 422 і 510 кДж/моль. Якщо енергія кристалічної решітки більше енергії гідратації, то розчинення протікає з поглинанням теплоти (при приготуванні водного розчину NH_4NO_3 спостерігається зниження температури).

Залежно від природи розчиненої речовини, сольвати можуть утворюватися різними шляхами. Так, при розчиненні речовин з іонним структурою молекули розчинника утримуються близько іона силами електростатичного притягання. У цьому випадку говорять про іон-дипольну взаємодію. Крім того, може мати місце донорно-акцепторний зв'язок. Тут іони розчиненої речовини зазвичай виступають в якості акцепторів, а молекули розчинника – як донорів електронних пар. В такій взаємодії можуть брати участь розчинники, молекули яких володіють не поділеними електронними парами (наприклад, вода, аміак).



При розчиненні речовин з молекулярною структурою сольвати утворюються внаслідок диполь-дипольної взаємодії. Диполі розчиненої речовини можуть бути при цьому постійними (у речовин з полярними молекулами) або наведеними (у речовин з неполярними молекулами). Припущення про існування у водних розчинах гідратів було висловлено і обґрунтовано в вісімдесятих роках XIX століття Д. Менделєєвим, який вважав, що розчинення – не тільки фізичний, але і хімічний процес, що речовини, які розчиняються у воді, утворюють з нею з'єднання.

Рівняння *Гіббса-Дюгема*, пов'язує зміни температури T , тиску p і хімічного потенціалів компонентів μ_i рівноважних термодинамічних систем. У загальному вигляді записується в формі:

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

де S і V – ентропія і об'єм системи, n_i – число молей i -того компонента.

Для процесів, що відбуваються при постійних T і p , рівняння *Гіббса-Дюгема* встановлює зв'язок між змінами хімічних потенціалів компонентів і широко використовується в термодинаміки розчинів. Для розчинів неелектролітів використовують наступні форми рівняння:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad \sum_i x_i d \ln a_i = 0$$

де $x_i = n_i / \sum n_i$ – молярна частка i -го компонента, a_i – його активність, яка пов'язана з μ_i співвідношенням:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

де μ_i^0 – хімічний потенціал компонента за стандартних умов, R – газова стала).

Форма запису рівняння Гіббса-Дюгема для коефіцієнтів активності γ_i залежить від способу вираження концентрації (в молярних частках, молярності або молярності). При вираженні концентрації в молярних частках для розчинів неелектролітів $\gamma_i = a_i / x_i$ і рівняння Гіббса-Дюгема має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

Для розчинів електролітів розроблені спеціальні форми запису *рівняння Гіббса-Дюгема* $\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$; з його допомогою перевіряють термодинамічну узгодженість експериментально визначених значень активності речовин.

Розчини неелектролітів. Внаслідок того, що в розведених розчинах відсутні сили взаємодії між молекулами розчиненої речовини, такі розчини наближено розглядають як «ідеальні» системи. Властивості розчинів, які залежать лише від їх концентрації, і не залежать від природи розчиненої речовини називаються *колігативними*.

Осмоз. Якщо розчин і розчинник розділити напівпроникною перегородкою, через яку проходять молекули розчинника і не проходять молекули розчиненої речовини, то настає одностороння дифузія молекул розчинника через мембрану. Процес односторонньої дифузії молекул через напівпроникну перегородку називається *осмосом*, а тиск, який потрібно прикласти до перегородки, що припинити осмос, називається *осмотичним тиском*. Динамічна рівновага (стан, при якому кількість молекул розчинника, що проходять через мембрану в обох напрямках за одиницю часу стає однаковою), встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск розчину рівноважений висотою стовпа рідини у трубці (висота h на рис.)

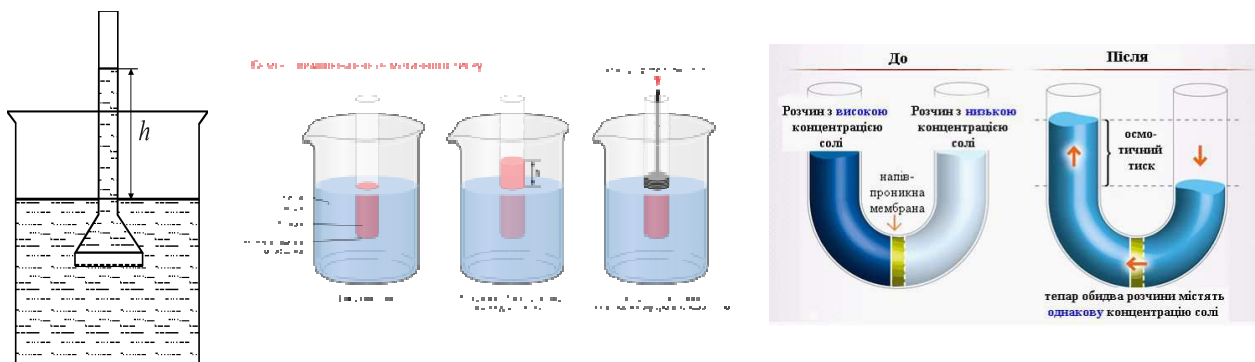


Рис. Схема приладу для визначення осмотичного тиску

У 1886 році Вант-Гофф показав, що *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона при даній температурі перебувала в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину*. Це і є закон осмотичного тиску: $p_{\text{осм.}} = \frac{n}{V}RT$, де n – число моль розчиненої речовини; V – об'єм розчину; R – універсальна газова стала; T – температура. Оскільки молярна концентрація $C_M = \frac{n}{V}$, то $p_{\text{осм.}} = C_M RT$, тобто осмотичний тиск розбавленого розчину прямо пропорційний його молярній концентрації і температурі. За рівнянням осмотичного тиску можна обчислити молекулярні маси M розчинених речовин. Оскільки $C_M = \frac{m}{M \cdot V}$ (m – маса розчиненої речовини в грамах, що міститься в 1 л розчину), то $p_{\text{осм.}} = \frac{m}{M \cdot V} RT$, звідки $M = \frac{mRT}{p_{\text{осм.}}}$ (оскільки $V=1$). Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*.

Тиск пари розчинів. Розчинена речовина утруднює випаровування молекул розчинника внаслідок взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника, тому при сталій температурі тиск пари над розчином нелеткої речовини менший, ніж над розчинником. Отже, крива тиску пари над розчином буде лежати нижче від кривої тиску пари чистого розчинника (рис.).

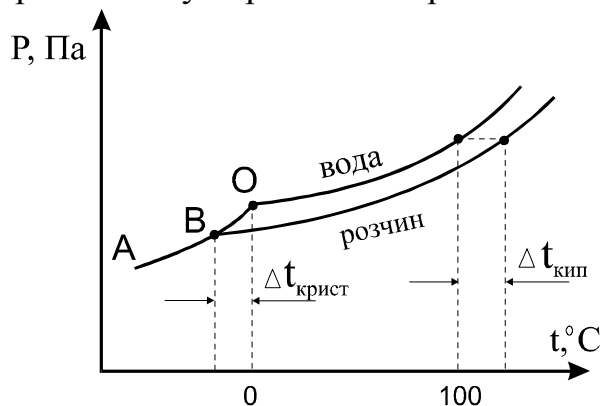


Рис. Криві тиску пари чистої води і розчину

Залежність зниження тиску пари розчинів від їхньої концентрації виражається *першим законом Рауля* (1887 р.): *відносне пониження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини*:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}, \text{ де } p_0 - \text{ тиск пари чистого розчинника; } p - \text{ тиск пари}$$

розчину; V_1 – кількість моль розчиненої речовини, V_2 – кількість моль розчинника. Позначивши $p_0 - p = \Delta p$, одержуємо: $\Delta p = p_0 \frac{V_1}{V_1 + V_2}$. Якщо у рівняння

замість V_1 поставити величину $\frac{m}{M}$ (m – маса розчиненої речовини в 1 л розчину, M – молярна маса розчиненої речовини), тоді для дуже розведених розчинів (V_1

$$\text{набагато менше від } V_2) \text{ одержуємо: } \Delta p = p_0 \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{V_2} \text{ і } M = \frac{p_0 m}{\Delta p V_2}.$$

Температура кипіння і температура замерзання розчинів. Температура кипіння і температура замерзання розчинів залежить від тиску пари розчинів. Пониження тиску пари розчину спричиняє підвищення температури кипіння або пониження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника. Рауль показав, що *підвищення температури кипіння* ($\Delta t_{\text{кип.}}$) *або зниження температури замерзання* ($\Delta t_{\text{зам.}}$) *розчину прямо пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини* (другий закон Рауля): $\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$; $\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$, де C_m – моляльна концентрація розчину (число моль розчиненої речовини в 1000 г розчинника; E і K – коефіцієнти пропорційності, які називаються *ебуліоскопічною константою* (E) та *кріоскопічною константою* (K). При $C_m=1$ $\Delta t_{\text{кип.}}=E$; $\Delta t_{\text{зам.}}=K$. Отже, ебуліоскопічна і кріоскопічна константи показують відповідно підвищення температури кипіння або пониження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно з температурами кипіння і замерзання чистого розчинника. Якщо відомі експериментальні значення $\Delta t_{\text{кип.}}$ і $\Delta t_{\text{зам.}}$, то на основі *другого закону Рауля* можна визначити молярну масу розчиненої речовини: так як $C_m = \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{G}$ (g – маса розчиненої речовини в г; G – маса розчинника; M – молярна маса розчиненої речовини), то $\Delta t_{\text{кип.}} = E \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{G}$ та $\Delta t_{\text{зам.}} = K \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{G}$.

Розчини електролітів. Серед речовин розрізняють електроліти та неелектроліти. *Електролітами* називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Розчини і розплави *неелектролітів* електричний струм не проводять. Носіями електричного струму в розчинах (розплавах) електролітів є *іони*. Тому електролітами є речовини, молекули яких в розчині або розплаві дисоціюють (розпадаються) на іони. Якщо замість розчинів неелектролітів візьмемо розчини електролітів тієї ж концентрації, то для останніх спостерігаються істотні відхилення від *законів Рауля та Вант-Гоффа*. Експериментальні значення величин Δp , $p_{\text{осм.}}$, $\Delta t_{\text{кип.}}$, $\Delta t_{\text{зам.}}$ для розчинів електролітів більші за теоретично обчислені за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Тому для оцінки міри відхилення розчинів електролітів від

розбавлених розчинів неелектролітів Вант-Гофф запропонував ввести так званий поправочний, або ізотонічний коефіцієнт (i), який є відношенням відповідних експериментальних значень величин до теоретично обчислених: $i = \frac{\Delta p_{\text{експ.}}}{\Delta p_{\text{теор.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип. експ.}}}{\Delta t_{\text{кип. теор.}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам. експ.}}}{\Delta t_{\text{зам. теор.}}} = \frac{P_{\text{осм. експ.}}}{P_{\text{осм. теор.}}}$. Ізотонічний коефіцієнт $i > 1$. Відхилення властивостей розчинів електролітів від законів, що описують властивості розчинів неелектролітів, є наслідком дисоціації електролітів на їх складові частинки.

Теорія електролітичної дисоціації. Основні положення теорії електролітичної дисоціації, сформульовані Сванте Арреніусом, наступні:

1. Електроліти при розчиненні або в розплаві дисоціюють на іони.
2. При проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту спостерігається напрямлений рух іонів: позитивно заряджені іони (катіони) рухаються до катоду; негативно заряджені іони (аніони) рухаються до аноду.
3. Процес дисоціації є оборотнім.

Згідно з Каблуковим, іони з водою утворюють гідратовані іони. Сила взаємодії між протилежно зарядженими іонами в розчині послаблюється також і тому, що у розчинах з великими значеннями діелектричної проникності (ϵ) енергія електростатичної взаємодії в ϵ раз менша, ніж у вакуумі, де $\epsilon=1$:

$F = \frac{z_1 z_2 e^2 N_A}{\epsilon r}$, де F – сила взаємодії між іонами; z – заряд іона; N_A – число

Авогадро; ϵ – діелектрична проникність середовища; r – віддаль між центрами іонів. У розчинниках, які мають велике значення ϵ , наприклад, у воді ($\epsilon=81$), мурашиній кислоті ($\epsilon=56$), рідкому HCN ($\epsilon=95$), електроліти дисоціюють значно краще, ніж у розчинниках з малим значенням (ϵ).

Ступінь електролітичної дисоціації. Здатність електроліту дисоціювати на іони кількісно оцінюється за допомогою *ступеня дисоціації* α . α показує, яка частка від загального числа молекул розчиненої речовини розпалася на іони (продисоціювала): $\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{заг.}}}$, де C – молярна концентрація розчину (моль/л). α

часто виражають і в процентах: $\frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{заг.}}} \cdot 100\%$. За величиною ступеня дисоціації

розчинів усі електроліти поділяють на сильні і слабкі. До *сильних електролітів* належать речовини, які у розчині практично повністю дисоціюють на іони. *Слабкі електроліти* у розчинах дисоціюють частково. Характерною особливістю слабких електролітів є встановлення динамічної рівноваги між іонами і молекулами розчиненої речовини.

Ізотонічний коефіцієнт. Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за величиною ізотонічного коефіцієнту або шляхом вимірювання електропровідності розчинів різної концентрації. Позначимо: C – загальна концентрація електроліту (моль/л), α – ступінь електролітичної дисоціації, n – число іонів, на які дисоціює одна молекула. Тоді $C\alpha$ – число молекул, що продисоціювали; $C\alpha n$ – число іонів, які при цьому утворилися, тоді число молекул, які не продисоціювали, складатиме $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$.

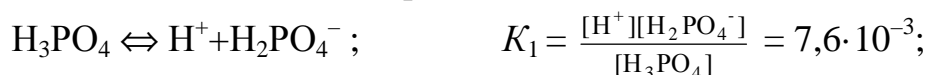
Ізотонічний коефіцієнт i є відношенням числа реально існуючих в розчині часток (число непродисоційованих молекул + число іонів) до числа часток розчиненої речовини: $i = \frac{C(1-\alpha) + (Cn\alpha)}{C}$; звідки $iC = C(1-\alpha) + Cn\alpha$; $i = 1 - \alpha + \alpha n$; $i = 1 + \alpha(1+n)$; $i-1 = \alpha(n-1)$; $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$.

i визначають за експериментальними і розрахованими значеннями Δp , $p_{\text{осм.}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$, а також за величиною електропровідності розчину: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ (λ – еквівалентна електропровідність розчину; λ_{∞} – еквівалентна електропровідність того самого електроліту при безмежному розбавленні). Еквівалентна електропровідність – це електропровідність стовпчика розчину, що містить 1 еквівалент електроліту, і який знаходиться між електродами, відстань між якими дорівнює 1 см. Еквівалентну електропровідність визначають за питомою електропровідністю χ , тобто електропровідністю 1 см³ розчину: $\lambda = \chi V$, де V – розбавлення розчину або об'єм (см³), в якому міститься 1 екв. електроліту. Оскільки $V = \frac{1}{C}$ (C – нормальність розчину), то $\lambda = \frac{1000\chi}{C}$.

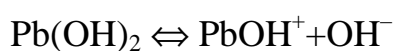
Константа електролітичної дисоціації. Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотнім процесом, то вона підлягає закону діючих мас. Тому для процесу дисоціації слабких електролітів можна записати константу рівноваги. Наприклад, якщо дисоціація речовини КА відбувається згідно рівняння $КА \rightleftharpoons K^+ + A^-$, то константа рівноваги $K = \frac{[K^+][A^-]}{[КА]}$, де $[K^+]$, $[A^-]$ – концентрації відповідних іонів у розчині, $[КА]$ – концентрація в розчині молекул, що не продисоціювали.

Константа рівноваги слабкого електроліту K називається константою дисоціації $K_{\text{дис.}}$. Чим менше значення $K_{\text{дис.}}$, тим слабкішим є електроліт. $K_{\text{дис.}}$ залежить від температури і не залежить від концентрації розчину. З рівноваги дисоціації слабкого електроліту $КА \rightleftharpoons K^+ + A^-$ випливає, що збільшення концентрації в розчині одного з іонів, K^+ чи A^- , шляхом введення у розчин електроліту, що містить однойменний іон, змістить рівновагу вліво, тобто послабить дисоціацію. Наприклад, якщо в розчин CH_3COOH додати CH_3COONa , то концентрація молекул CH_3COOH у розчині внаслідок зміщення рівноваги збільшиться, а це означає послаблення дисоціації CH_3COOH . Розбавлення розчину слабкого електроліту сприяє його дисоціації.

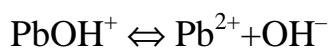
Слабкі електроліти, що складаються з більше, ніж двох іонів, дисоціюють ступінчасто. Кожен ступінь характеризується певним значенням константи дисоціації: K_1, K_2, \dots, K_n . Наприклад:



Ступінчасто дисоціюють також багатокислотні основи, наприклад:



$$K_1 = \frac{[\text{PbOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]} = 9,55 \cdot 10^{-4}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{PbOH}^+]} = 3 \cdot 10^{-8}$$

Для вираження константи електролітичної дисоціації часто користуються її десятковим логарифмом, взятим з протилежним знаком: $-\lg K_{\text{дис.}} = \text{p}K_{\text{дис.}}$.

Закон розведення. Між константою і ступенем електролітичної дисоціації існує зв'язок, відомий під назвою *закону розведення Оствальда*. Запишемо рівняння дисоціації слабого електроліту: $\text{KA} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{A}^-$. Нехай його концентрація – C (моль/л), ступінь дисоціації α ; тоді число продисоційованих молекул рівне $C\alpha$, а число кожного з іонів $[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = \alpha$. Число недисоційованих молекул рівне $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$ і $K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$.

Якщо електроліт слабкий, то $\alpha \ll 1$, тоді $K_{\text{дис.}} = C\alpha^2$, звідси $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C}}$. З рівняння випливає висновок, що із зменшенням концентрації електроліту ступінь його дисоціації збільшується.

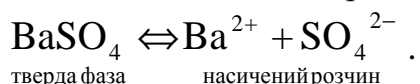
Властивості розчинів сильних електролітів. Розчини сильних електролітів не підлягають закону розведення, що свідчить про необоротність процесу дисоціації електролітів. Твердження, що сильні електроліти повністю дисоціюють на іони, тобто $\alpha=1$, є основним положенням теорії розчинів сильних електролітів. Однак, експериментально встановлено, що для концентрованих розчинів електролітів значення $\alpha < 1$. Тому експериментальні значення α сильних електролітів називають *уявними*.

Відхилення значення α сильних електролітів від 1 в бік менших значень пояснюють електростатичною міжіонною взаємодією в розчині. Навколо кожного іона (його називають “центральною”) утворюється “іонна атмосфера”, яка є результатом електростатичної взаємодії центрального іона з іонами протилежного знаку. Утворення іонної атмосфери є однією з причин зменшення рухливості іонів в електричному полі. Явище гальмування центрального іона такою атмосферою називається *релаксацією*. Релаксація впливає на величину електропровідності розчину, а, отже, і на величину ступеня електролітичної дисоціації, який формально стає меншим за 1.

Для кількісної оцінки властивостей розчинів сильних електролітів треба враховувати не тільки електростатичну взаємодію між іонами, але й можливість утворення асоціатів. Оскільки ефективна концентрація іонів внаслідок утворення асоціатів не відповідає їх реальній концентрації, а є меншою, то для характеристики властивостей стану іонів у розчині користуються величиною, яка називається *активністю* a : $a = \gamma C$, де C – концентрація (моль/л); γ – коефіцієнт активності: коли $C = 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л, то $C \cong \alpha$, $\gamma = 1$. Коефіцієнти активності залежать не тільки від концентрації розчину, але і від природи електроліту, температури та іонної сили розчину. *Іонна сила розчину* μ є напівсумою добутку концентрацій всіх іонів у розчині на квадрат їхнього заряду: $\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$.

Пряких методів визначення коефіцієнтів активності іонів немає. Для водних розчинів електролітів при $C \leq 0,01$ моль/л коефіцієнт активності іонів обчислюють за формулою $\lg \gamma_{\pm} = -0,5 z_K z_A \sqrt{\mu}$, де γ_{\pm} – коефіцієнт активності катіона або аніона; z_K і z_A – заряди катіона і аніона; μ – іонна сила розчину.

Добуток розчинності. Якщо кристали малорозчинного електроліту побудовані з іонів, то в розчин переходять іони, причому між іонами і твердою кристалічною фазою встановлюється динамічна рівновага, наприклад,



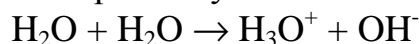
Для такої рівноваги $K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$, де $[\text{Ba}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ – концентрації іонів в розчині; $[\text{BaSO}_4]$ – концентрація твердої фази, яку можна прийняти за сталу величину, оскільки BaSO_4 малорозчинний у воді.

Тоді $K_{\text{дис.}} [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$.

З рівняння випливає, що у насиченому розчині при певній температурі добуток концентрації іонів малорозчинного електроліту є сталою величиною. Його називають *добутком розчинності* (ДР). $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$. Введення однойменних іонів в розчин малорозчинного електроліту знижує його розчинність.

Іонний добуток води ($I_{\text{H}_2\text{O}}$) – константа дисоціації води як слабого електроліту, який визначається як добуток концентрацій гідроген іону H^+ та гідроксид-іону OH^- у воді або водних розчинах.

Вода має здатність до автопротолізу:



У спрощеному вигляді даний процес розглядається як зворотна дисоціація молекул:



Константа рівноваги для дисоціації води має вигляд

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

Оскільки дисоціація є дуже незначною (наприклад, за температури 25°C значення константи становить $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л), знаменник $[\text{H}_2\text{O}]$ приймають як недисоційовану воду, стала концентрація якої становить:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ г/л} : 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Величина константи рівноваги є постійною за певної температури, тому її об'єднують з концентрацією води у величину *іонний добуток води* ($I_{\text{H}_2\text{O}}$) (або K_w від *water* – вода):

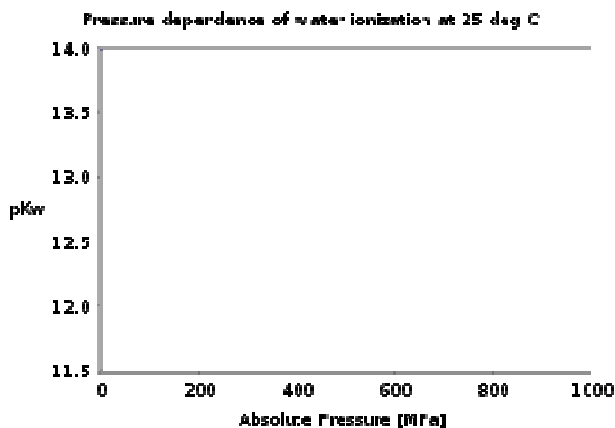
$$I_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Значення $I_{\text{H}_2\text{O}}$ розраховують, виходячи зі значень константи дисоціації. Наприклад, при температурі 25°C воно становить:

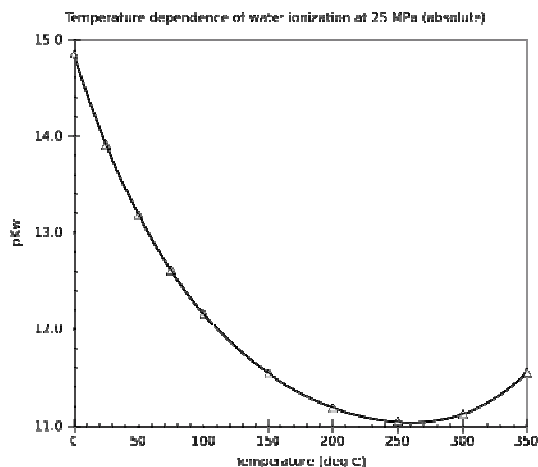
$$I_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,56 = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Відповідно у *нейтральному розчині* $I_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$.

На величину іонного добутку значною мірою впливає температура, оскільки при її зростанні підвищується ступінь дисоціації речовини. Так, за температури 100 °С показник I_{H_2O} (pK_w) вже становить 12,265 (проти 14 за стандартної температури 25 °С).



Залежність pK_w (I_{H_2O}) від тиску



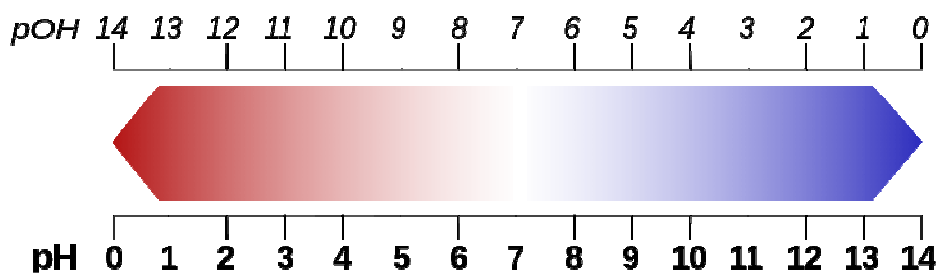
Залежність pK_w (I_{H_2O}) від температури

Водневий показник (pH) – величина, що показує міру активності іонів водню (H^+) в розчині, тобто ступінь кислотності або лужності цього розчину. Для розведених розчинів можна користуватись терміном «концентрація» замість «активність» у цьому визначенні.

pH обчислюється як від'ємний десятковий логарифм активності іонів H^+ (або, точніше, для водних розчинів — іонів гідроксонію $[H_3O^+]$) і є безрозмірною величиною:

$$pH = -\lg[H^+]$$

pH нейтрального розчину становить 7, розчини із більшим значенням водневого показника є лужними ($pH > 7$), із меншими – кислими ($pH < 7$).



Водневий показник водних розчинів можна приблизно визначити, використовуючи індикатори – сполуки, що змінюють забарвлення при протонуванні/депротонуванні. До найбільш розповсюджених індикаторів належать *фенолфталеїн*, *лакмус*, *метилоранж*.

Для більш точного визначення pH використовують pH -метри, що мають скляні електроди, винятково чутливі до іонів H^+ , але не чутливі до інших катіонів. Сигнал від такого електрода, поміщеного у дослідний розчин,

Розчини

підсилюється і порівнюється із сигналом від розчину з точно відомим значенням рН.

Індикатор	Забарвлення індикатора в середовищі		
	нейтральному	кислому	лужному
Лакмус	Фіолетове	Червоне	Синє
Фенолфталеїн	Безбарвне	Безбарвне	Малинове
Метилловий оранжевий	Оранжеве	Рожеве	Жовте



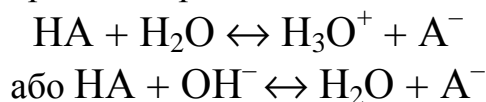
рН-метр



Універсальний лакмусовий папір

Буферні розчини (буферні суміші) – розчини, що містять одну або кілька буферних систем і внаслідок цього мають здатність підтримувати свій рН (водневий показник) на одному рівні, при їх розведенні, концентрування і при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або лугів.

У таких сумішах утворюються рівноваги



Буферна система являє собою суміш слабкої кислоти і її солі, утвореної сильною основою (наприклад, оцтової кислоти CH_3COOH і ацетату натрію CH_3COONa), або суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою (наприклад, суміш гідроксиду амонію NH_4OH і хлористого амонію NH_4Cl).

Величина рН буферного розчину залежить від величини константи дисоціації слабкої кислоти або слабкої основи і від співвідношення концентрацій компонентів, що утворюють буферну систему.

Величина рН буферного розчину визначається значеннями константи дисоціації слабкої кислоти (K_a) та рівноважними концентраціями слабкої кислоти $[\text{HA}]$ і спряженої з нею основи $[\text{A}^-]$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Якщо припустити аналітичну концентрацію кислоти $C_a = [HA]$, а концентрацію солі $C_{сол} = [A^-]$, то

$$pH = pK_a + \lg(C_a/C_{сол})$$

Наприклад, для буферного розчину $CH_3COOH + CH_3COONa$ за умови $C_a = C_{сол} = 0,1$ моль/дм³ $pH = 4,76 + \lg(0,1/0,1) = 4,76$.

Кількісною характеристикою кислотно-основних буферних розчинів є їх *буферна ємність*, під якою розуміють кількість молей сильної кислоти або сильної основи, яку необхідно додати до 1 дм³ буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю. Буферна ємність зростає при підвищенні концентрацій компонентів буферного розчину і досягає максимуму при їх рівності. Буферні властивості виявляються дуже слабкими при відношенні $[A^-]/[HA] > 10$. Інтервал рН рівний ± 1 , в якому буферний розчин підтримує постійне значення рН, називається межею буферування.