

Розчини

Загальні уявлення.

Поняття *розчин* є граничним від поняття *суміш*. Якщо ми будемо зменшувати розмір частинок диспергованої речовини в суцільній фазі, то будемо послідовно мати механічні суміші (типу бетону), далі грубо дисперсні суміші типу аерозолів, емульсій, суспензій, далі колоїдні розчини і нарешті істинні розчини, що іноді називаються молекулярно- або іонно-дисперсними системами. Для колоїдних розчинів характерні розміри частинок порядку 10^{-9} – 10^{-7} м, а для істинних 10^{-9} – 10^{-10} м.

Можна дати таке визначення розчину:

Істинні розчини – це термодинамічно стійкі гомогенні (чи однорідні) системи перемінного складу, що утворені двома або більше індивідуальними речовинами.

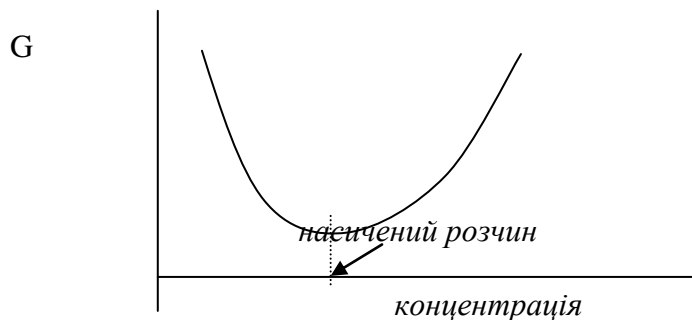
Найчастіше розглядають рідкі розчини, хоча є також поняття і твердого розчину. Наприклад, звичайна сталь – це твердий розчин вуглецю в залізі.

Що ж стосується звичайних, рідких розчинів, то для них розрізняють поняття *розчинник* та *розчинена речовина*. Розчинник – це той компонент розчину, який є рідким, якщо інший компонент твердий. Якщо ж обидва компоненти є рідкими, то поняття розчинника є певною мірою умовним – вважають, що розчинника більше, а розчиненої речовини – менше.

Термодинаміка розчинення

Розглянемо процес утворення розчину, коли, наприклад, якась тверда кристалічна речовина розчиняється в рідині. Процес, якщо ми кинемо сіль у воду, протікає самочинно – це значить, що вільна енергія Гіббса зменшується:

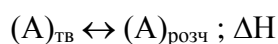
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$



В переважній більшості випадків ентропія системи при розчиненні зростає – тому ΔH може бути як менше нуля, так і більше – тобто теплота може як виділятися в ході розчинення, так і поглинатися. Наприклад, при розчиненні більшості солей теплота поглинається, тому, що необхідно затратити енергію на розрив зв'язків у кристалі щоб перевести речовину в розчин. При розчиненні сірчаної кислоти в воді $\Delta H < 0$, теплота виділяється, тому, що не потрібно затратувати енергію на руйнування кристалу.

Коли розчиняється газ, то зміна ентропії від'ємна – тому, що розчин більш упорядкована система, ніж газ. Тоді реакція розчинення мусить бути лише екзотермічною, щоб забезпечити зменшення енергії Гіббса системи. Значить, розчинення газів – процес екзотермічний, і тому розчинність газів зменшується з підвищенням температури.

Таким чином, залежність розчинності від температури визначається знаком теплового ефекту розчинення:



Якщо $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція), то куди буде зміщуватись рівновага при підвищенні температури, згідно до принципу Ле-Шательє? Вліво, тобто розчинність з підвищенням температури буде зменшуватися, якщо теплота виділяється при розчиненні.

Навпаки, якщо $\Delta H > 0$ (ендотермічна реакція), то розчинність з підвищенням температури буде збільшуватися.

З принципу Ле-Шательє зразу ж впливає залежність розчинності газів від тиску – вона тим більша, чим більший тиск. Тут приблизно справедливий закон Генрі (якщо між газом і розчинником немає хімічної взаємодії):

Ваговий вміст розчиненого газу прямо пропорційний тискові.

Концентрація розчинів і способи її вираження

Концентрація – це вміст розчиненої речовини в розчині, і виражається вона кількома способами, які вам потрібно вивчити.

- 1) Мольна частка – відношення кількості молей розчиненої речовини до загальної кількості молей всіх речовин у розчині, включаючи розчинник:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; n_1 = \frac{m_1}{M_1}; n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

де індекс 1 відноситься до розчиненої речовини. В фізичній хімії цей спосіб дуже поширений при розгляді теоретичних питань. Ми з вами на деяких з них будемо зупинятися, і мольна доля нам буде потрібна. Мольна частка – величина безрозмірна.

- 2) Масова частка – відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину:

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

Це також величина безрозмірна. Найчастіше її виражають в %. Наприклад, якщо вам поставили завдання приготувати 1000 г 5% розчину соди, то ви повинні розчинити 50 г соди в 950 г води: $w = \frac{50}{50 + 950} * 100 = 5\%$. Найчастіше масова частка чи процентна концентрація використовується в техніці.

- 3) Молярна концентрація – це кількість молів розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину:

$$C_1 = \frac{n_1}{V}; n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

В хімії об'єм найчастіше виражається в літрах, тому розмірність молярної концентрації становить моль/л. Замість моль/л часто пишуть велику букву М, тому, якщо вам дали розчин з $C=0,5M$, то це значить, що в одному літрі розчину є 0,5 моля речовини.

- 4) Нормальна концентрація – це кількість г-еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину. Використовується в аналітичній хімії. Схема розрахунків повністю аналогічна.

- 5) Молярна концентрація – це кількість молів розчиненої речовини, що припадає на 1 кг розчинника:

$$b_1 = \frac{n_1}{m_2}$$

Розмірність тут – моль/кг. Використовується в фізичній хімії.

Стосовно способів вираження концентрації, слід пам'ятати одну річ. Ті, що виражаються як вміст в одиниці об'єму, будуть залежати від умов – тиску та температури, оскільки питома вага розчину, а значить, і об'єм, залежать від цих умов, хоча й не сильно. Тому в фізико – хімічних дослідженнях їх рідко використовують, віддаючи перевагу мольній частці та моляльності.

Фізичні властивості розчинів речовин, що не проводять електричний струм – **розчини неелектролітів.**

Фундаментальною властивістю будь – якої речовини, а рідини особливо, є її здатність випаровуватися. Випаровування є самочинним процесом, що прямує до стану рівноваги, коли швидкість випаровування і конденсації стають однаковими. Ця рівновага динамічна, отже ми можемо застосувати до неї загальні закономірності, що ми розглядали недавно. Застосуємо ці закономірності спочатку для чистого розчинника.

РІДИНА \Leftrightarrow ПАРА

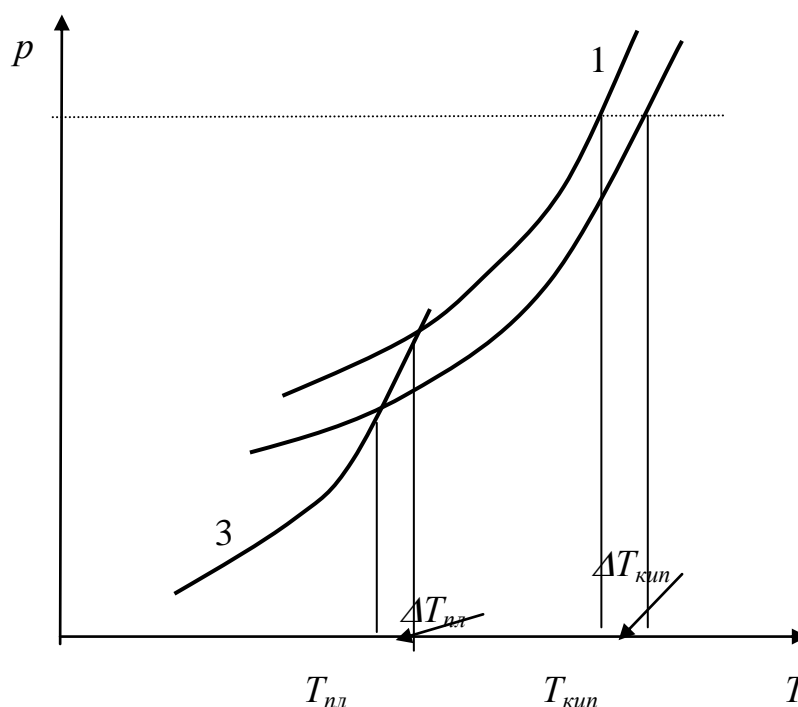
Константа рівноваги для неї

$$K = p_0$$

Тобто, тиск насиченої пари над поверхнею рідини є величина стала при постійній температурі.

Оскільки випаровування – процес ендотермічний ($\Delta H_{\text{вип}} > 0$), то згідно до принципу Ле Шательє, тиск з температурою буде зростати.

Графічно, в координатах тиск – температура, це буде виражатися кривою 1 наведеного рисунка.



Над твердою речовиною також в стані рівноваги є насичена пара, і тиск її в залежності від температури визначається аналогічним рівнянням (крива 3). Точка перетину відповідає температурі плавлення розчинника.

А коли рідина закипить? Коли тиск над нею стане дорівнювати зовнішньому тиску (в звичайних умовах – атмосферному) – на рисунку показано горизонтальною пунктирною лінією.

А що зміниться, коли це буде не чиста вода (чи інша рідина), а розчин в ній якоїсь речовини? Звичайно, в газовій фазі можуть з'явитися не тільки молекули розчинника, але і розчиненої речовини – якщо вона летка (спирт у воді, наприклад). Ми такі випадки тут не розглядаємо – тільки розчини якихось речовин, які значно менше схильні до випаровування, ніж розчинник (цукор у воді, наприклад). Тоді практично молекул цукру у парі не буде, і вона (пара), як і раніше, буде складатися тільки з молекул розчинника. Але чи буде тиск насиченої пари розчинника такий же самий над розчином, як і над чистою рідиною? Напевно, що ні.

Якщо ми вводимо в цю рідину – розчинник – молекули розчиненої речовини, то цим ми зменшуємо кількість молекул розчинника в одиниці об'єму. Рівновага динамічна – отже, ми можемо застосувати принцип Ле-Шательє. Як відреагує система? Вона прагнучиме зменшити цю дію. Значить, в рідину з пари перейде якась додаткова кількість молекул розчинника, і тиск насиченої пари над розчином *зменшиться*.

Для рівноваги пара – рідина у випадку розчину ми також можемо написати константу рівноваги, але в неї вже буде входити мольна частка розчинника:

$$K = \frac{P}{N_2} = p_0$$

Це є не що інше, як **закон Рауля**, який справедливий для розведених розчинів. Частіше він записується так:

$$p = p_0 N_2 = p_0 (1 - N_1),$$

або

$$N_1 = \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$$

Словами це виражається так: **відносне зниження тиску насиченої пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.**

Зверніть увагу – закон Рауля говорить, що зниження тиску залежить лише від концентрації, але *не залежить від природи* розчиненої речовини. Такі властивості розчинів, що залежать тільки від кількості молекул розчиненої речовини в одиниці об'єму і не залежать від того, яка це речовина, називаються *колігативними*.

Отже, зниження тиску насиченої пари над розчином, якщо це розчин досить розведений, залежить тільки від вмісту молекул розчиненої речовини, а не від того, яка це речовина. Тому коли ми визначили цю властивість для розчину з якоюсь відомою масовою часткою розчиненої речовини, то ми можемо розрахувати і мольну частку цієї речовини в розчині. Тоді якщо, наприклад, молекулярна маса речовини невідома, то ми можемо її розрахувати. Тобто, закон Рауля дає можливість за зниженням тиску насиченої пари визначити невідому молекулярну масу речовини.

Практично легше вимірювати не тиск пари, а наприклад, температуру. Як наслідок із закону Рауля, ми маємо ще дві колігативні властивості розведених розчинів:

Зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

$$\Delta T_{кр} = K_{кр} b$$

Тут константа пропорційності називається *кріоскопічною константою*, а сам метод, що використовує вимірювання температури замерзання розчинів - називається *кріоскопія*. Суть його видно з побудови на малюнку, де крива 3 відповідає залежності тиску насиченої пари над розчином. З явищем зниження температури плавлення розчину ви стикалися, наприклад, зимою, коли посипані сіллю дороги не замерзають при мінусових температурах.

Наступна властивість – підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником. Суть його також видно з малюнка.

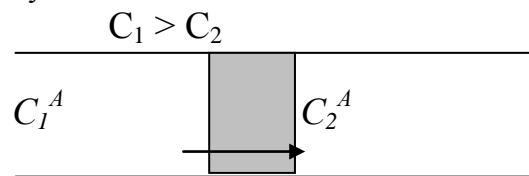
$$\Delta T_{\text{кип}} = K_e b$$

Тут константа пропорційності називається *ебуліоскопічною константою*, а сам метод – *ебуліоскопія*.

Отже, ми розглянули три властивості розчинів, за якими можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Зверніть увагу, що концентрація тут виражена як *моляльність*, а не молярність. Це тому, що в такий спосіб виражена концентрація не залежить від температури чи тиску – на відміну від молярності.

Є ще одна важлива фізична властивість розчинів, яку ми зараз розглянемо – це осмотичний тиск.

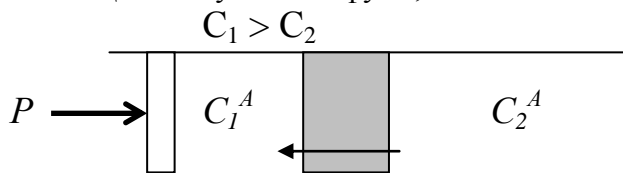
Уявімо собі, що два розчини різних концентрацій розділені пористою перегородкою, що виключає перемішування.



Система буде переходити в стан рівноваги з максимальною ентропією або (в залежності від умов) з мінімальною енергією Гіббса – концентрації в обох частинах будуть прагнути вирівнятися. Це є самочинний процес, і відбувається він шляхом дифузії. Потік дифузії під дією різниці концентрацій

$$J_A = D \frac{C_1 - C_2}{\delta} = -D \text{grad} C$$

Це один з механізмів вирівнювання концентрацій – за рахунок потоку розчиненої речовини через пористу перегородку. Але можливий випадок, коли ця перегородка *не пропускає* молекули розчиненої речовини, а пропускає лише молекули *розчинника*. Такі перегородки називаються *напівпроникними*. Тут також буде протікати процес вирівнювання концентрацій – але за рахунок *потоку розчинника* від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою. Це вже буде не дифузія, а *осмос*.



Якщо ми зліва помістимо поршень і будемо поступово тиснути на нього, то потік буде зменшуватися, і при якомусь певному тиску π стане рівним нулю. Це і буде величина, що називається осмотичним тиском. Якщо така напівпроникна перегородка розділяє чистий розчинник і розчин з концентрацією C , то осмотичний тиск описується простою формулою

$$\pi = CRT,$$

що виражає *закон Вант-Гоффа*. Концентрація тут виражається в молях на одиницю об'єму:

$$C = \frac{m}{MV}$$

Звідси $\pi V = \frac{m}{M} RT$, що аналогічно рівнянню Менделєєва-Клапейрона для ідеального

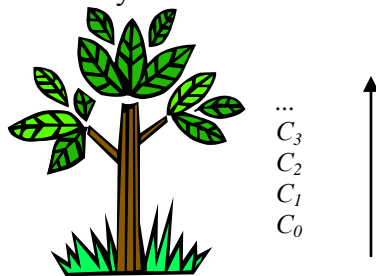
газу. Тому закон Вант-Гоффа формулюється так:

Осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому тиску, який би чинила розчинена речовина на стінки посудини, якби вона у вигляді ідеального газу займала об'єм, що дорівнював би об'єму розчину.

Напівпроникні перегородки – не така вже й рідкість. Вони можуть бути приготовлені штучно, осадженням деяких нерозчинних солей в пористих діафрагмах. Але найбільше значення вони мають у живій природі.

Всі кліткові мембрани мають властивість напівпроникності. Тому в живих організмах осмос відіграє надзвичайно важливу роль. Наприклад, вода з ґрунту до крони дерева поступає за рахунок осмосу.

Схема тут така:



В нижніх клітинах концентрація солей трохи більша, ніж в ґрунтових водах, вода до них перекачується за рахунок осмосу. Сусідній шар клітин знов таки має трохи вищу концентрацію солей, що дає можливість осмосу перекачувати воду туди. І так – все вище і вище, на багато десятків метрів, тому що сили осмотичного тиску досягають дуже значних величин. Справді, виходячи із закону Вант-Гоффа, при 1 ат 1 моль газу займає 22,4 л при нормальних умовах. Значить, якщо ми розчинимо 1 моль якоїсь речовини в 22,4 л води (а це всього 0,045 М), то осмотичний тиск такого розчину буде 1 ат, а це 10 м водяного стовпа!

Так працює осмотичний тиск в дереві. Ви тепер можете зрозуміти, чому дерева не ростуть на засолених ґрунтах. Води багато, а засвоїти її дерево не може – не вистачає осмотичного тиску. В такому випадку, саджанець всохне, бо осмос буде висмоктувати вологу з дерева в ґрунт, а не навпаки.

Ви, напевно, відчували дію осмотичних сил на собі – коли пірнали з відкритими очима. В прісній воді очі ріже, а в морській – ні, тому, що осмотичні тиски фізіологічного розчину і морської води приблизно рівні.

Розглянуті нами прості формули і закономірності справедливі лише для розчинів, які називаються ідеальними. Дуже розведені розчини близькі до ідеальних; загалом же розчини наближаються до ідеальних у випадку, коли можна знехтувати взаємодією молекул розчиненої речовини між собою та з молекулами розчинника. Насправді ж така взаємодія завжди існує. Зокрема, розчинена речовина може зв'язуватися з молекулами розчинника, зменшуючи таким чином його ефективну концентрацію – це є явище сольватації. Коли розчин дуже розведений, це не відіграє великої ролі, тому, що молекул в одиниці об'єму мало. А більш концентровані розчини вже майже завжди відхиляються від ідеальної поведінки. Рівняння для ідеальних розчинів тоді не працюють.

Для того, щоб рівняннями теорії ідеальних розчинів можна було користуватися і у випадку реальних розчинів, вводять поняття **активність**.

Активність розчиненої речовини - це її якась ефективна концентрація, у відповідності з якою вони себе ведуть в фізико-хімічних процесах. Наприклад, ми записали якусь хімічну рівновагу і хочемо записати для неї константу – тобто, закон діючих мас. Тоді, в загальному випадку, туди треба підставляти активності замість концентрацій – і вони вибираються так, щоб рівняння залишалось справедливим.

$$A + B \Leftrightarrow AB$$

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B}$$

Зв'язок між концентрацією і активністю задається за допомогою *коефіцієнта активності* – це таке безрозмірне число, на яке треба помножити концентрацію, щоб одержану величину можна було підставляти у фізико-хімічні рівняння (наприклад, у формулу закону Рауля чи іншу):

$$a_A = fC_A$$

Коефіцієнти активності визначаються, як правило, з експериментальних даних. Ну, наприклад, вимірюється залежність якоїсь константи рівноваги від концентрації речовини. В ідеальному випадку – вона не повинна залежати від концентрації, а в реальному – від активності. Тоді вибирають такі коефіцієнти активності, щоб це було справедливим.

Отже, активність і коефіцієнт активності використовують для кількісної підгонки концентрацій під рівняння. Вони, звичайно, відображають наявність взаємодії в розчині, але не пояснюють суті цієї взаємодії. В дуже розведених розчинах активність наближається до концентрації, а коефіцієнт активності – до одиниці.

Розчини електролітів

Отже, для сильно розведених розчинів коефіцієнт активності наближається до одиниці, тобто, тут замість активності можна користуватися концентрацією. Наприклад, для осмотичного тиску

$$\pi = aRT \xrightarrow{c \rightarrow 0} CRT$$

Але вже більше 100 років тому було помічено, що, наприклад, як не розбавляй розчин хлориду натрію, осмотичний тиск для нього завжди буде більший при однаковій кількості молів в одиниці об'єму, ніж, скажімо, для розчину цукру. Виявилось, що існує великий клас речовин, що при розчиненні дають більшу кількість частинок, ніж це впливає з молекулярної формули. Для врахування цього факту, Вант-Гофф ввів у формули так званий *ізотонічний коефіцієнт*:

$$\pi = iCRT; i > 1$$

Виявилось потім, що розчини всіх речовин, для яких $i > 1$, проводять електричний струм. Шведський вчений Сванте Арреніус пояснив це явище тим, що подібні речовини в розчині розпадаються на заряджені частинки, іони. Це й приводить до розуміння ізотонічного коефіцієнта як *кількості частинок, іонів, на які розпадається одна молекула (точніше, формульна група, яка вважалася молекулою)*.

Новизна поглядів Арреніуса полягала не в механізмі провідності розчинів електролітів за рахунок руху іонів – так вважалося і до нього. Але при цьому думали, що іони виникають під дією електричного поля. Арреніус же вперше показав, що іони в розчині є незалежно від наявності чи відсутності зовнішнього електричного поля.

Визначення:

Електролітами називаються речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм.

Причиною цього є наявність заряджених іонів, які при накладанні поля рухаються – а рух зарядів в одному напрямку – це і є електричний струм.

Стосовно розчинів – електроліти поділяють на *сильні та слабкі*.

Сильні електроліти – це ті речовини, які при розчиненні практично повністю дисоціюють.

Слід пам'ятати, що поняття “сильний електроліт” відносне. Воно характеризує не лише речовину, що розчиняється, але і розчинник також. Наприклад, HCl у воді сильний електроліт, а в безводній оцтовій кислоті – слабкий.

Відносно води, сильними електролітами є такі групи речовин:

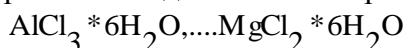
- 1) Майже всі прості солі. Винятки: галогеніди цинку, кадмію та ртуті ($ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $HgCl_2$), ціанід ртуті $Hg(CN)_2$, роданід заліза $Fe(NCS)_3$.
- 2) Багато солей з комплексними іонами, наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ та інші; ми їх будемо ще колись вивчати.
- 3) Сильні кислоти: $HMnO_4$, $HClO_4$, HNO_3 , HBr та інші.
- 4) Сильні основи (лужних та лужноземельних металів).

Причиною повної дисоціації сильних електролітів у водних розчинах є іон-дипольна взаємодія з молекулами води. Продуктами цієї взаємодії є гідратовані іони.

Гідратація – це така взаємодія речовин з молекулами води, при якій молекули води не руйнуються. Гідратація є окремим випадком сольватації – взаємодії з будь-яким розчинником.

Розрізняють сильну і слабку гідратацію.

Чим менший іон і чим більший його заряд, тим сильніше він гідратується. Це тому, що такі іони створюють навколо себе сильне електричне поле, яке міцно зв'язує молекули води. Великі однозарядні катіони, наприклад, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , гідратуються слабо, а от маленькі Al^{3+} , Mg^{2+} значно сильніше. Такі катіони утримують воду наскільки міцно, що з насичених розчинів виділяються не прості солі, а так звані кристалогідрати.



А от $NaCl$ чи KCl кристалогідратів не утворюють.

Якщо підвищити температуру і частково висушити таку сіль, то вона буде поглинати воду з повітря, іноді дуже інтенсивно. Ця властивість називається гігроскопічність. Загалом для технолога вона шкідлива, але іноді знаходить практичне застосування – наприклад, для осушення газів.

Кількісно процес гідратації характеризується енергією гідратації, що може бути визначена експериментально чи розрахована.

Щоб зрозуміти, що таке енергія гідратації, звернемося знову до термодинаміки.

Розчинення – самочинний процес, в якому енергія Гіббса від'ємна – якщо, звичайно, він проводиться при постійному тиску і температурі.

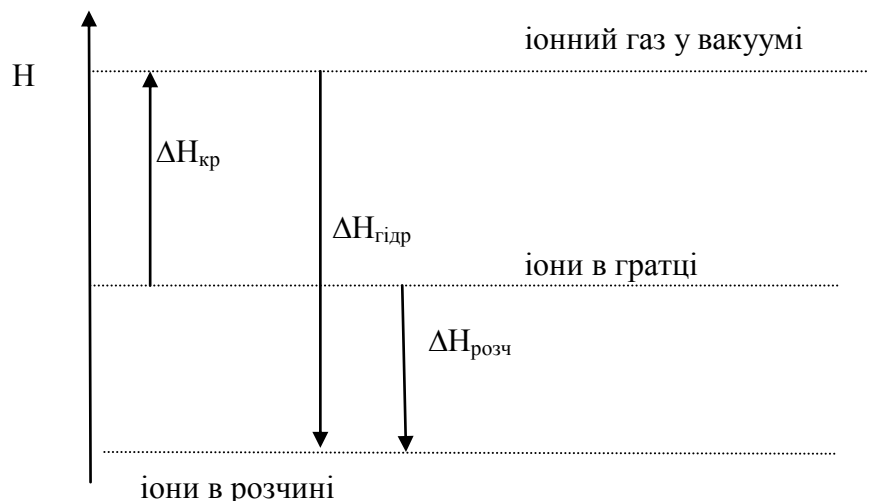
$$\Delta G_{розч} = \Delta H_{розч} - T\Delta S_{розч} < 0$$

А от тепловий ефект розчинення $\Delta H_{розч}$ може бути як від'ємним, так і додатнім. Тому, що він залежить від величини енергій двох процесів:

- 1) розрив зв'язків кристалічної ґратки речовини, що розчиняється;
- 2) гідратація (сольватація) іонів.

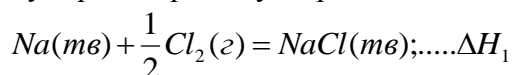
Енергія 1-го процесу називається енергією кристалічної ґратки. Строго вона визначається як енергія, що необхідна для переведення іонів з їх впорядкованих позицій у кристалі в стан вільних газових іонів у вакуумі, де взаємодія між ними відсутня.

Якщо ми так визначили енергію кристалічної ґратки, то енергія гідратації визначиться як енергія, що виділяється при переводі цих вільних іонів з вакууму в розчин. Значить, сумарна енергія, ентальпія розчинення, буде дорівнювати алгебраїчній сумі цих енергій. Наглядно це ілюструється такою енергетичною діаграмою:



Енергія кристалічної ґратки може бути розрахована теоретично – але не для всіх речовин, а тільки для тих, в кристалах яких хімічний зв'язок на 100% іонний. В такому випадку, знаючи радіуси іонів, і застосовуючи закони електростатики, цю величину можна розрахувати. А можна застосувати більш загальний метод, використовуючи термохімічні дані і застосовуючи закон Гесса. Це – так званий метод термодинамічного циклу. Розглянемо його на прикладі хлориду натрію.

Сумарний процес утворення $NaCl$



уявляється як послідовність таких процесів:

- сублимація твердого натрію $Na(m\phi) \rightarrow Na(z); \dots \Delta H_{субл}$
- іонізація газоподібного натрію $Na(z) \rightarrow Na^+(z) + e^-; \dots \Delta H_{іон}$
- дисоціація молекул хлору $\frac{1}{2}Cl_2(z) \rightarrow Cl(z); \dots \Delta H_{дис}$
- приєднання електрону до хлору $Cl(z) + e^- \rightarrow Cl^-(z); \dots \Delta H_{сп.ел}$
- утворення кристалу з газових іонів $Na^+(z) + Cl^-(z) = NaCl(m\phi); \dots - \Delta H_{кр}$

Сукупність цих процесів, за законом Гесса, дає

$$-\Delta H_{кр} + \Delta H_{сп.ел} + \Delta H_{дис} + \Delta H_{іон} + \Delta H_{субл} = \Delta H_1$$

Такий метод розрахунку називається цикл Борна – Габера.

Отже, термодинамічні розрахунки дозволяють судити про те, чи буде певна речовина розчинятися, чи ні. Для цього, однак, треба мати такі величини:

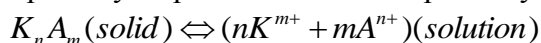
- енергія ґратки;
- теплота гідратації іонів;
- зміна ентропії при переході речовини в розчин.

На жаль, вся ця сукупність даних буває відома дуже рідко. Тому розчинність солей в переважній більшості випадків визначають експериментально – і зводять у довідкові таблиці. Відповідні дані – виражені у грамах розчиненої речовини на 100 г розчинника при утворенні насиченого розчину – приводяться в хімічних довідниках.

Але якщо розчинність солі дуже мала, то користуються іншим методом.

Добуток розчинності

Процес утворення насиченого розчину передається хімічною рівновагою



Константа рівноваги

$$K = [K]^n [A]^m = DP$$

називається добуток розчинності солі $K_n A_m$. Значення DP для основних малорозчинних солей зведені в таблиці, які є у хімічних довідниках. Користуючись цими даними, ви можете розрахувати розчинність будь-якої солі $K_n A_m$.

Розрахунок тут простий. Нехай в одиниці об'єму розчинилось S молів цієї солі. Тоді

$$[K] = nS, [A] = mS;$$

$$DP = (nS)^n (mS)^m = n^n m^m S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{DP}{n^n m^m}}$$

Наприклад, ви хочете визначити, скільки буде свинцю в насиченому розчині сульфату $PbSO_4$, що має $DP = 1,8 \cdot 10^{-8}$.

$$S_{PbSO_4} = \sqrt[1+1]{1,8 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0,13 \text{ ммоль/л}$$

Цифра невелика, але з огляду на високу токсичність солей свинцю, все ж значна.

Але її можна значно знизити, якщо до розчину додати однойменний аніон.

В загальному випадку, якщо ми додали аніон А в концентрації C_A значно вищій, то тоді

$$[A] = C_A, \text{ і}$$

$$DP = nS C_A, \text{ або } S = \frac{DP}{nC_A}.$$

Наприклад, в 1М розчині сірчаної кислоти $S_{PbSO_4} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$, тобто менше в 10 000 разів. Тому, наприклад, в свинцевому акумуляторі електроліт – це практично чиста сірчана кислота, а іони свинцю практично відсутні.

Все, що ми зараз розглянули – стосується сильних електролітів. Ми виявили, що причиною їх практично повної дисоціації в розчині є гідратація іонів. Ми тепер знаємо, що таке енергія гідратації, як ця величина пов'язана з тепловим ефектом розчинення та енергією кристалічної ґратки речовини.

Розчини слабких електролітів

Отже, ще раз пригадаємо основні моменти теорії електролітичної дисоціації:

- Існує клас речовин, які при розчиненні утворюють іони в розчині. Причиною цього є взаємодія з молекулами розчинника – сольватація чи гідратація. В сильних електролітах, які ми розглянули, дисоціація проходить практично повністю. Практично там немає нейтральних недисоційованих молекул.
- В розчинах же так званих слабких електролітів, крім іонів є ще і нейтральні молекули.
- І іони, і нейтральні молекули перебувають у стані динамічної рівноваги, що може бути записана як оборотна реакція:



Константа цієї рівноваги називається константою дисоціації:

$$K_D = \frac{[K][A]}{[KA]} \quad (2)$$

Крім константи дисоціації, важливим поняттям теорії розчинів слабких електролітів є ступінь дисоціації. Він визначається як відношення кількості молекул, що розпалися, до загальної початкової кількості молекул, введених у розчин.

Константа дисоціації характеризує силу електроліту в конкретному розчиннику – і вона практично не залежить від концентрації електроліту. А от ступінь дисоціації характеризує розчин електроліту. Цей показник залежить від концентрації, і природно, від сили електроліту, що виражається константою дисоціації. Зараз ми виведемо рівняння, що зв'язує ці три величини – константу, ступінь дисоціації та концентрацію для реакції (1).

Якщо ступінь дисоціації позначити через α , тоді

$$[K] = [A] = C\alpha$$

$$[KA] = C(1 - \alpha)$$

$$\text{Тоді } K_D = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3)$$

Ця формула, що справедлива для не сильно концентрованих розчинів, називається закон розведення Оствальда.

Користуючись рівнянням (3), ми можемо, знаючи константу дисоціації і концентрацію, розрахувати ступінь дисоціації. Зокрема, коли ступінь дисоціації незначна ($1 - \alpha \approx 1$), то приблизно справедливо

$$K = C\alpha^2, \text{ або } \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}. \quad (4)$$

В загальному ж випадку треба розв'язувати квадратне рівняння.

І навпаки, знаючи ступінь дисоціації при певній концентрації, можна розрахувати константу дисоціації. Так найчастіше і поступають – спочатку якимось незалежним методом визначають ступінь дисоціації, а потім уже розраховують константу дисоціації.

З наведеного рівняння (3) видно, що чим більша концентрація, тим меншим є ступінь дисоціації. Це можна легко показати, переписавши рівняння (3) так:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \frac{C}{K_D}$$

Тепер, якщо $C \rightarrow 0$, то очевидно, що $\alpha \rightarrow 1$. Значить, у нескінченно розведених розчинах електроліт дисоціює повністю (ступінь дисоціації дорівнює 1).

Найбільш поширений метод визначення ступеня дисоціації – вимірювання електропровідності в залежності від концентрації:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

З інших методів визначення ступеня дисоціації відзначимо вивчення колігативних властивостей розчинів. Вам вже відомо, що перед формулами, що використовуються, для розчинів електролітів поставлений множник, що називається ізотонічний коефіцієнт:

$$\pi = iCRT, \quad i \geq 1$$

де знак рівності відповідає неелектролітам. Цей коефіцієнт – чисельно рівний числу частинок, що утворилися в розчині після встановлення рівноваги дисоціації. Легко порахувати, що для електроліту 1:1, з одного моля утворюється:

$$2\alpha \quad \text{- іонів;} \\ (1 - \alpha) \quad \text{недисоційованих частинок.}$$

Всього, значить, буде утворюватися $i = 1 + \alpha$, або $\alpha = i - 1$.

В загальному ж випадку, коли з однієї молекули утворюється не дві, а m частинок (наприклад, $m=3$ для CaCl_2 тощо), розрахунок проводиться за формулою

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}$$

Константи дисоціації найважливіших слабких електролітів зведені в таблицях, які приводяться в хімічних довідниках. Звичайно, ці табличні значення колись були одержані експериментально – тим чи іншим методом визначали ступінь дисоціації при різних концентраціях електроліту, а потім уже за рівняннями закону розведення розраховували константи. І тепер, коли ми їх можемо знайти в таблицях, нам не потрібно ставити експерименти, щоб визначити, наприклад, ступінь дисоціації – чи концентрації певних іонів чи молекул у розчині. Ми можемо ці величини розрахувати. Приклади таких розрахунків ми будемо розглядати далі – а зараз коротко про те які саме сполуки у водних розчинах є слабкими електролітами.

Типи слабких електролітів

Слабкі кислоти. Майже всі органічні кислоти і більшість неорганічних кислот є слабкими. Легше перерахувати сильні кислоти: HMnO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HBr , HI , H_2SO_4 та деякі інші. Решта ж – азотиста, плавикова, ортофосфорна, вугільна, кремнієва (неорганічні); мурашина, оцтова, щавелева, ... (органічні) – це кислоти слабкі.

Багато слабких кислот є багатоосновними. Дисоціація таких кислот проходить ступінчато. Катіони водню відщеплюються не зразу, а по одному. Для кожної ступені можна записати рівновагу, що характеризується своєю константою дисоціації. Причому константа дисоціації першої ступені найбільша, а другої і наступних менша, тому, що протон легше відірвати від нейтральної молекули, ніж від негативно зарядженого іона. Наприклад, для ортофосфорної кислоти

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,52 * 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,31 * 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,26 * 10^{-12}$$

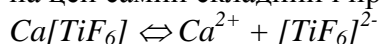
Слабкі основи. В першу чергу тут слід відмітити гідроксид амонію NH_4OH , який утворюється при розчиненні аміаку у воді. Слабкими є всі органічні основи, які часто утворюються, коли ми в іоні амонію один або кілька воднів замістимо на якийсь органічний радикал. Тобто, органічні аміни є слабкими основами – і ще є деякі типи таких основ. Слабкими є і основи, утворені лужноземельними металами – за винятком хіба що барію і стронцію. Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчато, і кожна ступінь характеризується своєю константою дисоціації.

Амфотерні електроліти (амфоліти). Це слабкі електроліти, що проявляють властивості як слабких основ, так і слабких кислот. Сюди відноситься вода, гідроксиди деяких металів

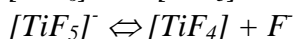
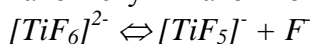
($Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Zn(OH)_2$ та деякі інші), амінокислоти (наприклад, гліцин NH_2CH_2COOH чи аланін $NH_2CH_2CH_2COOH$).

Деякі середні солі. Наприклад, галогеніди цинку, кадмію та ртуті ($ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $HgCl_2$), ціанід ртуті $Hg(CN)_2$, роданід заліза $Fe(NCS)_3$.

Внутрішні сфери комплексних солей. Комплексні солі містять складний катіон або аніон і відповідно, простий аніон чи катіон. Загалом це є сильні електроліти, що націло дисоціюють на цей самий складний і простий іони:

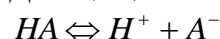


А от утворений складний (комплексний) іон веде себе як слабкий електроліт, що дисоціює також ступінчато і кожна ступінь характеризується своєю константою дисоціації:



Для хімії водних розчинів, напевно, найбільше значення мають слабкі кислоти і слабкі основи. Їх дисоціація визначає той важливий показник, який ми називаємо кислотністю середовища.

Дисоціація слабкої кислоти протікає з виділенням іонів водню за схемою



Чим більше в розчині іонів водню, тим він більш кислий.

Знаючи константу дисоціації слабкої кислоти і її концентрацію, можна розрахувати активність іонів водню в розчині:

$$K_D = \frac{[H][A]}{[HA]} = \frac{[H]^2}{[HA]} \approx \frac{[H]^2}{C_{HA}}$$

$$[H]^2 = K_D C_{HA}; [H] = \sqrt{K_D C_{HA}}$$

або більш строго

$$a_{H^+} = \sqrt{K a_{HA}}$$

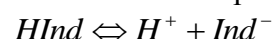
Як кількісний показник кислотності, концентрацію чи активність іонів водню використовувати незручно. Для цього використовують характеристику, що називається водневий показник.

$$pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg[H^+] \quad (7)$$

Запам'ятайте: водневий показник рН – це від'ємний десятковий логарифм активності іонів водню у водному розчині.

Величина ця виключно важлива і в хімії, і в технології, і в медицині та біології. Тому для її вимірювання створено багато методів.

Грубо оцінити рН середовища можна за допомогою кисотно-основних індикаторів. Індикатор – це по суті та ж сама слабка органічна кислота чи основа, у якої молекулярна і іонна форми мають різне забарвлення. Наприклад, молекули індикатора метил-оранжевого забарвлюють розчин у червонуватий колір, а його аніон – у жовтий. Між ними встановлюється рівновага



з константою

$$K_{HInd} = \frac{[Ind^-][H^+]}{[HInd]}$$

Можна це рівняння, після відповідних перетворень, записати у вигляді

$$pH + \lg K_{HInd} = \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Звідси видно, що при $pH = -\lg K_{HInd}$ концентрації молекулярної і іонної форм рівні. При цьому розчин набуває якогось проміжного забарвлення (для метил-оранжу це оранжеве). В кислішому середовищі розчин червоніє, а в більш лужному – стає жовтим. Конкретно для цього індикатора, розчин чітко жовтий стає при $pH > 4,4$, і червоним при $pH < 3,1$. Індикатор фенолфталеїн забарвлює розчин у малиновий колір при $pH > 10$, а в більш кислих середовищах він безбарвний.

Сам індикатор не впливає на кислотність середовища, тому, що додається в дуже невеликих кількостях. Тому, якщо ви до розчину додасте якийсь індикатор, то, в залежності від забарвлення, ви можете судити, більше чи менше рН даного розчину від величини рН, при якій відбувається зміна забарвлення.

Дуже зручним для грубої оцінки кислотності середовища є так званий *універсальний індикаторний папір*. Це смужки фільтрувального паперу, просякнуті сумішшю різних індикаторів і висушені. При зануренні папірці у розчин, він набуває якогось певного забарвлення. Порівнюючи відтінок з еталонною шкалою, встановлюємо приблизно рН розчину.

Точно вимірюють кислотність середовища за допомогою спеціальних приладів, що називаються рН-метрами. Це електронний мілівольтметр з високоомним входом, який вимірює різницю потенціалів між одним з електродів, потенціал якого залежить від рН середовища, і якимсь електродом порівняння, потенціал якого не залежить від кислотності розчину. Частіше всього використовується так званий скляний електрод.

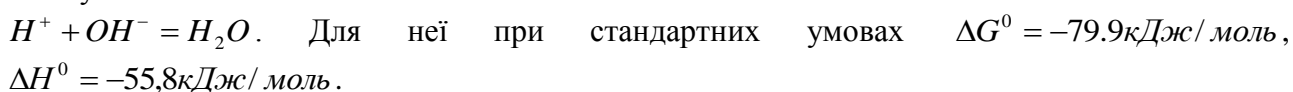
Якщо ми знаємо константу дисоціації і концентрацію слабкої кислоти, то рН її розчину ми можемо розрахувати:

$$a_{H^+} = \sqrt{K_D C} \tag{8}$$

$$-\lg a_{H^+} = pH = -\frac{1}{2} \lg K_D - \frac{1}{2} \lg C = \frac{1}{2} pK_D - \frac{1}{2} \lg C$$

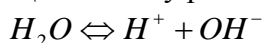
Надзвичайно важливим випадком кислотно-основної рівноваги є **дисоціація води**, що є слабким амфотерним електролітом.

Із шкільної хімії ви чули про реакцію нейтралізації – взаємодію основи з кислотою. Незалежно від того, який це луг чи кислота, реакція протікає однаково і в іонному вигляді записується:



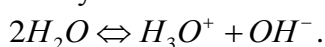
Як бачимо, це екзотермічна реакція, рівновага якої практично повністю зсунута вправо.

Що в такому разі ми можемо сказати про обернену реакцію, якою є дисоціація води?



Можна сказати, що вода буде вести себе як дуже слабкий електроліт, дисоціюючи за наведеною схемою.

Це спрощений запис. Слід пам'ятати, що “голих” іонів водню в розчинах не буває. Формою їх існування є іони оксонію і правильніше було б записувати цю рівновагу так:



Кількісно ця рівновага характеризується константою

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (22^\circ\text{C})$$

Сюди входить молярна концентрація недисоційованих молекул води – а вони практично всі недисоційовані. Ця величина фактично є також константою. Ми її можемо визначити, поділивши масу 1 л води на молекулярну масу води:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Звідси одержуємо, що добуток концентрацій іонів водню та гідроксилу є величина стала:

$$K_w = K * 55.56 = [H^+][OH^-] = 1 * 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}$$

Ця константа називається **іонний добуток води**.

Вона збільшується з ростом температури – тому, що реакція ендотермічна.

І, звичайно вона не залежить від рН середовища, тобто від концентрації іонів водню.

Це значить, що вміст іонів водню і гідроксилу в розчині однозначно зв'язані цією константою:

$$pK_w = pH + pOH \approx 14 \quad (9)$$

В чистій воді концентрації іонів водню і гідроксилу однакові. Легко встановити, що для чистої води рН = 7. Це є водневий показник *нейтральних* розчинів. Менші рН відповідають кислим розчинам, а більші – лужним.

Отже, запам'ятайте просту формулу **pH + pOH = 14** і:

- нейтральні розчини: рН \cong 7;
- лужні - рН > 7;
- кислі – рН < 7.

Всі речовини при розчиненні у воді приводять до одного з цих трьох випадків.

Нейтральний розчин утворюють:

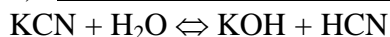
- неелектроліти;
- солі сильних кислот та сильних основ.

У решті випадків одержимо кислий або лужний розчин. Природно, що це буде у випадках кислоти або луку. Але і багато солей при розчиненні утворюють кислі чи лужні розчини. Це відбувається внаслідок явища, що називається гідроліз солей.

Гідроліз – це взаємодія іонів солі з водою, що приводить до утворення слабкої кислоти чи слабкої основи.

Можна виділити 3 випадки гідролізу:

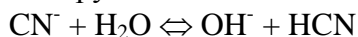
1) Сіль слабкої кислоти та сильної основи.



Утворюються недисоційовані молекули кислоти і вивільняється сильна основа, що дає лужну реакцію.

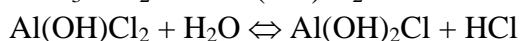
Взагалі – то рівняння гідролізу можна скласти в 3-х формах –молекулярній, повній іонній і скороченій іонній, як і будь-які інші рівняння для обмінних реакцій у розчинах.

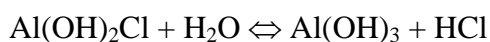
Найзручніше їх писати в скороченій іонній формі:



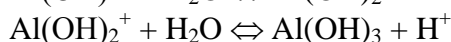
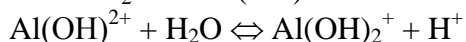
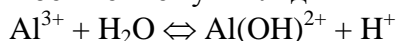
В такому випадку говорять, що гідроліз проходить по аніону. Фактично – це реакція, обернена реакції нейтралізації слабкої кислоти лугом.

2) Сіль слабкої основи та сильної кислоти. (гідроліз по катіону).





Або в іонному вигляді

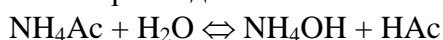


Розчин хлориду алюмінію, значить, має кислу реакцію за рахунок гідролізу по катіону алюмінію.

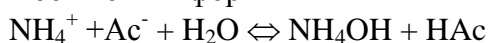
В цьому випадку гідроліз протікає через ряд ступенів – тому, що основа є багатокислотною. Ступінчато протікає і гідроліз солей багатоосновних слабких кислот.

3) Сіль слабкої кислоти та слабкої основи. Тут гідроліз протікає і по катіону, і по аніону.

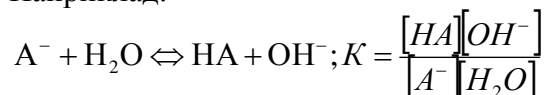
Наприклад:



Або в іонній формі



Реакції гідролізу є оборотними. Отже, для них можна записати константу рівноваги. Наприклад:



Знов – таки, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, тому константа гідролізу

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Помножимо чисельник і знаменник на концентрацію іонів водню:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$$

Отже, іонний добуток води, константа гідролізу та константа дисоціації слабкої кислоти зв'язані простим співвідношенням, яке треба або вміти вивести, або запам'ятати.

Абсолютно аналогічно, для гідролізу по катіону

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$$

Для гідролізу і по катіону, і по аніону

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}$$

Крім константи гідролізу, характеристикою гідролізу в розчині є *ступінь гідролізу*, що визначається як відношення кількості солі, що прогідролізувала, до загальної кількості солі в розчині.

Зв'язок між константою та ступенем гідролізу та концентрацією дається тим же законом розведення

$$K_s = \frac{h^2}{1-h} C$$

Щоб визначити ступінь гідролізу, треба це квадратне рівняння розв'язати. Часто, однак, ступінь гідролізу значно менший за 1, і тоді можна користуватися спрощеною формулою

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_D C}}$$

Приклад: Розрахувати ступінь гідролізу 0,01 М розчину NaAc.

$$h_{NaAc} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.74 * 10^{-5} * 0.01}} = \sqrt{5.75 * 10^{-6}} = 2.4 * 10^{-3}$$

Ну і, нарешті, ми тепер можемо розрахувати рН розчину солі, що гідролізує. Наприклад, для гідролізу по аніону



$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = hC, \text{ звідки}$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{hC} = \frac{K_W}{C} \sqrt{\frac{K_{кисл} C}{K_W}} = \sqrt{\frac{K_{кисл} K_W}{C}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_{кисл} + \frac{1}{2} \lg C = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл} + \frac{1}{2} \lg C$$

Це є формула для розрахунку кислотності розчину солі слабкої кислоти і сильної основи. Аналогічну формулу легко одержати для розчину солі сильної кислоти і слабкої основи:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C$$

Приклад: розрахувати рН 0,01 М розчину NaAc.

$$pH = 7 + 0,5 * 4,76 - 0,5 * 2 = 8,38$$

Зведена таблиця для розрахунку кислотності водних розчинів

Тип розчину	Формула для розрахунку рН	Приклад		Примітка
		Розчин	рН	
Нейтральний	$pH = \frac{1}{2} pK_w$	0,01 М <i>NaCl</i>	7	Неелектроліти, нейтральні (середні) солі
Сильна кислота	$pH = -\lg C_k$	0,01 М <i>HCl</i>	$-\lg 0.01 = 2$	<i>HNO₃, H₂SO₄, HMnO₄, HClO₄, HCl, HBr, HI</i>
Сильна основа (луг)	$pH = pK_w + \lg C_{осн}$	0,01 М <i>NaOH</i>	$14 + \lg 0.01 = 12$	Гідроксиди лужних і лужноземельних (крім Mg і Ca) металів
Слабка кислота	$pH = \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} \lg C$	0,01 М <i>HAc</i>	$\frac{1}{2} (-\lg 1.74 * 10^{-5}) - \frac{1}{2} \lg 0.01 = 3.38$	Всі органічні та неорганічні за винятком вказаних в рядку 2
Слабка основа	$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_{осн} + \frac{1}{2} \lg C$	0,01 М <i>NH₄OH</i>	$14 + \frac{1}{2} \lg 1.79 * 10^{-5} + \frac{1}{2} \lg 0.01 = 10.62$	Всі органічні та неорганічні за винятком вказаних в рядку 3
Сіль слабкої кислоти та сильної основи	$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_{кисл} + \frac{1}{2} \lg C$	0,01 М <i>NaAc</i>	$7 - \frac{1}{2} \lg 1.74 * 10^{-5} + \frac{1}{2} \lg 0.01 = 8.38$	Гідроліз по аніону
Сіль слабкої основи та сильної кислоти	$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C$	0,01 М <i>NH₄Cl</i>	$7 + \frac{1}{2} \lg 1.79 * 10^{-5} - \frac{1}{2} \lg 0.01 = 5.62$	Гідроліз по катіону
Слабка кислота та її сіль	$pH = pK_{кисл} - \lg \frac{C_{к-ти}}{C_{соли}}$	0,01 М <i>HAc</i> + 0,01 М <i>NaAc</i>	$-\lg 1.74 * 10^{-5} - \lg \frac{0.01}{0.01} = 4.76$	Буферний розчин
Слабка основа та її сіль	$pH = pK_w - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$	0,01 М <i>NH₄OH</i> + 0,01 М <i>NH₄Cl</i>	$14 + \lg 1.79 * 10^{-5} + \lg \frac{0.01}{0.01} = 9.25$	Буферний розчин