

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

навчальної дисципліни «Хімія»

обов'язкових компонент

освітньої-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
бакалавр з електроенергетики, електротехніки та електромеханіки за

Електромеханіка

за темою 7 - Розчини. Їх типи. Розчинність.

Харків 2022

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 26.09.2022 № 9

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 19.09.2022 № 2

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 23.09.2022 № 9

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 14.09.2022 № 3

Розробник:

1. канд. хім. наук, доцент, спеціаліст вищої категорії, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, Козловська Т. Ф.

Рецензенти:

1. канд. хім. наук, доцент, завідувач кафедри екології та біотехнологій Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, професор Новохатько О. В.

2. канд. техн. наук, доцент, викладач циклової комісії природничих дисциплін Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, викладач-методист, спеціаліст вищої категорії Долударєва Я. С.

План лекції:

1. Характеристика та властивості розчинів. Однорідні і неоднорідні розчини.
2. Концентрація розчинів. Способи вираження складу розчинів.
3. Гідрати. Кристалогідрати та сольвати.
4. Стійкі комплексні сполуки в розчинах. Чинники, від яких залежить розчинність.
5. Екзотермічні і ендотермічні процеси при розчиненні. Поняття ебуліоскопічна і криоскопічна сталі.
6. Поняття осмосу та дифузії. Осмотичний тиск.
7. Електропровідність розчинів електролітів.

Література:**Основна**

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с.
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с.
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія : Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с.
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с.

Додаткова

1. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с.
2. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ«КПІ», 2013. 332 с.
3. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
4. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
5. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Інформаційні ресурси в Інтернеті

1. Віртуальна читальня освітніх матеріалів для студентів, вчителів, учнів та батьків. URL : <https://subject.com.ua/>

Текст лекції

1. Характеристика та властивості розчинів. Однорідні і неоднорідні розчини.

Розчином – називається гомогенна система, що складається з двох і більш компонентів і продуктів їх взаємодії.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника. По агрегатному поляганню розчини діляться на рідкі, тверді і газоподібні.

Розчин, що знаходиться в рівновазі з речовиною, що розчиняється, називається **насиченим**. Розчини з низьким змістом розчиненої речовини називається **розбавленим**, з високим – **концентрованим**.

Розчинність називається здатність речовини розчинятися в тому або іншому розчиннику. Мірою розчинності речовини за даних умов служить вміст його в насиченому розчині. Речовини, що складаються з полярних молекул і речовини з іонним типом зв'язку, краще розчиняються в полярних розчинниках (вода, спирти, NH_3), а неполярні речовини – в неполярних розчинниках (бензол, сірковуглець). Розчинення більшості твердих тіл супроводжується поглинанням теплоти в результаті витрати енергії на руйнування кристалічних ґраток.

Розчинність визначається як концентрація насиченого розчину, і дорівнює константі рівноваги процесу утворення насиченого розчину за заданої температури. Насиченим є розчин, який знаходиться в стані рівноваги з кристалами розчиненої речовини або з газом над його розчином.

Залежність розчинності речовини від температури при сталому тиску описується рівнянням ізобари:

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{розч}}}{RT^2},$$

де L – розчинність; T – температура; ΔH – теплота утворення розчину; R – універсальна газова стала.

Закон розподілу. Речовина, здатна розчинятися в двох розчинниках, що не змішуються, розподіляється між ними так, що відношення його концентрацій в цих розчинниках при постійній температурі залишається постійним, незалежно від загальної кількості розчиненої речовини:

$$C_1/C_2 = k,$$

де C_1 і C_2 – концентрації розчиненої речовини в першому і другому розчинниках; k – коефіцієнт розподілу.

Розчинення газів у воді є екзотермічним процесом, тому розчинність газів з підвищенням температури зменшується.

Закон Генрі. Маса газу, що розчиняється при постійній температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу.

$$C = k \cdot p,$$

де C – масова концентрація газу в насиченому розчині; p – парціальний тиск, k – константа Генрі.

Наслідок закону Генрі. Об'єм газу, що розчиняється при постійній температурі в даному об'ємі рідини, не залежить від його парціального тиску.

2. Концентрація розчинів. Способи вираження складу розчинів.

Концентрація – ця кількість розчиненої речовини, що знаходиться в певній кількості розчину або розчинника.

Способи виразу концентрації розчинів:

1. Масова частка – відношення маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$C = m_{\text{реч}}/m_{\text{р-ну}}.$$

Масова частка, виражена у відсотках, називається процентною концентрацією розчину:

$$C = (m_{\text{реч}}/m_{\text{р-ну}}) \cdot 100 \, \%.$$

2. Молярна частка відношення кількості розчиненої речовини (розчинника) до суми кількостей всіх речовин, що становлять розчин:

$$N_i = n_i/n_{\text{р-ну}}.$$

3. Молярна концентрація (молярність) – відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину або число молей розчиненої речовини в 1 л розчину (моль/л, M):

$$C_M = m_{\text{реч}}/(M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{р-ну}}).$$

4. Моляльна концентрація (моляльність) – відношення кількості розчиненої речовини до маси розчинника або число молей розчиненої речовини в 1 кг розчинника (моль/кг):

$$C_m = m_{\text{реч}}/(M_{\text{реч}} \cdot m_{\text{роз}}).$$

5. Еквівалентна або нормальна концентрація (нормальність) – відношення числа еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину або число еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину (г-екв/л, n):

$$C_n = m_{\text{реч}}/(m_{\text{е(реч)}} \cdot V_{\text{роз}}).$$

6. Титр розчину – маса речовини, що міститься в 1 мл розчину (г/мл):

$$T = m/V.$$

3. Гідрати. Кристалогідрати та сольвати.

При розчиненні багатьох речовин їх молекули (іони) зв'язуються з молекулами розчинника, утворюючи з'єднання, звані **сольватами**, а процес **сольватацією**. Якщо розчинником є вода, то з'єднання називаються **гідратами**,

а процес – **гідратацією**. Гідрати, що утворюються в результаті донорно-акцепторної взаємодії, є окремим випадком комплексних з'єднань.

При розчиненні речовин з молекулярною структурою сольвати утворюються унаслідок диполь-дипольної взаємодії. Процес розчинення – не тільки фізичний, але і хімічний. Речовини, що розчиняються у воді, утворюють з нею з'єднання. Про це писав ще Менделєєв. Гідрати, як правило, нестійкі сполуки, що розкладаються при випаровуванні розчинів. Але іноді гідрати настільки міцні, що при виділенні розчиненої речовини з розчину, вода входить до складу його кристалів. Речовини, в кристали яких входять молекули води, називаються **кристалогідратами**, а вода, що міститься в них, – **кристалізаційною**.

Склад кристалогідратів виражається формулами, що показують, яку кількість кристалізаційної води містить кристалогідрат.

Наприклад, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Міцність зв'язку між речовиною і водою кристалізації в кристалогідратах різна. При розчиненні речовини, що піддається гідратації, загальний тепловий ефект складається з теплового ефекту власне розчинення і теплового ефекту гідратації.

4. Стійкі комплексні сполуки в розчинах. Чинники, від яких залежить розчинність.

Комплексні сполуки складають найбільш різноманітний клас неорганічних сполук. Це кристалічні речовини, що містять у вузлах своїх ґраток комплексні іони, які здатні до існування в розчинах.

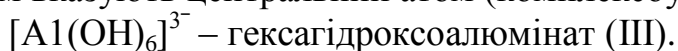
Відповідно координаційній теорії в молекулі комплексної сполуки один з іонів (комплексоутворювач) займає центральне місце. Навколо нього в безпосередній близькості розташовані (скоординовані) протилежно заряджені іони або нейтральні молекули, які називають лігандами. Загальна кількість лігандів (однакових або різних) складає координаційне число комплексоутворювача. Комплексоутворювач і ліганди утворюють внутрішню сферу комплексної сполуки яку відокремлюють квадратними дужками. Всі інші іони, що знаходяться на значно більшій відстані від комплексоутворювача, утворюють зовнішню сферу. Якщо у внутрішній сфері заряд скомпенсований, зовнішня сфера відсутня, така комплексна сполука є неелектролітом.

Так, в сполуці $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]$

Cr^{3+} – комплексоутворювач; CN^- і NH_3 – ліганди, координаційне число Cr^{3+} дорівнює 6 (4+2), заряд комплексного іона (–1), а іон K^+ утворює зовнішню сферу.

Назву комплексних сполук утворюють по загальному правилу: спочатку називають катіон, а потім аніон. Для створення назв комплексних сполук за номенклатурою відразу треба виділити координаційні сфери – комплексні іони або нейтральні комплекси. При написанні формул комплексів символ

центрального атома (комплексоутворювача) вказують першим, за ним спочатку іонні, а потім нейтральні ліганди в алфавітному порядку, відповідно. Назву комплексів починають з лігандів, які перелічують за алфавітом (українським), потім вказують центральний атом (комплексоутворювач):

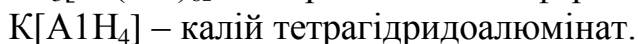
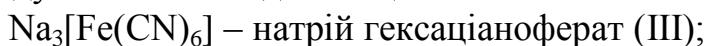


Катіонні та нейтральні комплекси не одержують у назвах спеціальних закінчень, назви аніонних мають суфікс *-ат*, що додається до кореня назви центрального атома. У разі необхідності вказують ступінь окислення комплексоутворювача.

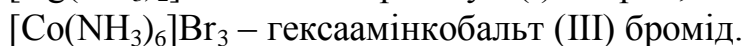
Назви катіонних та нейтральних лігандів не відрізняються від назв відповідних катіонів та молекул (за деякими винятками). Назви аніонних лігандів утворюють додаванням до назв аніонів закінчення *-о*. Взагалі, якщо назва аніона закінчується на *-ід*, *-ид*, *-ат* (в окремих випадках *-ім*, *-ит*), то після додавання закінчення *-о* утворюються відповідно *-ідо*, *-идо*, *-ато* (в окремих випадках *-іто*, *-ито*).

Для деяких поширених аніонних лігандів поряд із систематичними можна використовувати традиційні назви.

Нижче наведено приклади назв координаційних сполук, що містять аніонні ліганди. Назви лігандів перелічуються в алфавітному порядку, причому назва ліганду вважається єдиним цілим:



Назви координованих молекул (нейтральні ліганди) використовуються без змін і беруться у дужки. Лише координовані вода, амоніак, нітроген (II) оксид та карбон (II) оксид мають свої специфічні традиційні назви: *аква*, *амін*, *нітрозил*, *карбоніл*, що входять до назви комплексу без дужок:

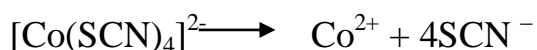


З дисоціацією комплексів пов'язана їхня міцність. Тому й методи руйнування та утворення комплексних сполук ґрунтуються на висновках, одержаних з розгляду рівнянь дисоціації комплексів.

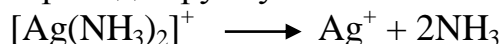
Щоб зруйнувати комплексний іон, потрібно або послабити, або звести до мінімуму здатність центрального іона до комплексоутворення, або посилити дисоціацію комплексів.

Ослаблення або зведення до мінімуму комплексоутворюючої здатності центрального іона, як правило, досягають шляхом зменшення його ступеня окислювання, його відновленням придатним відновником.

Посилити дисоціацію комплексної сполуки можна зменшенням концентрації лігандів. Цього досягають різними прийомами залежно від характеру і властивостей іона. Наприклад, для зменшення концентрації іонів можна розчин розбавити у випадку неміцних комплексів $[PbCl_3]^-$ або $Co[(SCN)_4]^{2-}$:



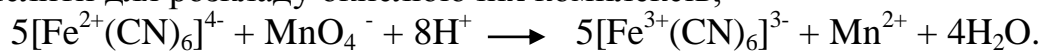
- нагріти для руйнування аміаків:



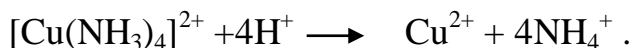
- підкислити для руйнування тіосульфатів:



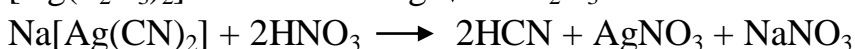
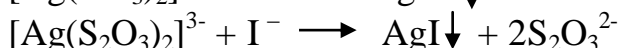
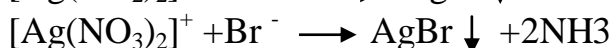
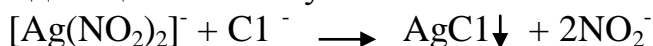
- підлужити для руйнування кислих комплексів;
- відновити для розкладання відновлюваних комплексів;
- окислити для розкладу окислюючих комплексів;



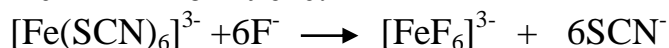
Вибір шляху повинен передбачати зручність його здійснення. Наприклад, комплексний іон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ легше зруйнувати шляхом зменшення концентрації аміаку, додаючи кислоту. При цьому утвориться новий, більш стійкий іон $[\text{NH}_4]^+$.



Розкладання комплексу можна досягти й у тому випадку, коли при дії якого-небудь реагенту як продукти реакції утворяться слабкорозчинні або погано дисоціюючі сполуки:



Комплекс можна зруйнувати дією реагенту, у результаті якого утвориться більш стійкий комплекс:



червоний безбарвний

5. Екзотермічні і ендотермічні процеси при розчиненні. Поняття ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі.

Кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні одного моля речовини, називається **теплотою розчинення** цієї речовини.

Теплота розчинення - негативна, якщо вона поглинається і позитивна, якщо – виділяється. Індивідуальна речовина володіє строго постійними температурами кипіння і плавлення, або кристалізації. Присутність розчиненого з'єднання підвищує температуру кипіння і знижує температуру плавлення або замерзання розчинника.

Різниця між температурами кипіння розчину і чистого розчинника називається **підвищенням температури кипіння розчину** $\Delta t_{\text{кип}}$. Різницю між температурами замерзання чистого розчинника і розчину називають **пониженням температури замерзання** $\Delta t_{\text{зам}}$. Рідина кипить, коли тиск її насиченої пари досягає значення зовнішнього тиску.

Рауль встановив, що для розбавлених розчинів не електролітів підвищення температури кипіння і пониження температури замерзання пропорційні молярній концентрації розчину.

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = \kappa C_m,$$

де E – ебуліоскопічна константа; κ – кріоскопічна константа;

Вони залежать від природи розчинника і не залежать від природи розчиненої речовини.

Оскільки,

$$C_m = m_{\text{реч}}/M \cdot m_{\text{роз}},$$

тоді

$$\Delta t_{\text{кип}} = E m_{\text{реч}}/M \cdot m_{\text{роз}};$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K m_{\text{реч}}/M \cdot m_{\text{роз}},$$

звідси молярна маса розчинної речовини:

$$M = E m_{\text{реч}}/\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{роз}} -$$

ебуліоскопічний метод визначення молярної маси розчиненої речовини;

$$M = K m_{\text{реч}}/\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{роз}}$$

Для солей, кислот і лугів характерне те, що їх розчини відхиляються від розглянутих законів. Для них осмотичний тиск, пониження тиску пари, зміни температур кипіння і замерзання завжди більші, ніж це відповідає концентрації розчину. Тому Вант-Гофф ввів поправковий коефіцієнт i (ізотонічний коефіцієнт) до рівняння $p_{\text{осм}} = C_m RT$, який показує, у скільки разів осмотичний тиск даного розчину більше «нормального», тоді

$$p_{\text{осм}} = i C_m RT.$$

Ці явища пояснюються тим, що молекули розчиненої речовини розпадаються в розчині на іони і загальне число частинок в розчині зростає, а оскільки осмотичний тиск залежить від кількості частинок розчиненої речовини, то з їх збільшенням воно теж збільшується. Це вперше було відкрито в 1887 році С. Арреніусом і дана гіпотеза лягла в основу його теорії, що пояснює поведінку солей, кислот і підстав у водних розчинах. Водні розчини солей, кислот і підстав володіють ще однією особливістю – вони проводять електричний струм. Дані явища були пояснені пізніше з розвитком теорії електролітичної дисоціації. Згідно якої, при розчиненні у воді електроліти, т.е. речовини, провідні електричний струм своїми іонами дисоціюють на (+) і (–) заряджені іони.

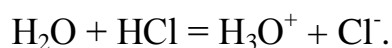
(+) заряджені іони називаються **катіонами**.

(–) заряджені іони **аніонами**.

Процес електролітичної дисоціації виражається рівняннями, наприклад:



Проте теорія Арреніуса не враховувала всієї складності явищ в розчинах. Зокрема, вона розглядала іони як вільні, незалежні від молекул розчинника частинки.. Теорії Арреніуса протистояла хімічна або гідратна теорія розчинів, в основі якій лежало уявлення про взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Залежно від структури розчиненої речовини в безводному поляганні його дисоціація протікає по-різному. Найбільш типові два випадки: дисоціація солей, що розчиняються, з іонною структурою і другий – дисоціація при розчиненні кислот, тобто речовин, що складаються з полярних молекул. У обох випадках, при розчиненні як і іонного кристала, так і при дисоціації полярних молекул у воді, іони гід ратуються. При цьому іон водню H^+ виявляється міцно пов'язаним з молекулою води у вигляді іону гідроксонію H_3O^+ . Схематично цей процес зображається як



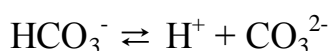
Іони, що перейшли в розчин, залишаються пов'язаними з молекулами H_2O і утворюють гідрати іонів. У загальному випадку будь-якого розчинника ці з'єднання називаються **сольватами іонів**. Але в рівняння дисоціації пишуть формули іонів, а не їх гідратів або сольватів.

Ступенем дисоціації електроліту α називається відношення числа його молекул, що розпалися в даному розчині на іони, до загального числа його молекул в розчині.

Електроліти поділяються на сильні і слабкі. Сильні електроліти у водних розчинах дисоціюють практично повністю.

Сильні електроліти – майже всі солі, луги і ряд кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HBr , HI і ін.).

Розглянемо приклад дисоціації вугільної кислоти:



Перша рівновага характеризується константою дисоціації:

$$K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Друга:

$$K_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

Сумарне рівняння:

$$K = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{H}_2\text{CO}_3], \text{ тоді } K = K_1 \cdot K_2$$

Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту, називається **константою дисоціації**. Вона залежить від природи електроліту і розчинника, від температури, але не залежить від концентрації розчину. Вона характеризує здатність електроліту розпадатися на іони в розчині: чим вище K , тим сильніше електроліт.

Закон розбавлення Оствальда:

$$K = C\alpha^2 / (1 - \alpha),$$

де α – ступінь дисоціації, C – концентрація електроліту.

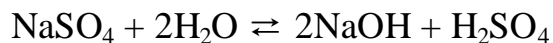
Це рівняння дає можливість обчислювати ступінь дисоціації при різних концентраціях електроліту, якщо відома його константа дисоціації.

Ступінь дисоціації зростає при розбавленні розчину. У водних розчинах сильні електроліти повністю дисоційовані. Тому число іонів в них більше, ніж у розчинах слабких електролітах тієї ж концентрації. Якщо в розчин солі, що гідролізується, ввести реактив, що зв'язує іони H^+ або OH^- , що утворюються при гідролізі, то відповідно до принципу Ле Шательє рівновага зміщується у бік посилення гідролізу; у результаті гідроліз може перебігати повністю – до утворення кінцевих продуктів.

Обов'язковою умовою перебігу реакцій між електролітами є видалення з розчину тих або інших іонів – наприклад, унаслідок освіти слабо дисоціюючих речовин або речовин, що виділяються з розчину у вигляді осаду або газу. Інакше кажучи, реакції в розчинах електролітів йдуть у бік утворення якнайменше дисоціюючих або якнайменше розчинних речовин.

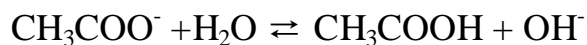
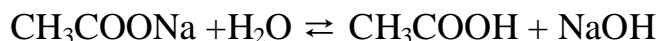
Гідролізом називається взаємодія речовини з водою, при якій складові частини речовини з'єднуються з складовими частинами води, або **гідроліз** – це взаємодія однієї молекули солі з однією молекулою води.

Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не піддаються, оскільки нейтралізація в цьому випадку зводиться до



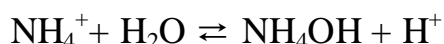
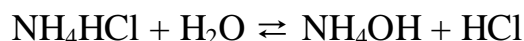
а дисоціація молекули води на іони протікає в нікчемно малій формі.

Гідроліз солі, освіченою слабкою кислотою і сильною основою:



Отже, розчини солей, утворених слабкою кислотою і сильною основою, мають лужну реакцію.

Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою:



Розчини солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою, мають кислу реакцію. У розглянутих випадках гідролізу піддається не вся кількість знаходиться в розчині солі, а тільки частина його. Частка речовини, що піддається гідролізу, – ступінь гідролізу – залежить від константи цієї рівноваги, а також від температури і від концентрації солі.

Рівновага гідролізу може бути зміщене також зміною температури. Оскільки зворотний гідроліз процес – реакція нейтралізації – протікає з виділенням теплоти, то реакція гідролізу – ендотермічний процес. Тому підвищення температури веде до посилення гідролізу, а пониження – до його ослаблення.

6. Поняття осмосу та дифузії. Осмотичний тиск.

Процес переміщення речовини, що приводить до вирівнювання його концентрації, називається **дифузією**, при цьому ентропія системи зростає.

Якщо між двома системами розчинів з різною концентрацією помістити перетинку, проникну для води і непроникну для розчиненої речовини, вирівнювання їх концентрацій здійснюватиметься лише дифузією розчинника. Така одностороння дифузія через напівпроникну перетинку називається **осмосом**.

Надмірний тиск стовпа рідини, який направлено на вирівнювання концентрацій і протистоїть осмосу, називається **осмотичним тиском**.

Вант-Гофф показав, що для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій залежність осмотичного тиску від концентрації розчину виражається рівнянням:

$$P_{осм} = C_M RT,$$

де C_M – молярна концентрація; R – універсальна газова постійна ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)); T – абсолютна температура розчину.

За даної температури тиск насиченої пари над рідиною – величина стала. При розчиненні в рідині речовини тиск насиченої пари цієї рідини знижується, тобто тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником.

Відношення пониження тиску до тиску насиченої пари над чистим розчинником називається **відносним пониженням тиску пари над розчином**.

Перший закон Рауля. Відносне пониження тиску насиченої пари розчинника над розчином рівне молярній частці розчиненої речовини:

$$(P_o - P)/P_o = N,$$

де P_o , P – тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником і над розчином відповідно; N – молярна частка розчиненої речовини.

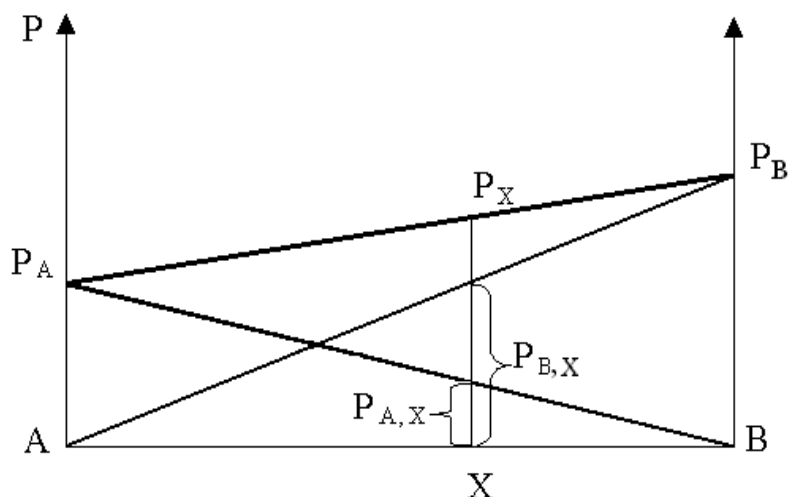


Рисунок 1 – Залежність тиску насиченої пари компонентів і загального тиску насиченої пари над розчином від складу розчину: P_A і P_B – тиск насиченої пари компонентів A і B над чистими компонентами A і B; $P_{A,B}$ і $P_{B,A}$ – залежність тиску насиченої пари відповідно компонента A і компонента B над розчином від його складу; P_A , P_B – залежність загального тиску насиченої пари компонентів над розчином від його складу

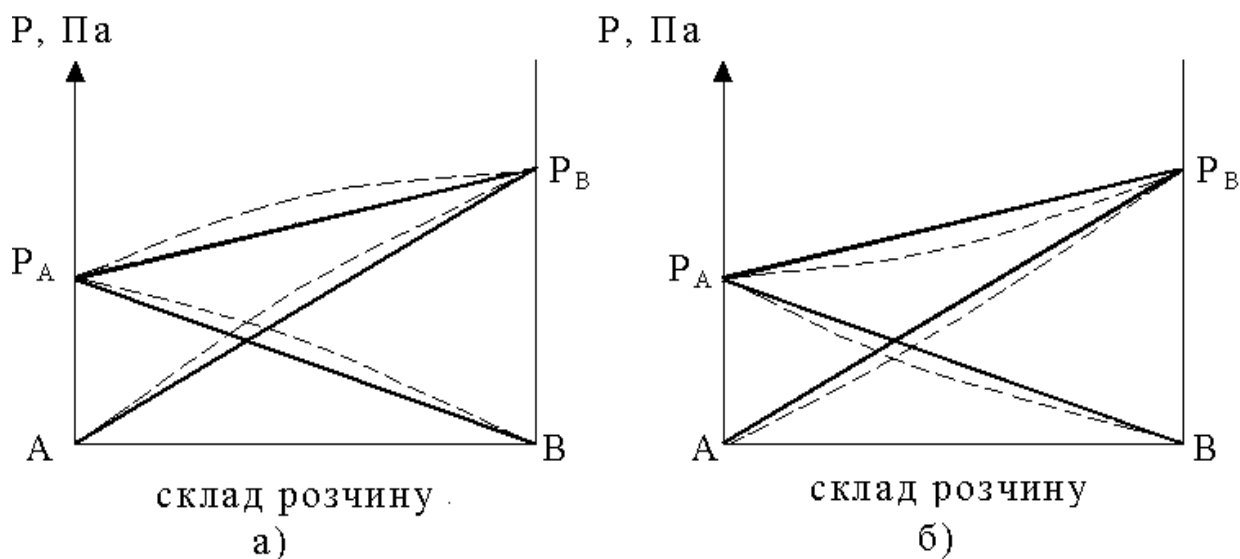


Рисунок 2 – Відхилення від закону Рауля: а) позитивні; б) негативні

Другий закон Рауля: підвищення температури кипіння, або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини. Коефіцієнти пропорційності називають відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна сталі. Значення коефіцієнтів залежать лише від природи розчинника.

Ебуліоскопічна стала показує підвищення температури кипіння одномолярного розчину будь-якої речовини у даному розчиннику порівняно з чистим розчинником.

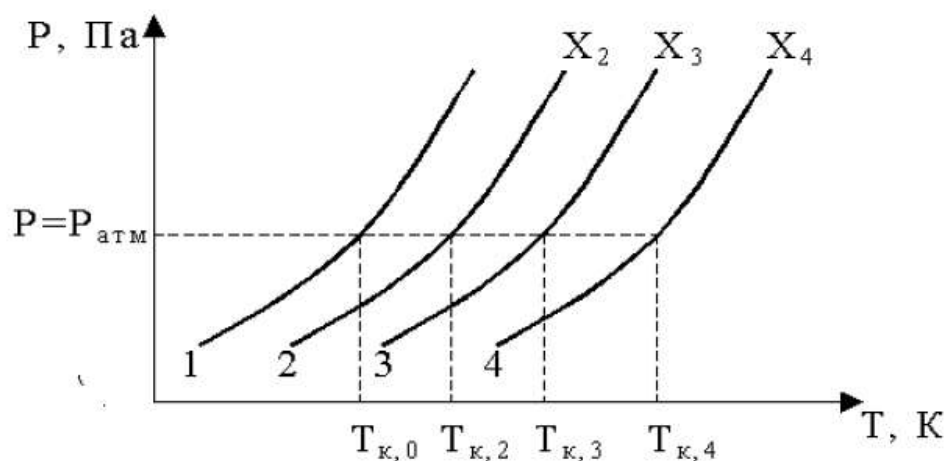


Рисунок 3 – Залежність тиску насиченої пари розчинника над чистим розчинником (1) і розчинами (2, 3, 4) від концентрації розчинів і температури

$T_{к,0}$ – температура кипіння чистого розчинника, К; $T_{к,2}$, $T_{к,3}$, $T_{к,4}$ – температури кипіння розчинів, К; X_2 , X_3 , X_4 – мольна частка розчиненої речовини у розчинах; $X_2 < X_3 < X_4$.

Кріоскопічна стала показує зниження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно з чистим розчинником. **Температурою замерзання** розчину вважають температуру, за якої починається утворення у ньому перших кристалів, тобто **температуру початку кристалізації**. Умова замерзання рідини: рідина замерзає тоді, коли тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює тиску насиченої пари розчинника над твердим розчинником.

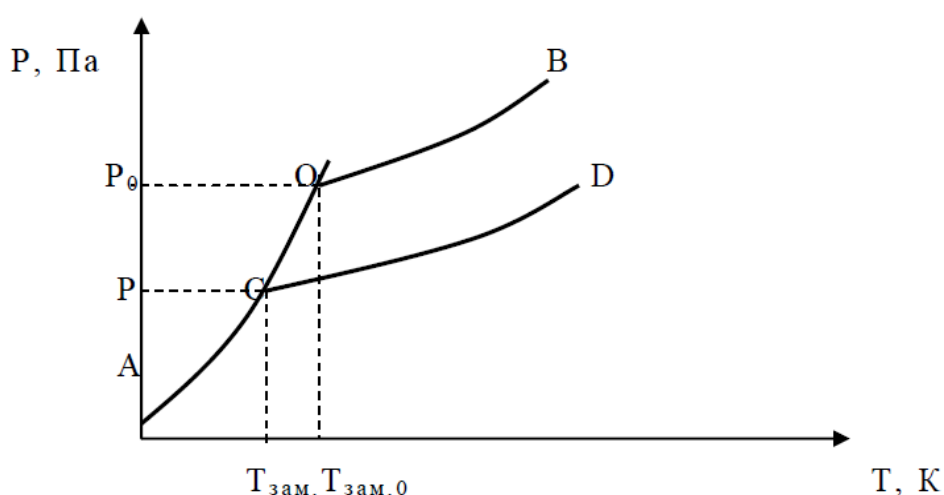


Рисунок 4 – Залежність тиску насиченої пари розчинника над твердим (AO), рідким (OB) розчинником і розчином (CD) від температури

Якщо розчинення речовини у розчині супроводжується дисоціацією молекул на іони, цей процес треба обов'язково враховувати при визначенні температури кипіння або замерзання розчину. Внаслідок дисоціації число іонів розчиненої речовини у розчині стає більшим за число розчинених молекул, що призводить до зниження тиску насиченої пари розчинника. Якщо розчинення речовини у розчині супроводжується дисоціацією молекул на іони, цей процес треба обов'язково враховувати при визначенні температури кипіння або замерзання розчину. Внаслідок дисоціації число іонів розчиненої речовини у розчині стає більшим за число розчинених молекул, що призводить до зниження тиску насиченої пари розчинника.

Отже, для розчинів електролітів

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot C_m \cdot i,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \cdot C_m \cdot i,$$

де $E_{\text{кип}}$ і $E_{\text{зам}}$ – відповідно ебуліоскопічна та криоскопічна сталі розчинника, $\text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$; C_m – моляльна концентрація розчину, $\text{моль} / \text{кг}$; i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

7. Електрична провідність розчинів електролітів

Електропровідність розчину електроліту – це його здатність проводити електричний струм під дією електричної напруги.

У розчинах електролітів електричний струм переноситься за рахунок переміщення іонів (провідники II роду).

Електропровідність – це величина обернена до опору:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l},$$

$$[L] = \text{См} \quad \text{або} \quad \text{Ом}^{-1};$$

де L - електропровідність, R, ρ - відповідно опір розчину, питомий опір розчину, S - площа поперечного перерізу, l - довжина провідника.

Опір провідника розраховується за формулою:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

де ρ - питомий опір, який дорівнює опору провідника довжиною $l=1\text{см}$ з площею поперечного перерізу $S = 1 \text{ см}^2$;

Величина, **обернена до питомого опору**, називається **питомою електропровідністю**:

$$\chi = \frac{1}{\rho}; \quad \chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

де χ – питома електропровідність розчину.

$$[\chi] = C_M / m = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

Питома електропровідність – це електропровідність 1 м³ розчину, який знаходиться між електродами площею 1 м², розташованими на відстані 1 м один від одного.

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, температури, концентрації іонів у розчині

$$\chi = c \cdot \alpha \cdot F(u_+ + u_-)$$

де c – концентрація електроліту моль/л, α – ступінь дисоціації електроліту, F – число Фарадея, u_+, u_- – абсолютні швидкості катіонів та аніонів.

З підвищенням температури питома електропровідність зменшується. Причина – зменшення в'язкості середовища (внаслідок чого зростає швидкість руху іонів) та підвищення ступеня іонізації.

При збільшенні концентрації розчинів χ :

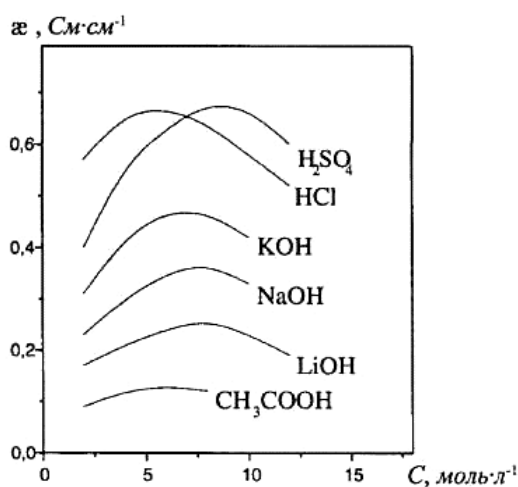


Рисунок 5 – Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту

1) У випадку сильних електролітів спочатку зростає до максимального значення (причина: зростання концентрації носіїв заряду), а далі, при подальшому підвищенні концентрації, падає (причина: релаксаційне та електрофоретичне гальмування).

2) У випадку слабких електролітів: збільшення електропровідності при зростанні концентрації пов'язане зі зростанням концентрації іонів – носіїв заряду). Подальше зростання концентрації електроліту призводить до зниження ступеня дисоціації електроліту (закон розбавлення Оствальда).

Окрім питомої електропровідності, застосовується ще один параметр для

характеристики електричних властивостей розчинів – *еквівалентна електропровідність* λ_v .

Еквівалентна електропровідність – це електропровідність розчину, який містить 1 кг-екв електроліту, розташованого між двома електродами площею 1 м², відстань між якими 1 м.

Очевидно, що між параметрами χ і λ_v існує зв'язок:

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C}; \quad [\lambda_v] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} - \text{екв}^{-1}$$

Якщо між електродами, що мають площу 1 м² і розташовані на відстані 1 м, розмістити розчин однонормального електроліту ($C_N = 1\text{Н}$), то виконується співвідношення:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} \cdot 1000.$$

Коли концентрація виражається в одиницях моль/л, використовують поняття **молярної електричної провідності** λ_c . Взаємозв'язок між молярною та еквівалентною електропровідністю виражається рівнянням:

$$\lambda_v = \frac{\lambda_c}{|Z_+| \cdot \nu_+}; \quad \lambda_v = \frac{\lambda_c}{|Z_-| \cdot \nu_-},$$

де Z_+ та Z_- – величини зарядів катіонів та аніонів, що утворились при дисоціації молекули; ν_+ та ν_- – число катіонів і аніонів, що утворилось.

Отже, *еквівалентну електропровідність* можна розглядати як функцію розведення V .

Розведення (V) – це об'єм розчину, який містить 1 еквівалент електроліту:

$$V = \frac{1}{C_N}$$

При додаванні великої кількості розчинника еквівалентна електропровідність за рахунок повної дисоціації зростає і досягає максимального значення λ_∞ .

Цю величину називають *граничною еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні*.

У випадку *сильних електролітів* при подальшому розведенні λ_v не змінюється, тобто в цих умовах $\lambda_v = \lambda_\infty = \text{const}$.

У випадку *слабких електролітів* при подальшому розведенні λ_v не досягає постійного значення (*причина*: ступінь дисоціації для них завжди менше 100 %, або 1).

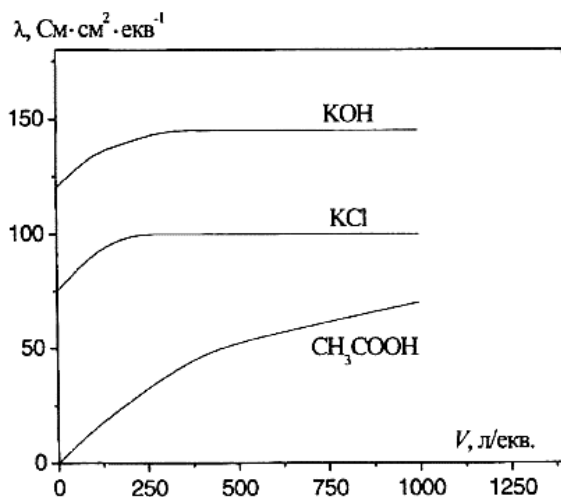


Рисунок 6 – Зміна еквівалентної електропровідності електроліту з розведенням розчину

Для **слабких** електролітів відношення λ_v/λ_∞ характеризує істинне значення ступеня дисоціації

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty,$$

а для сильних електролітів – уявний ступінь іонізації.

Для розчинів сильних електролітів вводять поняття *коефіцієнта електропровідності*

$$f_\lambda = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

Параметр f_λ за своїм фізичним змістом близький до поняття ступеня дисоціації слабких електролітів:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

При нескінченно великому розведенні розчину електроліту кожний з іонів рухається незалежно від інших, і еквівалентна електропровідність у такому випадку може бути наведена як сума електропровідності іонів.

Та частина еквівалентної електропровідності, яка припадає на один з іонів, називається *рухливістю іону* (l).

Рухливість деяких іонів ($\text{cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1}$) при 25 °C

Катіон	Рухливість	Аніон	Рухливість
H^+	349,8	OH^-	198,3
Na^+	50,1	Cl^-	76,4
NH_4^+	73,6	CH_3COO^-	40,9
$1/2 \text{Ba}^{2+}$	63,6	HCOO^-	54,6
$1/3 \text{Al}^{3+}$	63,0	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	80,0

Еквівалентна електропровідність при нескінченно великому розведенні розчину (*гранична електропровідність*) дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a,$$

де l_k – рухливість катіону; l_a – рухливість аніону.

Ця рівність називається *законом незалежного руху іонів (законом Кольрауша)*:

при нескінченному розведенні розчину електроліту іони рухаються незалежно один від одного, а електрична провідність його складається з електропровідності, обумовленої кожним з видів іонів.

Рухливість іонів пропорційна швидкості їх руху в електричному полі:

$$l_k = U_k \cdot F, \quad l_a = U_a \cdot F$$

де F – стала Фарадея; U_k і U_a – абсолютні швидкості руху катіону і аніону відповідно.

Закон Кольрауша дозволяє на основі даних з таблиць визначати еквівалентну електропровідність електроліту при нескінченно великому розведенні.

Наприклад,

$$l_{\infty CH_3COONH_4} = l_{CH_3COO^-} + l_{NH_4^+}$$

$$l_{\infty CH_3COONH_4} = 40,9 + 73,6 = 114,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$$

Визначивши дослідним шляхом еквівалентну електропровідність електроліту (λ_v), можна розрахувати ступінь і константу іонізації слабого електроліту:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}; \quad K_{i\infty} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda_v)}.$$

Для знаходження рухливості іонів (l_k – рухливість катіону; l_a – рухливість аніону) необхідно знати внесок кожного виду іонів у загальну електропровідність.

Для цього розраховують для конкретного електроліту *числа переносу*.

Числа переносу – це доля струму, що переноситься даним сортом (видом) іонів.