

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Л.І. Марченко

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

НА ТЕМУ

“ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ”

З КУРСУ “ХІМІЯ”

*для студентів усіх спеціальностей
інженерного факультету денної форми навчання*

ЧАСТИНА I

СУМИ ВИД-ВО СУМДУ 2003

1 ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Дисперсною називається система, в якій дуже подрібнені частинки однієї речовини рівномірно розподілені в об'ємі іншої.

При цьому розрізняють два поняття: дисперсна фаза і дисперсійне середовище.

Дисперсна фаза – це диспергована речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої речовини.

Дисперсійним називається середовище, в якому рівномірно розподілені частинки дисперсної фази.

Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно поділяються на три групи.

1 Грубодисперсні, або мікрогетерогенні дисперсні системи, в яких розмір частинок перебільшує 1 мкм (10^{-6} м).

Ця група дисперсних систем характеризується такими ознаками: частинки дисперсної фази осідають (або спливають) у полі гравітаційних сил, не проходять крізь паперові фільтри; їх можна роздивитися через звичайний мікроскоп. До них належать суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

Суспензія – це дисперсна система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина.

Прикладом суспензії може бути система, що утворюється при збовтуванні глини чи крейди у воді.

Емульсія – це дисперсна система, в якій рідка дисперсна фаза рівномірно розподілена в об'ємі рідкого дисперсійного середовища, тобто емульсія складається з двох взаємно нерозчинних рідин.

До емульсій належить, наприклад, молоко, в якому дисперсною фазою є краплини жиру. При відстоюванні суспензії і емульсії розділяються (розшаровуються) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, якщо збовтати бензол з водою, то утворюється емульсія, яка через деякий час розділяється на два шари: верхній бензольний і нижній водний. Для запобігання розшаруванню емульсій в них додають **емульгатори** – речовини, що надають емульсіям агрегатну стабільність.

2 Проміжні, або середньодисперсні системи з розміром частинок $10^{-6} - 10^{-7}$ м. До них належать тонкі зависі, дими, поруваті тверді тіла.

3 Тонкодисперсні (ультрамікрогетерогенні) системи, або колоїдні розчини, в яких частинки розміром 1–100 нм ($10^{-9} - 10^{-7}$ м) складаються з 10^3-10^9 атомів, і між ними та розчинником виникає поверхня поділу. Для більшості колоїдних розчинів притаманні такі ознаки:

- невелика швидкість дифузії та відсутність здатності проходити через напівпроникні мембрани;
- частинки дисперсної фази (колоїдні частинки) можна роздивитися лише за допомогою ультрамікроскопа чи електронного мікроскопа;
- розсіювання променів світла колоїдними частинками, внаслідок чого в ультрамікроскопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі;

- наявність стабілізаторів (іонів електролітів), які утворюють на поверхні поділу фаз іонний шар, або сольватну оболонку, що забезпечує існування частинок у суспендованому стані;
- дисперсна фаза має малу розчинність у дисперсійному середовищі.

Як приклади колоїдних частинок можна навести крохмаль, білки, полімери, каучук, мила, гідроксиди алюмінію та заліза.

2 РОЗЧИНИ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Якщо дисперсна фаза подрібнена до розмірів молекул та іонів (менше 10^{-9} м), між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища зникає поверхня поділу, а система стає гомогенною, – утворюється **істинний розчин**, або просто розчин. Відсутність поверхні поділу зумовлює прозорість і високу стійкість розчинів, тому вони самочинно не розділяються на складові частини протягом тривалого часу.

Розчин – це гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка містить декілька компонентів: розчинник, розчинена речовина (одна чи декілька) та продукти їх взаємодії.

Розчини належать до рівноважних однорідних систем, які досягли мінімуму енергії Гіббса за рахунок взаємодії частинок внаслідок усіх можливих типів взаємодії між ними.

Розчини мають як спільні риси з механічними сумішами і хімічними сполуками, так і відмінні від них. Подібно до механічних сумішей розчини мають змінний склад, але на відміну від них розчин неможливо розділити

на компоненти простими фізичними методами (фільтруванням, відстоюванням тощо). Останнє цілком справедливо і для хімічних сполук, які здебільшого характеризуються сталим складом.

Залежно від агрегатного стану розчини поділяються на три групи, кожна з яких має свої особливості.

1 Газоподібні розчини – це суміш газів, що не взаємодіють між собою, наприклад, повітря (суміш N_2 , O_2 , CO_2 та ін.), природний газ.

2 Тверді розчини, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами. Тверді розчини поділяються на два типи: заміщення і укорінення.

Тверді розчини заміщення одержуються при кристалізації рідких розчинів чи парів таких речовин, компоненти яких мають однотипну кристалічну решітку і близькі розміри частинок. Наприклад, тверді розчини заміщення можуть утворюватися при кристалізації рідких солей KCl і KBr , металів Au і Ag або внаслідок сумісної кристалізації парів Au і Pt , Si і Ge , K_2SO_4 і K_2SeO_4 .

Тверді розчини укорінення утворюються внаслідок закріплення молекул, атомів чи іонів однієї речовини у порожнинах кристалічної решітки іншої речовини. Наприклад, твердий розчин вуглецю у залізі (сталь).

3 Рідкі розчини – це однофазні гомогенні системи, що утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому розчиннику, роль яких можуть відігравати неорганічні речовини (найчастіше – це вода, рідкий амоніак, безводна сірчана кислота) чи органічні сполуки (метанол, спирти, ацетон, бензол, тетрахлорметан тощо).

У рідких розчинах відбувається більшість реакцій завдяки створенню сприятливих умов для переміщення і зближення молекул. Значне місце серед рідких розчинів посідають системи, в яких розчинником є вода, оскільки

саме в них проходять біологічні, геологічні, хімічні і технологічні процеси (добування кислот, солей, лугів). Усі природні води є розчинами. Поширеність розчинів зумовлена тим, що процес розчинення є самочинним, тому знайти хімічно чисті речовини у природних умовах або приготувати їх у лабораторії дуже важко.

2.1 Утворення розчинів

Фізична теорія розчинів, засновниками якої були Вант-Гофф і Арреніус, розглядає процес розчинення як просте розподілення (диспергування) однієї речовини в усьому об'ємі іншої. Згідно з цією теорією властивості розчинів повинні залежати лише від концентрації розчиненої речовини. Відповідно до фізичної теорії розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

Хімічна теорія розчинів, розроблена Д.І.Менделєєвим, розглядає розчин як динамічну систему, між рівноцінними компонентами якої – розчинником і розчиненою речовиною – відбувається хімічна взаємодія.

Сучасна теорія розчинів, основи якої було закладено працями Каблукова і Кістяковського, є поєднанням фізичної і хімічної теорій.

Розчинення слід вважати складною сукупністю фізико-хімічних явищ, серед яких виділяють три основні процеси.

1 Руйнування структури речовини, що розчиняється. На руйнування хімічних і міжмолекулярних зв'язків необхідно витратити певну енергію, тому цей етап протікає з поглинанням теплоти і зростанням ентальпії: $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$.

2 Хімічна взаємодія розчинника з частинками речовини – **сольватація** (або **гідратація**, якщо розчинником є вода). При цьому утворюються сольвати (або **гідрати**) – нестійкі хімічні сполуки частинок речовини з молекулами розчинника (або води). Отже, виникають нові зв'язки, тому енергія вивільняється і теплота виділяється. Ентальпія системи при цьому зменшується : $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

Утворення сольватів супроводжується зовнішніми ознаками, наприклад, зміненням об'єму при змішуванні етанолу C_2H_5OH з водою, виділенням теплоти внаслідок розчинення H_2SO_4 у воді, зміненням забарвлення (білий $CuSO_4$ утворює синій розчин, сині кристали $CoCl_2$ – рожевий).

Існування сольватів (гідратів) у розчинах підтверджується можливістю виділення з них твердих сполук – **кристалосольватів** (**кристалогідратів** – у випадку, коли розчинником є вода), у кристалізаційній решітці яких міститься деяка кількість молекул розчинника. Так, якщо білі кристали $CuSO_4$ розчинити у воді, розчин набуває синього забарвлення внаслідок утворення гідратів. При тривалому обережному нагріванні такого розчину в осад випадають кристали синього кольору складу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (п'ятиводний кристалогідрат сульфату міді). Якщо нагріти цей кристалогідрат до більш високої температури, кристалізаційна вода випаровується, а у твердій фазі залишається безводний білий порошок $CuSO_4$. Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинів теж вдається добувати кристалосольвати. Наприклад, з метиловим спиртом утворюються кристалосольвати складу $CaCl_2 \cdot 6CH_3OH$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6CH_3OH$.

3 Самочинний процес рівномірного розподілення сольватів (гідратів) у розчиннику, що пов'язаний з дифузиею і вимагає витрати енергії. Ентальпія системи при цьому зростає: $\Delta H_{\text{диф}} > 0$.

Сумарний тепловий ефект розчинення

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

може бути додатним (ендотермічне розчинення) чи від'ємним (екзотермічне розчинення). Якщо у воді

розчиняються гази чи рідини, то енергія $\Delta H_{\text{руйн}}$ для розриву зв'язків невелика і розчинення супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$). При розчиненні кристалічних речовин руйнування решітки потребує значної витрати енергії. Тому розчинення твердих речовин у воді частіше протікає з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$) і належить до ендотермічних процесів.

Процес розчинення відбувається самочинно ($\Delta G < 0$) до досягнення розчином стану насичення. Однак тепловий ефект (ΔH) і змінення ентропії (ΔS) можуть бути як від'ємними, так і додатними. Розчинення газів супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$) і зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$). Відповідно до рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самочинному розчиненню газів сприяють низькі температури. Чим вища температура, тим більша імовірність, що величина $T\Delta S$ досягне значення ΔH , а рівність $T\Delta S = \Delta H$ відповідає стану рівноваги при розчиненні ($\Delta G = 0$), тобто насиченню розчину.

Розчинення кристалічних речовин часто проходить з поглинанням теплоти ($\Delta H < 0$) і зростанням ентропії ($\Delta S > 0$). Згідно з рівнянням $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самочинному розчиненню кристалічних речовин у воді сприяють високі температури. При низьких температурах можливо, що величина $T\Delta S$ не досягне значення ΔH і енергія Гіббса процесу буде додатною ($\Delta G > 0$), тобто розчинення самочинно не відбуватиметься.

3 КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Важливою кількісною характеристикою розчинів вважається їх концентрація.

Концентрація розчинів – це величина, що характеризує кількість розчиненої речовини, що міститься у певній кількості розчину або припадає на певну кількість розчинника.

Для якісної оцінки концентрації розчину використовують терміни: розведений і концентрований, однак межі між ними досить умовні. Для точного вираження концентрації розчину застосовують декілька способів.

1 Масова частка ω – це величина, яка визначається відношенням маси розчиненої речовини ($m_{\text{реч}}$) до маси усього розчину ($m_{\text{розч}}$) і вимірюється у частках одиниці

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

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

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

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

2 Молярна концентрація, або молярність C_M – це величина, що дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини ($v_{\text{реч}}$) до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_M = \frac{v_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}}. \quad (3)$$

$$V_{\text{розч}} \quad M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}$$

Молярність розчину виражається у моль/л, але замість цієї розмірності дозволено позначати її буквою М, наприклад, записи 2моль/л H_2SO_4 і 2М H_2SO_4 є рівноцінними. Вони вказують на розчин сірчаної кислоти, у одному літрі якого міститься 2моль H_2SO_4 . Розчини, в 1л яких міститься 0,1моль і 0,01моль розчиненої речовини називаються відповідно *децимолярними* і *сантимолярними*.

3 Нормальна (еквівалентна) концентрація, або нормальність C_N – це величина, що визначається відношенням кількості еквівалентів ($n_{\text{екв}}$) розчиненої речовини до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}} \quad (4)$$

Нормальна концентрація виражається у моль-екв/л. За аналогією до молярної концентрації нормальність позначають буквою N, наприклад, запис 0,25N тотожний запису 0,25моль-екв/л. Розчини називають *деци-* і *сантинормальними*, якщо вони містять відповідно 0,1моль і 0,01моль еквівалентів розчиненої речовини в одному літрі. Нагадаємо, що **еквівалентом** називається така реальна або умовна частка речовини, яка в реакціях може заміщувати, приєднувати або вивільняти 1моль атомів чи іонів водню.

Значення нормальності та молярності збігаються для одноосновних кислот (HNO_3 , HCl , CH_3COOH), однокислотних основ (KOH , NaOH , NH_4OH) та солей, утворених цими основами і кислотами. Якщо кислота, наприклад, триосновна, то її нормальність у три рази більша за молярність.

За допомогою нормальної концентрації можна виразити частинний випадок **закону еквівалентів** щодо реакцій у розчинах:

взаємодія між розчинами відбувається в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}, \quad \text{або } N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (5)$$

З цього випливає

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2}. \quad (6)$$

4 Моляльна концентрація, або моляльність C_m – це величина, яка визначається відношенням кількості розчиненої речовини до маси розчинника, вимірюваною у кілограмах:

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

Отже, моляльність показує число молів розчиненої речовини, що припадає на 1 кг (1000г) розчинника, тому вона виражається у моль/кг. Як правило, у більшості стехіометричних розрахунків кількість речовини (ν) звичайно вимірюють у г/моль, а масу розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$) – у грамах, тому для приведення моляльної концентрації до відповідної розмірності у числівнику рівняння (7) необхідно ставити число 1000. Якщо ж маса розчинника буде вимірюваною у кг, тоді домножувати числівник на 1000 не потрібно.

5 Мольна частка – це величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини ν_1 до загальної кількості всіх речовин у розчині (тобто суми числа молів розчиненої речовини ν_1 і числа молів розчинника ν_2). Раніше мольна частка позначалася великою літерою N , але в

останній час уведене нове позначення – грецькою буквою капа χ , тому необхідно брати до уваги обидва варіанти

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

5 Титр T (г/мл) – це величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину:

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

Інакше кажучи, титр показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1мл розчину, тому вимірюється в г/мл. Відносно формули (9) знов необхідно зробити деякі пояснення. Число 1000 у числівнику ставиться у тому випадку, коли об'єм розчину вимірюється у літрах. Якщо об'єм виражається у мл, то числівник на 1000 домножувати не слід.

Приклад 1 Розрахувати маси солі NaCl і води, що потрібні для приготування 70г розчину з масовою часткою 0,10.

Розв'язок. Перетворимо формулу (1) і обчислимо масу речовини у розчині:

$$m_{\text{реч}} = \omega \cdot m_{\text{розч}}, \quad m(\text{NaCl}) = 0,10 \cdot 70 = 7\text{г}.$$

Тоді маса води буде дорівнювати

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{розч}} - m_{\text{реч}} = 70 - 7 = 63\text{г}.$$

Приклад 2 Наважку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 4,41г розчинили у 200г води і одержали розчин з густиною 1,015г/мл. Визначити масову частку, молярну, нормальну і моляльну концентрації, а також мольну частку і титр речовини.

Розв'язок. Маса розчину складається із суми мас розчиненої речовини і розчинника:

$$m_{\text{розч}} = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + m(\text{H}_2\text{O}) = 4,41 + 200 = 204,41\text{г}.$$

Масову частку обчислимо за формулою (1):

$$\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m_{\text{розч}}} = \frac{4,41\text{г}}{204,41\text{г}} = 0,022 \text{ (або 2,2\%)}$$

Об'єм розчину

$$V = \frac{m_{\text{розч}}}{\rho_{\text{розч}}} = \frac{204,41\text{г}}{1,015\text{г/мл}} = 204,41\text{мл} = 0,2014\text{л.}$$

Молярна і еквівалентна маси речовини складають

$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294\text{г/моль}$,

$$m_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{v \cdot n} = \frac{294}{1 \cdot 2} = 147\text{г/моль-екв.}$$

Кількість речовини і кількість еквівалентів речовини:

$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{M} = \frac{4,41\text{г}}{294\text{г/моль}} = 0,015\text{моль},$$

$$n_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{m_{\text{екв}}} = \frac{4,41\text{г}}{147\text{г/моль-екв}} = 0,03\text{моль-екв.}$$

Молярна концентрація

$$C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v}{V} = \frac{0,015\text{моль}}{0,2014\text{л}} = 0,074\text{моль/л.}$$

Нормальність розчину

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V} = \frac{0,03\text{моль-екв}}{0,2014\text{л}} = 0,148\text{моль-екв/л.}$$

Моляльність

$$C_m = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,015\text{моль} \cdot 1000}{200\text{г}} = 0,075\text{моль/1кг H}_2\text{O}.$$

Для обчислення мольної частки спочатку необхідно розрахувати кількість речовини розчинника:

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{200\text{г}}{18\text{г/моль}} = 11,111\text{моль},$$

тоді

$$\chi = N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + v(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{0,015 \text{ моль}}{0,015 \text{ моль} + 11,111 \text{ моль}} = 0,0014.$$

Титр визначимо за формулою (9):

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{4,41 \text{ г}}{201,4 \text{ мл}} = 0,0219 \text{ г/мл.}$$

Приклад 3 Чому дорівнює молярна концентрація 98%-ного розчину сірчаної кислоти, густина якого складає 1,84 г/мл?

Розв'язок. Розрахуємо масу 1 л (або 1000 мл) розчину

$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,84 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ г} = 1840 \text{ г.}$$

Масу речовини знайдемо після перетворення формули (2):

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C \cdot m_{\text{розч}}}{100 \%} = \frac{98\% \cdot 1840 \text{ г}}{100\%} = 1803,2 \text{ г.}$$

Тоді молярна концентрація

$$C_M = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V} = \frac{1803,2 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 18,4 \text{ моль/л.}$$

Приклад 4 У трьох склянках міститься по 100 мл 0,1 М розчину Na_2SO_4 з густиною 1,012 г/мл. До однієї з них додали 60 мл води, до другої – 10 г сухого Na_2SO_4 , а з третьої випарили 20 г води. Як змінилася масова частка у кожному випадку?

Розв'язок. Для визначення масової частки вихідного розчину $\omega_{\text{вих}}$ необхідно обчислити масу розчину

$$m_{\text{розч}} = \rho \cdot V = 1,012 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 101,2 \text{ г}$$

і масу речовини, вважаючи об'єм 100 мл = 0,1 л:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C_M \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 1,42 \text{ г.}$$

Тоді масова частка вихідного розчину

$$\omega_{\text{вих}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{розч}}} = \frac{1,42 \text{ г}}{101,2 \text{ г}} = 0,014 \quad (\text{або } 1,4 \%).$$

Беручи до уваги, що маса одержаного у першій склянці розчину збільшилася на масу води ($m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1 \text{ г/мл} \cdot 60 \text{ мл} = 60 \text{ г}$), обчислимо масу першого розчину

$$m_{\text{розч1}} = m_{\text{розч}} + m(\text{H}_2\text{O}) = 101,2 \text{ г} + 60 \text{ г} = 161,2 \text{ г}$$

та масову частку ω_1 у ньому:

$$\omega_1 = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{розч.1}}} = \frac{1,42\text{г}}{161,2\text{г}} = 0,0088 \text{ (або 0,88\%)}$$

Отже, у першій склянці масова частка зменшилась у

$$\frac{\omega_{\text{вих}}}{\omega_1} = \frac{0,014}{0,0088} = 1,6 \text{ разу.}$$

У другій склянці після додавання 10г Na_2SO_4 маса розчину складає

$$m_{\text{розч.2}} = 101,2\text{г} + 10\text{г} = 111,2\text{г},$$

а маса речовини

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2 = 1,42\text{г} + 10\text{г} = 11,42\text{г}.$$

Масова частка другого розчину

$$\omega_2 = \frac{11,42\text{г}}{111,2\text{г}} = 0,1027 \text{ (або 10,27\%)}$$

Масова частка у другому розчині зростає у

$$\frac{\omega_2}{\omega_{\text{вих}}} = \frac{0,1027}{0,014} = 7,3 \text{ разу.}$$

Маса розчину у третій склянці після випаровування 20г води дорівнює:

$$m_{\text{розч.3}} = 101,2\text{г} - 20\text{г} = 81,2\text{г}.$$

Масова частка у третьому розчині

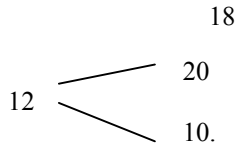
$$\omega_3 = \frac{1,42\text{г}}{81,2\text{г}} = 0,0175 \text{ (або 1,75\%)}$$

У третьому розчині масова частка теж зростає у

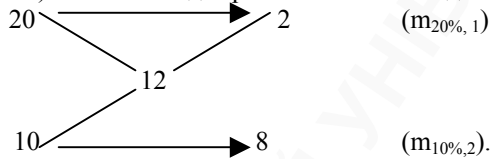
$$\frac{\omega_3}{\omega_{\text{вих}}} = \frac{0,0175}{0,014} = 1,2 \text{ разу.}$$

Приклад 5 Які маси кожного розчину з масовими концентраціями NaCl 10% і 20% необхідно взяти для приготування 300г 12% розчину?

Розв'язок. Задачі такого типу простіше розв'язувати за так званим “правилом хреста”. Для цього складають діаграму, у верхній частині якої записують концентрацію більш концентрованого розчину, у нижній – концентрацію більш розведеного, а усередині – задану концентрацію розчину, що потрібно приготувати:



Далі від значення концентрації більш концентрованого розчину (у нашому прикладі 20%) віднімають значення концентрації того розчину, що треба приготувати (тобто 12%), і отриману величину (20-12=8) розміщують у нижній частині діаграми по діагоналі. У верхній частині (по діагоналі) записують різницю між значеннями концентрацій розчину, що необхідно приготувати, та більш розведеного розчину (12-10 = 2). Остаточна діаграма матиме вигляд



Звідси випливає, що для приготування зазначеного розчину слід взяти за масою 2 частини 20% розчину, які на діаграмі позначені $m_{20\%,1}$, та 8 частин 10% розчину (позначені $m_{10\%,2}$). Розрахунок виконують за формулами:

$$m_{20\% \text{розч}} = \frac{m_{20\%,1} \cdot m_{\text{розч}}}{m_{10\%,2} + m_{20\%,1}} = \frac{2 \cdot 300}{2 + 8} = 60\text{г},$$

$$m_{10\% \text{розч}} = \frac{m_{10\%,2} \cdot m_{\text{розч}}}{m_{10\%,2} + m_{20\%,1}} = \frac{8 \cdot 300}{2 + 8} = 240\text{г}.$$

4 РОЗЧИННІСТЬ

*Здатність речовини рівномірно розподілятися по всьому об'єму розчинника називається **розчинністю**.*

За розчинністю у воді усі речовини поділяють на три групи.

1 *Добре розчинні речовини*, наприклад, цукор, хлорид натрію, гідроксид натрію (тверді); етиловий спирт, ацетон (рідкі); хлороводень, аміак (гази).

2 *Малорозчинні*: сульфат кальцію, свинець (тверді речовини); діетиловий ефір, бензол (рідини); кисень, азот, метан (гази).

3 *Нерозчинні*: скло, срібло, золото (тверді речовини); гас, рослинні масла (рідини); гелій, неон, аргон (гази).

Кількісною характеристикою розчинності можуть бути дві величини: *коефіцієнт розчинності γ* , яким найчастіше користуються у інженерних розрахунках, і *розчинність s* , до якої звичайно звертаються при обчисленні задач аналітичної хімії.

Коефіцієнт розчинності γ показує, скільки грамів речовини може максимально розчинитися у 100г розчинника при даній температурі. Наприклад, величина $\gamma_{\text{Pb(NO}_3)_2}^{18} = 51,7$ означає, що при 18°C у 100г води може максимально розчинитися 51,7г солі $\text{Pb(NO}_3)_2$.

Якщо у такий розчин внести ще декілька кристаликів $\text{Pb(NO}_3)_2$, то вони за даною температурою розчиняться не будуть, а залишаються в осаді. Але між осадом і розчиненою речовиною у розчині встановлюється динамічна рівновага: одночасно здійснюється часткове розчинення осаду і кристалізація речовини із розчину, причому обидва процеси протікають з однаковими швидкостями.

*Розчин, у якому за даної температури речовина більше не розчиняється і встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у розчині та її осадом, називається **насиченим**, а молярна концентрація насиченого розчину – **розчинністю s** :*

$$s = C_{M(\text{насич})}$$

Розчинність s виражається у моль/л, її використовують для розрахунків поряд із коефіцієнтом розчинності γ .

*Розчин, що містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для його насичення, називається **ненасиченим**.*

Поняття “насичені” й “ненасичені” розчини не слід ототожнювати з поняттями “концентровані” та “розведені” розчини. Існує багато малорозчинних речовин (CaCO_3 , CaSO_4), насичені розчини яких мають низьку концентрацію.

Деякі речовини можуть утворювати так звані **пересичені** розчини, в яких при певній температурі міститься більше розчиненої речовини, ніж це зумовлено межею розчинності. Проте, на відміну від термодинамічно стійких ненасичених і насичених розчинів, пересичений розчин є метастабільною (нестійкою) системою. Тому надлишкова кількість речовини (відносно значення розчинності) миттєво випадає в осад навіть при незначному зовнішньому втручанні, а розчин при цьому перетворюється на насичений. Пересичені розчини одержують за допомогою спеціальних методів, наприклад, при дуже повільному і обережному охолодженні насичених розчинів.

На розчинність речовин впливають як зовнішні умови, так і співвідношення між хімічною природою речовини і розчинника. Тут діє відома закономірність, на яку звертав увагу ще Д.І.Менделєєв: подібне розчиняється в подібному. Це означає, що речовини з неполярним ковалентним зв'язком краще розчиняються в неполярних розчинниках і, навпаки, речовини з полярним або іонним зв'язком краще розчиняються в неполярних розчинниках. Так, кисень, у молекулах якого здійснюється неполярний

ковалентний зв'язок, добре розчиняється у неполярному бензолі і погано у полярному розчиннику – воді.

Приклад 6 Коефіцієнт розчинності CuSO_4 при 25°C дорівнює 25г. Скільки грамів солі міститься у 200г насиченого розчину?

Розв'язок. Маса насиченого розчину складається з маси солі і маси води. Коефіцієнт розчинності CuSO_4 показує, що 25г солі розчиняється у 100г води, тобто усього насиченого розчину є 125г. А далі складемо пропорцію:

125г розчину містить 25г CuSO_4 ,

200г ————— X.

Звідси маса CuSO_4 у 200г насиченого розчину

$$200 \cdot 25$$

$$X = \frac{\quad}{125} = 40\text{г.}$$

125

Приклад 7 При температурі 80° у 500г води можна максимально розчинити 325г NH_4Cl . Визначити коефіцієнт розчинності

$$\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{80^\circ} \cdot$$

Розв'язок. Складемо пропорцію:

у 500г H_2O розчиняється 325г NH_4Cl ,

у 100г ————— X.

$$100 \cdot 325$$

$$X = \gamma_{\text{NHCl}}^{80^\circ} = \frac{\quad}{500} = 65\text{г.}$$

500

Приклад 8 Коефіцієнти розчинності нітрату калію при 80°C і 0°C дорівнюють відповідно 110г і 12г. Скільки грамів KNO_3 випаде в осад, якщо 610г насиченого розчину охолодити від 80°C до 0°C ?

Розв'язок. Розрахуємо, скільки води міститься у 610г насиченого при 80°C розчині, виходячи з пропорції:

(110 + 100)г розчину містить 100г H_2O

610г ————— X.

$$610 \cdot 100$$

$$m_{H_2O}^{80^0} = X = \frac{\quad}{210} = 290,5\text{г.}$$

Тоді маса солі в цьому розчині

$$m_{KNO_3}^{80^0} = 610 - 290,5 = 319,5\text{г.}$$

Після охолодження насиченого розчину маса води не змінюється, але оскільки коефіцієнт розчинності зменшується, то та сама маса води може розчинити вже меншу кількість солі при 0^0C :

100г H_2O розчиняє 13г KNO_3

$$290,5\text{г} \text{ ————— } X.$$

$$290,5 \cdot 13$$

$$m_{KNO_3}^{0^0} = X = \frac{\quad}{100} = 37,8\text{г.}$$

$$100$$

Отже, маса осаду

$$m_{\text{ос}} = m_{KNO_3}^{80^0} - m_{KNO_3}^{0^0} = 319,5 - 37,8 = 281,7\text{г.}$$

Приклад 9 Скільки грамів $NaCl$ випадає в осад із 500г насиченого при 80^0C розчину після його охолодження до 0^0C , якщо коефіцієнти розчинності становлять: $\gamma_{NaCl}^{80^0} = 38$, $\gamma_{NaCl}^{0^0} = 35,8$?

Розв'язок. Цей приклад подібний до попереднього, але для його розв'язання використовуємо дещо інший підхід. Різниця між коефіцієнтами розчинності при зазначених температурах дорівнює

$$\Delta\gamma = \gamma_{NaCl}^{80^0} - \gamma_{NaCl}^{0^0} = 38 - 35,8 = 2,2\text{г.}$$

Такою б виявилася маса осаду, якщо маса розчинника (води) була б 100г. У цьому випадку маса насиченого при 80^0C розчину складала б $38 + 100 = 138\text{г}$. Отже, при охоложенні від 80^0C до 0^0C з 138г розчину випадає 2,2г осаду, а з 500г насиченого розчину – X г осаду.

$$500 \cdot 2,2$$

$$X = \frac{\quad}{138} = 7,97\text{г.}$$

4.1 Розчинність газів

Для газів характерна залежність розчинності від тиску і температури. Крім того, необхідно враховувати хімічну природу газу і можливість його взаємодії з розчинником. Так, за однакових зовнішніх умов розчинності N_2 і NH_3 у воді неоднакові, оскільки аміак утворює гідрат ($NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O$), у той час як молекулярний азот з водою не реагує.

Розчинність газів виражається кількістю літрів (а інколи кількістю грамів) розчиненого газу в 1л розчинника. Наприклад, при кімнатній температурі в 1л H_2O розчиняється близько 700л NH_3 і лише 0,02л N_2 .

Залежність розчинності газів від тиску виражається **законом Генрі**:

розчинність газів у рідині за умов сталої температури прямопропорційна його парціальному тиску

$$m = k \cdot p, \quad (10)$$

де m – маса газу, що розчиняється в 1 л розчинника; p – тиск газу (або парціальний тиск, коли має місце суміш газів); k – коефіцієнт, що характеризує природу розчину.

А при сталому тиску розчинність газів зменшується з підвищенням температури. Тому кип'ятіння розчину дає змогу практично повністю позбутися розчинених у воді газів. Проте є випадки, коли цього досягти неможливо. Так, при нагріванні 37–38% розчину HCl спочатку виділяється газоподібний хлороводень, а при концентрації 20,2% і температурі $110^{\circ}C$ починає кипіти суміш HCl і H_2O .

*Розчини, що не розділяються на компоненти при температурах кипіння, називаються **азеотропними, або азеотропами.***

Азеотропні суміші дуже часто утворюються і в системі рідина-рідина. Наприклад, вода і етанол утворюють азеотропну суміш, що містить 95,6% C_2H_5OH в 4,4% H_2O і має температуру кипіння $78,15^{\circ}C$.

4.2 Розчинність рідин

При розмішуванні двох рідин може спостерігатися декілька випадків.

1 Рідини розчиняються одна в одній у будь-яких масових чи об'ємних співвідношеннях. Прикладом таких бінарних систем можуть бути системи: вода-етанол, вода-гліцерин, бензол-гексан, ацетон-етанол та ін.

2 Рідини здатні до обмеженої взаємної розчинності при певній температурі. При нагріванні взаємна розчинність рідин збільшується і при деякій температурі настає необмежена взаємна розчинність компонентів системи.

*Температура, при якій обмежена розчинність компонентів переходить у необмежену, називається **критичною температурою розчинення.***

Наприклад, якщо змішувати анілін з водою, то після відстоювання утворюються рідкі фази: верхня – водна, насичена аніліном, і нижня – анілінова, насичена водою. При нагріванні до критичної температури ($168^{\circ}C$) двофазна система перетворюється на гомогенну однофазну систему внаслідок досягнення взаємної необмеженої розчинності компонентів. Іноді необмежена взаємна розчинність настає не при підвищенні, а навпаки, при зниженні температури. До систем, які мають нижні критичні температури розчинення, належать суміші триметиламіну і води ($T_{кр} = 12,5^{\circ}C$), триметилпіридину і води ($T_{кр} = 57^{\circ}C$).

3 Рідини практично не розчиняються одна в одній. До таких систем належать системи: вода-бензол, вода-ртуть, вода-циклогексан та ін. Для цього випадку спостерігається цікаве явище: одночасна розчинність третього компонента в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою. Це явище підкоряється **закону розподілення Нернста-Шилова:**

при сталій температурі незалежно від кількості внесеної речовини відношення рівноважних концентрацій цієї речовини між двома рідинами, що не змішуються, є сталою величиною:

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

де $K_{\text{розп}}$ – коефіцієнт розподілення; C_A і C_B – молярні концентрації третього компонента у рідинах (фазах) А і В.

Наприклад, коефіцієнт розподілення I_2 між C_2H_5OH і CS_2 при $18^\circ C$ дорівнює 2,8, між CCl_2 і H_2O – 85, а між CS_2 і H_2O – 413. Коефіцієнт розподілення показує, у скільки разів розчинність третього компонента більша у фазі А, ніж у фазі В.

Закон розподілення покладений в основу концентрування і очищення рідин методом екстракції, який використовується для розділення продуктів радіоактивного розпаду елементів АЕС, добування металів із руд, виділення органічних сполук з рослинної сировини, очищення лікарських препаратів, а також у розподільній хроматографії.

4.3. Розчинність твердих речовин

Розчинність різних твердих речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватися у широких межах. При підвищенні температури здебільшого розчинність твердих тіл зростає, проте для деяких сполук вона може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти. Це, наприклад, вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

У деяких випадках змінення розчинності зумовлене зміною складу твердої фази, що насичує розчин. Наприклад, розчинність кристалогідрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ збільшується при нагріванні до $32,4^\circ\text{C}$, але при цій температурі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ зневоднюється, а розчинність Na_2SO_4 вже зменшується з підвищенням температури.

Дані щодо розчинності індивідуальних солей при різних температурах наведені у спеціальних довідниках. Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу методу очищення сполук перекристалізацією.

5 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Загальними, або колігативними є такі властивості розчинів, які залежать лише від їх концентрації і не залежать від природи розчинених речовин.

Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися тільки в ідеальних розчинах.

Ідеальним називається розчин, в якому не відбувається хімічної реакції між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові.

Утворення ідеальних розчинів не супроводжується тепловим ефектом ($\Delta H = 0$) і кожний компонент поводить себе незалежно від інших компонентів. До ідеальних розчинів за своїми властивостями наближаються лише дуже розведені розчини неелектролітів.

До колігативних властивостей належать зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів, а також осмотичний тиск.

5.1 Закони Рауля

Молекули розчиненої нелеткої речовини перешкоджають випаровуванню з розчину молекул розчинника. Тому за умов сталої температури тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником. Отже, крива тиску насиченої пари розчинника над розчином розміщена нижче, ніж крива тиску пари над чистим розчинником (рис. 1). Зниження тиску пари над розчином тим помітніше, чим вища концентрація розчину.

Залежність зниження тиску пари від концентрації розчинів виражається **першим (тонометричним) законом Рауля:**

зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці нелеткої розчиненої речовини

$$P_A^0 - P_A = \Delta P_A = P_A^0 \chi_B, \quad (12)$$

де P_A^0 і P_A – тиск насиченої пари розчинника відповідно над чистим розчинником і над розчином; ΔP_A – зниження (або депресія) тиску пари; χ_B – мольна частка розчиненої речовини; $\chi_B = \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$. Враховуючи це, рівняння (12) можна переписати у вигляді

$$P_A^0 - P_A = P_A^0 \frac{v_B}{v_A + v_B}, \text{ або } \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{v_B}{v_A + v_B}, \quad (13)$$

звідки видно, що відносне зниження тиску $(P_A^0 - P_A)/P_A^0$ дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Для дуже розведених розчинів, коли $v_B \ll v_A$, рівняння (13) спрощується:

$$\text{якщо } C_B \rightarrow 0, \text{ то } \Delta P_A = P_A^0 \frac{v_B}{v_A}. \quad (14)$$

З цих рівнянь випливає, що зниження насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а зумовлюється лише її концентрацією.

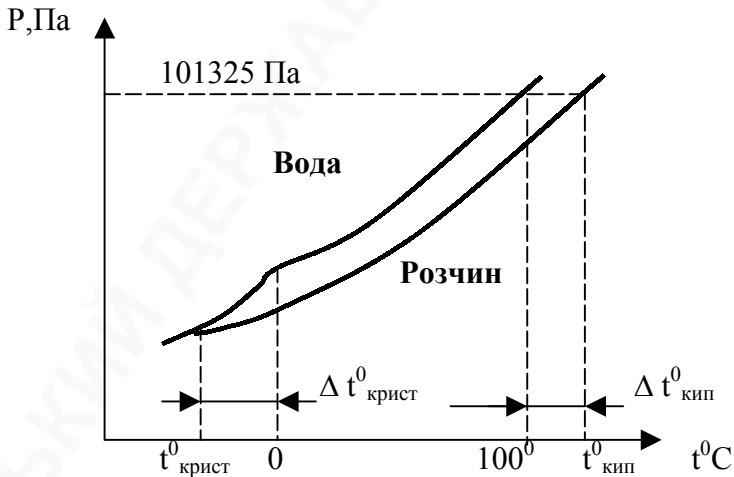


Рисунок 1 – Криві тиску пари чистої води і розчину

Зважаючи на те, що кількість розчиненої речовини визначається відношенням її маси до молярної маси ($v_B = m_B/M_B$), рівняння (14) можна перетворити

$$\Delta P_A = P_A^0 \frac{m_B/M_B}{v_A} \quad (15)$$

і знайти молярну масу розчиненої речовини

$$M_B = \frac{P_A^0 \cdot m_B}{\Delta P_A \cdot v_A}. \quad (16)$$

Тиск насиченої пари розчинника над розчином впливає на температури кипіння і замерзання (кристалізації) розчинів. Тому зменшення цього тиску спричиняє підвищення температури кипіння або зниження температури кристалізації розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Підвищення температури кипіння розчину зумовлюється тим, що тиск насиченої пари розчинника над розчином стає рівним атмосферному тиску (це є умовою кипіння рідин) при температурі, вищій, ніж температура кипіння чистого розчинника. А зниження температури замерзання (кристалізації) зумовлюється нижчим тиском насиченої пари розчинника над розчином, ніж над чистим розчинником.

Ця залежність встановлюється **другим законом Рауля:**

підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m, \quad (16)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m, \quad (17)$$

де C_m – моляльна концентрація, що показує кількість розчиненої речовини у 1кг розчинника; K_E і K_K – відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна константи, які визначаються природою розчинника і не залежать від складу та концентрації розчиненої речовини. Фізичний зміст цих сталих випливає з рівнянь (16) і (17) при розгляданні випадку, коли $C_m = 1\text{ моль/1кг}$. Тоді K_E і K_K чисельно дорівнюють відповідно підвищенню температури кипіння і зниженню температури замерзання одномоляльних розчинів порівняно з температурою кипіння і температурою замерзання чистого розчинника. K_E і K_K вимірюють у градусах, їх значення для різних розчинників наводяться у довідниках.

У рівняння (16) і (17) можна підставити вираз моляльної концентрації:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}; \quad \Delta T_{\text{ам}} = K_K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}. \quad (18)$$

Користуючись рівняннями (18), визначають молярну масу розчиненої речовини за даними щодо підвищення температури кипіння чи зниження температури замерзання:

$$M = \frac{K_E \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{розч-ка}}}; \quad M = \frac{K_K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{розч-ка}}}. \quad (19)$$

Визначення молярних мас речовин за підвищенням температури кипіння або зниженням температури замерзання розчинів називається відповідно **ебуліоскопією** і **кріоскопією**.

Ці методи використовуються для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів,

вивчення процесів полімеризації у розчинах. Здатність розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж чистий розчинник, застосовується для приготування різних охолоджувальних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання (антифризів – для циліндрів двигунів при їх експлуатації у зимовий період). Наприклад, 66,7% водний розчин етиленгліколю замерзає лише при температурі -75°C .

Приклад 10 У 0,9л води розчинено 54г глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Розрахувати змінення тиску насиченої пари над розчином, а також температури кипіння і замерзання цього розчину.

Розв'язок. Маса 0,9л (або 900мл) води дорівнює 900г, вважаючи, що густина води 1г/мл. Молярна маса глюкози $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{г/моль}$.

Для обчислення зниження тиску насиченої пари розчинника (тобто води у нашому прикладі) над розчином глюкози скористаємося рівнянням (13):

$$\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \frac{V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}.$$

Тиск насиченої пари води при її кипінні $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 101325 \text{ Па}$, тоді
54 г/180 г/моль

$$\begin{aligned} \Delta P &= 101325 \text{ Па} \frac{900/18 \text{ г/моль} + 54 \text{ г/180 г/моль}}{0,3 \text{ моль}} = \\ &= 101325 \text{ Па} \frac{50 \text{ моль} + 0,3 \text{ моль}}{50 \text{ моль} + 0,3 \text{ моль}} = 604 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Ебуліоскопічна і криоскопічна константи для води:

$$K_E = 0,52^{\circ}, \quad K_K = 1,86^{\circ}.$$

Згідно з другим законом Рауля підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{кип}} &= K_E \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot 1000}{M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= 0,52 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,17^{\circ}, \end{aligned}$$

$$180 \cdot 900$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 900} = 0,62^{\circ}$$

За умов атмосферного тиску температури кипіння і замерзання води відповідно становлять 373,15К (100⁰С) і 273,15К (0⁰С), тому

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta T_{\text{кип}} = 373,15 + 0,17 = 373,32\text{К},$$

$$T_{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta T_{\text{зам}} = 273,15 - 0,62 = 272,53\text{К}.$$

За шкалою Цельсія це складає:

$$t_{\text{кип}} = 100 + 0,17 = 100,17^{\circ}\text{С},$$

$$t_{\text{зам}} = 0 - 0,62 = -0,62^{\circ}\text{С}.$$

Приклад 11 Визначити тиск насиченої пари над розчином, одержаним при розчиненні 12г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у 180г води, при 100⁰С.

Розв'язок. Молярні маси: $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60$ г/моль, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль.

Кількість речовини карбаміду і води:

$$v(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = \frac{m}{M} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180}{18} = 10 \text{ моль}.$$

Згідно з тонометричним законом Рауля

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 \chi_2,$$

звідки

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 \chi_2 = P_1^0 \left(1 - \frac{v_1}{v_1 + v_2} \right).$$

Підставимо відповідні дані

$$P_1 = 101,325 \left(1 - \frac{0,2}{10 + 0,2} \right) = 99,338 \text{ кПа}.$$

Приклад 12 Обчислити молярну масу неелектроліту, якщо тиск насиченої пари розчинника над його 8% розчином у етиловому спирті

при 20⁰С становить 7,02кПа, а тиск пари над чистим розчинником при тій самій температурі – 7,22кПа.

Розв'язок. В кожних 100г 8% розчину міститься 8г неелектроліту і 92г етилового спирту. Молярна маса етилового спирту $M(C_2H_5OH) = 46г/моль$, а молярну масу неелектроліту позначимо $M_{неел}$. Тоді мольна частка неелектроліту

$$\chi_{неел} = \frac{v_{неел}}{v(C_2H_5OH) + v_{неел}} = \frac{8/M_{неел}}{92/46 + 8/M_{неел}}.$$

Скористаємося рівнянням (13)

$$\frac{P^0_{C_2H_5OH} - P_{C_2H_5OH}}{P^0_{C_2H_5OH}} = \chi_{неел}.$$

Підставивши відповідні значення

$$\frac{7,22 - 7,02}{7,22} = \frac{8/M_{неел}}{2 + 8/M_{неел}},$$

одержимо $M_{неел} = 140 г/моль$.

Приклад 13 Яку масу гліцерину $C_3H_8O_3$ необхідно розчинити у 100г води, щоб одержаний розчин закипів при 101⁰С?

Розв'язок. $M(C_3H_8O_3) = 92г/моль$;

$$\Delta T_{кип} = T_{кип. розчину} - T_{кип. H_2O} = 101 - 100 = 1^0.$$

Із другого закону Рауля

$$\Delta T_{кип} = K_E \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{роз-ка}}$$

маємо

$$m = \frac{\Delta T_{кип} \cdot M \cdot m_{роз-ка}}{K_E \cdot 1000} = \frac{1 \cdot 92 \cdot 100}{0,52 \cdot 1000} = 17,7 г.$$

5.2 Закон осмотичного тиску

Самочинний перехід розчинника через напівпроникну мембрану, що розділяє розчин і розчинник або два розчини різної концентрації, називається осмосом.

Осмос зумовлений дифузією молекул розчинника через напівпроникну мембрану (перегородку), яка пропускає тільки молекули розчинника і затримує молекули розчиненої речовини. Молекули розчинника дифундують із розчинника у розчин (чи з менш концентрованого розчину в більш концентрований), тому концентрований розчин розбавляється, при цьому збільшується і висота його стовпа у трубці (рис.2).

Кількісно осмос характеризується **осмотичним тиском**, що дорівнює силі, яка припадає на одиницю площини поверхні і примушує молекули розчинника проходити через напівпроникну мембрану. Тобто осмотичний тиск дорівнює тиску стовпа розчину в осмометрі висотою h (рис. 2) .

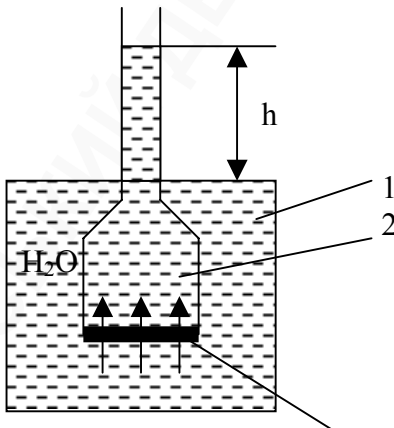


Рисунок 2 – Схема приладу для визначення осмотичного тиску:
1 – вода; 2 – розчин;
3 – напівпроникна мембрана

Осмос – процес динамічний, оскільки проникнення молекул розчинника через мембрану відбувається в обох напрямках. Динамічна рівновага встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск π зрівноважується зовнішнім тиском p ; при цьому осмос припиняється.

Закон осмотичного тиску сформулював Вант-Гофф:

осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала б у газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Вант-Гофф припустив, що для осмотичного тиску можна застосувати рівняння стану ідеального газу

$$\pi V = \nu RT, \quad \text{або} \quad \pi = \frac{\nu}{V} RT,$$

звідки

$$\pi = C_M RT, \quad (20)$$

де π – осмотичний тиск ($[\text{Па}] = [\text{Дж}]/[\text{м}^3]$); C_M – молярна концентрація розчину ($C_M = \nu/V = m/M \cdot V$). За відомим значенням осмотичного тиску легко обчислити молярну масу речовини

$$M = \frac{m RT}{\pi V}. \quad (21)$$

Якщо до більш концентрованого розчину прикласти зовнішній тиск, вищий за осмотичний, тобто $p > \pi$, то швидкість переходу молекул розчинника із

концентрованого розчину стане більшою і розчинник почне переходити у розведений розчин (або у чистий розчинник). Цей процес, який називається **зворотним осмосом**, використовується для очищення природних і стокових вод, для одержання питної води з морської води.

Осмос відіграє важливу роль у біологічних процесах, забезпечуючи надходження води у клітини й інші структури. Розчини з однаковим осмотичним тиском називають **ізотонічними**. Якщо осмотичний тиск вищий, ніж внутрішньоклітинний, то він називається **гіпертонічним**, а якщо нижчий – **гіпотонічним**. Наприклад, середній осмотичний тиск крові при 36⁰С дорівнює 780 кПа.

Приклад 14 Визначити осмотичний тиск при 7⁰С для розчину, у 200мл якого міститься 11,4г цукру C₁₂H₂₂O₁₁.

Розв'язок. Молярна маса цукру M(C₁₂H₂₂O₁₁) = 342г/моль, об'єм розчину 200мл = 0,2л. Молярна концентрація цукрового розчину

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{11,4}{342 \cdot 0,2} = 0,17 \text{ моль/л.}$$

Після переведення температури до шкали Кельвіна (T = 7 + 273 = 280К) знайдемо осмотичний тиск

$$\pi = C_M RT = 0,17 \cdot 8,314 \cdot 280 = 388 \text{ кПа.}$$

Приклад 15 Визначити молекулярну масу аніліну, якщо його розчин з концентрацією 1% і густиною 1г/мл при 0⁰С має осмотичний тиск 244кПа.

Розв'язок. Оскільки густина розчину 1г/мл, то його об'єм V = m/ρ = 100 мл = 0,1л. За формулою (21) розрахуємо молярну масу аніліну

$$M = \frac{m R T}{\pi \cdot V} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 273}{244 \cdot 0,1} = 93 \text{ г/моль.}$$

Молекулярна маса чисельно дорівнює молярній масі, тому M_r (аніліну) = 93.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С. Основи загальної хімії. – Львів, 1998. – 423 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М., 1998. – 558 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. – Ленинград, 1988. – 702 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М., 1988. – 640 с.