

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ.
ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА**

м. Івано-Франківськ, 2018

УДК 541.1(075)
ББК 24.54я73
Д44

*Затверджено Вченою радою Факультету природничих наук як навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(протокол засідання Вченої ради № від _____ 2018 року)*

Рецензенти:

І.Ф. Миронюк - доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Л.С. Яблунь - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Лабораторний практикум з фізичної хімії. Хімічна термодинаміка: Навчально-методичний посібник / Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2018. – 101 с.

Практикум містить методичні рекомендації до лабораторних робіт з фізичної хімії. Кожна робота містить теоретичні відомості, необхідні для розуміння суті досліджуваного фізико-хімічного процесу. Детально викладено порядок виконання робіт і обробки результатів експерименту. Наводяться запитання для самопідготовки, для допуску до роботи, захисту звітів.

Посібник рекомендований студентам вищих навчальних закладів освітнього рівня «бакалавр», які навчаються за спеціальностями: «хімія», «хімічна технологія», «біохімія», «біологія», «фізика», «фізичне матеріалознавство», «хімічне матеріалознавство», «агрохімія та ґрунтознавство» тощо. Може бути корисним для студентів і викладачів навчальних закладів, де вивчається предмет “Фізична хімія”.

ISBN

Всі права застережені
All rights reserved

© Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника
© Сіренко Геннадій Олександрович
Складанюк Марія Богданівна

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Правила роботи в хімічній лабораторії	5
2.1. Організація лабораторного практикуму	6
2.2. Обробка результатів фізико-хімічних вимірювань	7
3.1. Хімічна термодинаміка	12
<i>Робота 1. Калориметрія. Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти лугом</i>	31
<i>Робота 2. Константа рівноваги гомогенної хімічної реакції</i>	36
3.2. Фазові рівноваги	43
<i>Робота 3. Термічний аналіз і діаграма стану двокомпонентних систем з евтектикою</i>	50
<i>Робота 4. Діаграми стану летких бінарних сумішей</i>	52
<i>Робота 5. Діаграма стану трикомпонентної системи. Метод Гібса-Розенбома</i>	63
3.3. Розчини	68
<i>Робота 6. Визначення молекулярної маси неелектроліту методом кріоскопії</i>	77
<i>Робота 7. Колігатичні властивості розчинів. Визначення ізотонічного коефіцієнту та ступеня дисоціації електроліту методом кріоскопії</i>	84
<i>Робота 8. Дослідження розподілу речовини між розчинниками, що не змішуються</i>	90
4. Література	96
5. Додатки	97

ВСТУП

Лабораторний практикум є важливою складовою навчального курсу з дисципліни “Фізична хімія”. Його метою є набуття студентами вмінь і навичок експериментального вимірювання фізичних і хімічних величин, які описують перебіг хімічного процесу.

Навчальний посібник охоплює три розділи фізичної хімії: “Хімічна термодинаміка”, “Фазові рівноваги” і “Розчини”. Okремо виділено загальні правила техніки безпеки і експериментальної роботи в лабораторії, вимоги до допуску і оформлення лабораторних робіт, включно з порадами до аналітичних та графічних методів обробки експериментальних результатів. У кожному розділі приведений короткий огляд теоретичного матеріалу, наводяться приклади розв'язування типових задач, методичні рекомендації до практичних занять з формуванням актуальності теми, переліку умінь та навичок, яких треба набути при вивченні предмета, лабораторні роботи до кожної теми. Кожна лабораторна робота складається з короткого теоретичного вступу, опису методики дослідження, послідовності виконання роботи і обробки експериментальних даних. Питання і задачі, які наведені для самостійної позааудиторної роботи і наприкінці кожного заняття повинні допомогти студентові перевірити засвоєння теоретичного матеріалу.

Посібник може бути корисним викладачам, аспірантам, практичним працівникам. Методики вимірювань можуть бути використані для завдань як навчального, так і дослідницького характеру.

1. ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Перед початком роботи студенти проходять обов'язковий інструктаж з техніки безпеки і розписуються у спеціальному журналі

Вимоги безпеки перед початком роботи

1. В лабораторії слід перебувати в халаті і дотримуватись тишини. Робоче місце повинно утримуватись в чистоті і порядку. На робочому столі можуть знаходитись тільки необхідні прилади і робочий зошит.

2. Перед початком виконання лабораторної роботи необхідно ознайомитись з фізико-хімічними властивостями речовин, що використовуються і утворюються в процесі хімічної реакції, а також з інструкціями і правилами користування вимірювальною апаратурою.

Вимоги техніки безпеки під час виконання роботи

- Приступати до виконання роботи лише тоді, коли чітко усвідомлені мета і завдання, обмірковані окремі етапи виконання роботи.
- Роботи з отруйними, леткими та їдкими речовинами виконувати тільки у витяжній шафі.
- Під час роботи в лабораторії слід бути максимально обережним. Неакуратність і неухажність можуть бути причиною нещасного випадку.
- Не нахилятися над посудинами, які містять рідини у стані кипіння.
- При розведенні концентрованої сірчаної кислоти вливати кислоту у воду (а не навпаки) невеликими порціями при перемішуванні.
- Забороняється працювати з вогненебезпечними речовинами поблизу увімкнених електроприладів і відкритого вогню.
- Забороняється нюхати речовини.
- Не можна використовувати для дослідів речовини з посуду і упаковок без етикеток чи з етикетками з нерозбірливими надписами.
- При потраплянні на шкіру кислоти чи лугу необхідно промити місце ураження великою кількістю води, а потім – при ураженні кислотою – 3%-ним розчином соди, а при ураженнях лугами – 3 % розчином борної кислоти.
- При потраплянні реактивів в очі слід промити їх струменем води. При отруєннях газами необхідно забезпечити постраждалому приплив свіжого повітря.
- Для запобігання отруєнь в лабораторіях категорично забороняється зберігати і приймати їжу.

Необхідно негайно прибрати випадково розлиті і розсипані речовини.

Вимоги техніки безпеки після закінчення роботи

Після завершення роботи потрібно вимити руки. Впорядкувати робоче місце. Гранули і шматки металів не викидати, а складати в спеціальний посуд і здавати лаборанту. Забороняється виносити речовини з лабораторії.

У випадку порушення правил техніки безпеки або непередбаченої ситуації слід невідкладно повідомити викладачу.

2.1. ОРГАНІЗАЦІЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

До лабораторної роботи допускаються студенти, які пройшли процедуру допуску, а також оформили і захистили звіт з попередньої роботи, якщо заняття не перше в семестрі. Для допуску необхідно підготуватись щодо теоретичних знань з даної роботи, усвідомити мету, завдання, порядок проведення експерименту. Для цього можна використати теоретичний матеріал, поданий до кожної лабораторної роботи, а для глибшого розуміння теми – літературні посилання подані наприкінці інструкції. При оформленні лабораторних робіт слід керуватись наступними правилами:

1. Вказати назву, мету роботи.
2. Вказати реактиви і обладнання, що використовується,
3. Стисло подати теоретичний матеріал, що стосується даної роботи.
4. Описати хід виконання роботи.
5. Навести результати вимірювань і розрахунків.
6. За результатами роботи сформулювати висновок з відповідними обґрунтуваннями.

При захисті лабораторної роботи перевіряються виконані розрахунки, оцінюється оформлення і правильність побудови графіків, аналізується логічність висновків, оцінюються відповіді на теоретичні запитання. Під час підготовки з теорії слід керуватись контрольними запитаннями, наведеними в методичних вказівках до роботи.

При оформленні звіту з лабораторної роботи рекомендується використовувати програмне забезпечення *Microsoft Excel* або інші електронні таблиці для:

- побудови графічних залежностей;
- пошуку рівнянь регресії за методом найменших квадратів;
- розрахунку статистичних параметрів вибірки експериментальних даних (середнє арифметичне, середнє і стандартне відхилення, дисперсія, довірчий інтервал для різного рівня довірчої ймовірності тощо).

2.2. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАНІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Представлення результатів вимірювань. Результат будь-якого вимірювання відрізняється від дійсного значення вимірюваної величини внаслідок експериментальної похибки. Похибки при проведенні хімічного експерименту можуть виникати практично на будь-якому з етапів, від відбору проби до обчислення результатів, в тому числі за рахунок кінцевих похибок вимірювання об'єму мірною посудом, похибок використовуваних приладів, чистоти реактивів і т. д.

Результат вимірювання, поданий у вигляді числа, повинен містити стільки цифр, щоб тільки крайня справа цифра була недостовірною. Якщо похибка вимірювання не вказана, то, приймається, що остання цифра справа має похибку ± 1 . Результати вимірювань повинні містити тільки значущі цифри, тобто всі достовірні і першу із недостовірних. Значущими цифрами є всі цифри числа, за винятком нулів, які зліва. Наприклад, число 0,175 містить три значущі цифри, а число 0,001050 — чотири значущі цифри.

При виконанні математичних операцій результат повинен містити стільки значущих цифр після коми, скільки їх має число з найменшою їх кількістю. Значущими цифрами логарифму є тільки цифри мантиси, а характеристика не є значущою цифрою, бо вона вказує лише на порядок числа. Наприклад, значущими цифрами числа $5,27 \times 10^8$ є 5,27 (мантиса), а 10^8 (характеристика) – не впливає на число значущих цифр при логарифмуванні. Наприклад, якщо виходить, що $\lg 5,27 \times 10^8 = 8,7218$, то результат логарифмування числа $5,27 \cdot 10^8$ повинен бути поданий у вигляді 8,72 – з трьома значущими цифрами.

Якщо вимірювані величини виражаються багаторозрядними числами, то їх записують через множник $10^{\pm n}$, який ставлять поруч з умовним позначенням або назвою цих величин.

Інтерполяція та екстраполяція. При проведенні фізико-хімічних розрахунків буває потрібним застосовувати методи інтерполяції або екстраполяції.

Інтерполяція — це знаходження проміжного значення величини, яка знаходиться між двома відомими значеннями. Аналітично значення функції y , яка відповідає значенню аргумента x , і лежить між двома табличними значеннями $(x_1; y_1)$ і $(x_2; y_2)$, обчислюють за формулою:

$$y = y_1 + \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} \cdot (x - x_1) \quad (1)$$

Суть графічного методу інтерполяції представлено на рис. 2.1а. Для знаходження величини y будують графік залежності, маючи значення $(x_1; y_1)$ і $(x_2; y_2)$, з'єднують точки прямою лінією і проводять перпендикуляр від осі абсцис до перетину з графіком. На осі y знаходять потрібне значення функції.

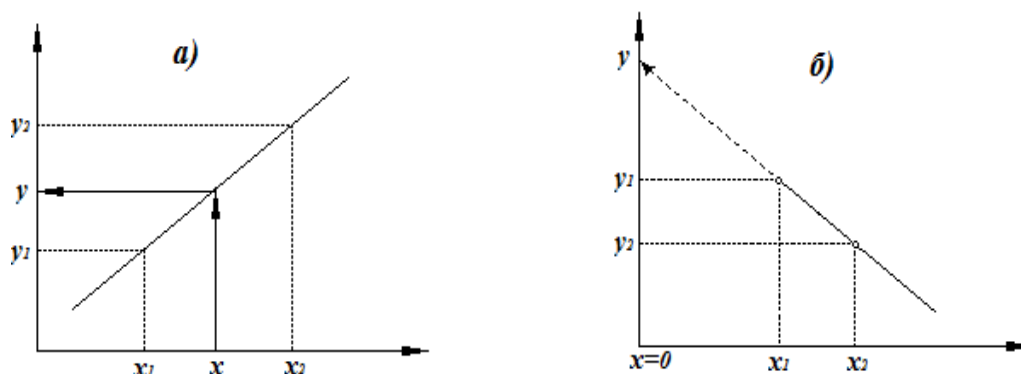


Рис. 2.1. Визначення необхідної величини графічним методом інтерполяції (а) та екстраполяції (б).

Якщо необхідне значення функції не вкладається в інтервал між відомими значеннями, використовують метод екстраполяції. Для цього залежність, побудовану за відомими даними, продовжують графічно до потрібної точки. На рис. 2.1б наведено приклад графічної екстраполяції для знаходження значення функції в точці $x=0$.

Побудова графічних залежностей. При дослідженні експериментальної залежності результати зручно подавати у вигляді графіка, на осі абсцис якого відкладають значення змінного параметру, а на осі ординат – значення функції. Точність величин, які визначають за графіком, залежить від правильності його побудови, тому слід керуватися такими правилами:

1. Розмірність осей підбирається такими чином, щоб графік по можливості займав усе координатне поле. На рис. 2.2 а і б наведено приклади побудови графіка на основі однакових вихідних даних. Правильно вибрано параметри осей на графіку 2.2б.

2. На осях координат повинні бути вказані позначки величин та їх розмірність.

3. Лінії апроксимації проводиться за методом найменших квадратів (рис. 2.3).

4. При графічному поданні експериментальних даних доцільно вказувати межі довірчого інтервалу (рис. 2.3). Графік на рис. 2.3 побудовано з

використанням методу найменших квадратів і нанесенням стандартної Y-похибки. Вказування довірчого інтервалу на графіку дозволяє наочно оцінити вплив похибок на вигляд одержаної залежності.

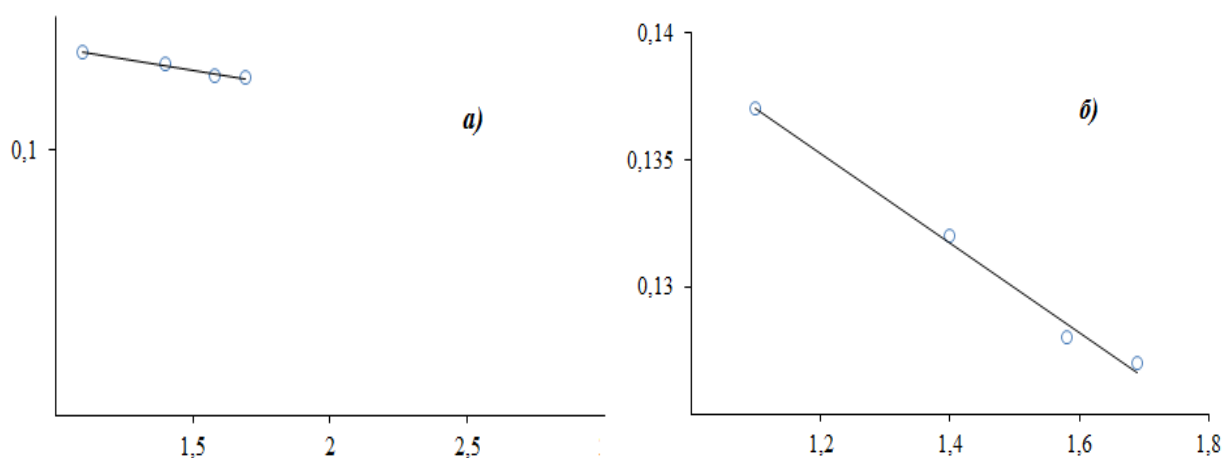


Рис. 2.2. Приклади неправильної (а) і правильної (б) побудови графіків.

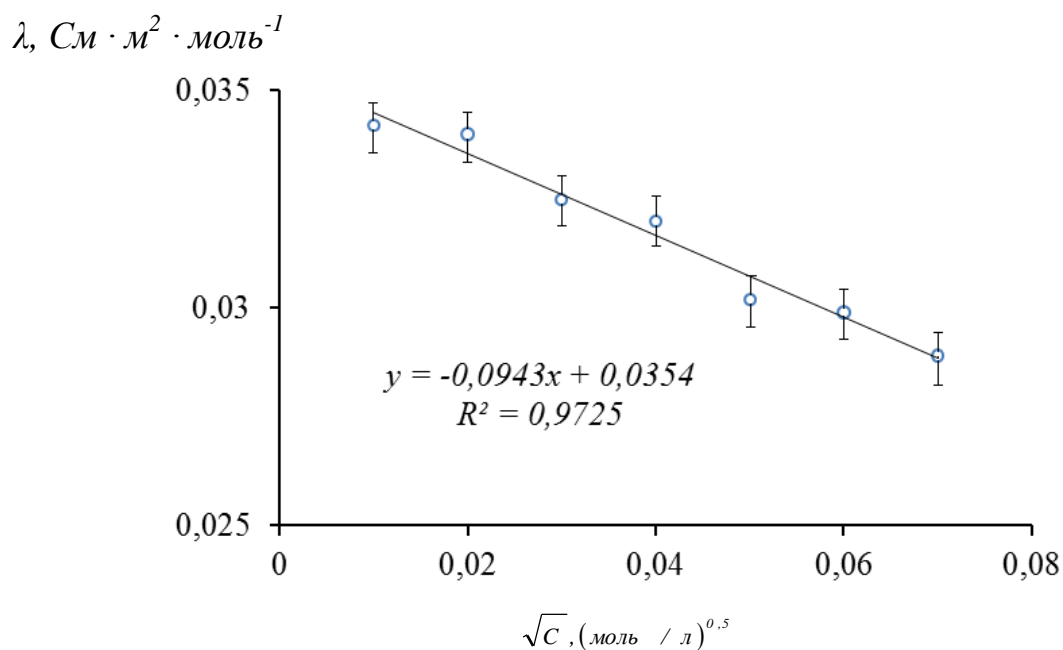


Рис. 2.3. Приклад представлення експериментальних даних.

Обробка результатів за методом найменших квадратів. Для одержання лінійних залежностей, які найбільш повно відповідають вихідним експериментальним даним, доцільно використовувати регресійний аналіз. Лінійний регресійний аналіз полягає в апроксимації даних за методом найменших квадратів у відповідності до рівняння:

$$y = a x + b , \quad (2)$$

де a – кут нахилу; b – координата перетину лінії з віссю ординат при $x = 0$. Розрахунок коефіцієнтів a і b здійснюється за формулами (3) і (4):

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (3)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (4)$$

де n – число пар експериментально вимірених величин x_i і y_i ; \bar{y} – середнє значення.

Одним з критеріїв точності побудови прямої лінії може служити величина квадрату змішаної (парної) кореляції (коефіцієнт детермінації) R^2 . Величина R^2 є числом від 0 до 1, яке відображає близькість значень лінії рівняння регресії до експериментальних даних. Графік найбільш точно відповідає значенням числових даних, коли величина R^2 наближена до 1. Для обчислення значення R^2 використовують наступну формулу:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y}_i)^2}, \quad (5)$$

де \hat{y}_i – значення в i -й точці, одержане апроксимацією; y_i – експериментальні дані в i -й точці; \bar{y} – середнє значення.

Коефіцієнт детермінації зручний для інтерпретації: значення R^2 , близьке до 1, означає добру кореляцію. Для уникнення хибних висновків коефіцієнт детермінації завжди слід інтерпретувати у поєднанні з експериментальним графіком.

Виключення грубих промахів за допомогою Q-тесту. Для вирішення питань про виключення результату із серії, використовується низка прийомів. Найпростішим способом, що використовується у вибірках більше 5, є відкидання найбільшого і найменшого результату. Більш детальний підхід ґрунтується на обробці одержаних експериментальних даних за допомогою статистичних критеріїв.

При використанні Q-критерію шукають співвідношення різниці між

випадаючим (найбільшим або найменшим) (x_i) і найближчим до нього результатом вимірювання (x_{i-1}) до розмаху вибірки – різниці між максимальним і мінімальним значеннями:

$$Q_{екс} = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_{max} - x_{min}}, \quad (6)$$

Одержане значення $Q_{експ}$ порівнюють з табличним значенням Q -критерію (табл. 1) при заданій довірчій ймовірності P і числі результатів вимірювань n . Якщо $Q_{експ} > Q_{табл}$, то результат виключають – вважають промахом. В іншому випадку, якщо $Q_{експ} < Q_{табл}$, результат виключати не слід – він належить до вибірки. Якщо вибірка мала ($n = 3$), необхідно провести додаткові виміри і включити їх у вибірку. Після виключення результатів-промахів роблять статистичну обробку результатів вимірювань (знаходять середнє значення, довірчий інтервал та ін.).

Таблиця 1

Значення Q -критерію

Довірча ймовірність $P, \%$	Кількість вимірювань (результатів), n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Побудову графічних залежностей, математичну і статистичну обробку експериментальних результатів доцільно виконувати з використанням відповідних комп'ютерних програм, таких як Microsoft Office Excel, Open Office Calc, Origin, StatSoft Statistica та ін.

3.1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Хімічна термодинаміка, базуючись на двох найважливіших законах термодинаміки, дозволяє вирішувати такі завдання, як визначення енергетичних ефектів хімічних і фізико-хімічних процесів, можливості і умови самодовільного перебігу хімічної реакції з максимальним виходом продукту.

Термодинаміка – це наука про взаємні переходи форм енергії, яка ґрунтується на:

- законі збереження енергії;
- законі зростання ентропії;
- тепловій теоремі Нернста про недосяжність абсолютного нуля температур.

Хімічна термодинаміка вивчає зміни енергії при хімічних реакціях та фазових переходах. Вона встановлює стійкість хімічних речовин, можливість, напрямок і межі протікання реакцій, вплив основних факторів: тиску, температури, концентрації на здійснення хімічного процесу.

Термодинаміка оперує рядом понять, термінів і величин.

Система – частина фізичного світу (речовина чи сукупність тіл), що має реальну чи уявну границю від навколишнього середовища і характеризується певними властивостями (клітина, нервова система живого організму, серцево-судинна система, система травлення і т. д.).

Системи поділять на: *гомогенні* (однорідні), які не мають межі поділу фаз; *гетерогенні* (неоднорідні), які мають межу поділу фаз.

Системи можуть бути: *ізолювані* (ідеальні), які не обмінюються з навколишнім середовищем ні масою, ні енергією; *закриті*, що обмінюються енергією, але не обмінюються масою; *відкриті*, які обмінюються із навколишнім середовищем як енергією, так і масою.

Всі живі організми – відкриті гетерогенні системи.

Стан системи – сукупність фізичних і хімічних властивостей системи, які описуються за допомогою термодинамічних факторів, які вона має в даний момент. Стан системи може змінюватися. Якщо система не змінюється в часі, то такий стан називається рівноважним. Рівновага найчастіше буває динамічною, тобто коли процеси відбуваються з однаковою швидкістю так, що в цілому система не змінюється.

Фаза – це сукупність всіх однорідних за складом і фізико-хімічними властивостями частин системи відокремлених чіткою межею поділу. Так *гомогенна* система складається із однієї фази (однофазна), а *гетерогенна* із

кількох фаз (двофазна, трифазна).

Компоненти системи – це її незалежні складники. Кожен компонент – індивідуальна речовина, яка може бути виділена з системи і існувати поза її межами.

Параметри стану системи – це величини, які можна визначити безпосередньо вимірюванням. Такими параметрами є температура, тиск, об'єм, концентрація речовин. *Параметри системи, які підлягають безпосередньому вимірюванню (інтенсивні властивості), називаються основними параметрами стану.* Інші параметри стану є функціями від основних параметрів (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія та ін.), тому їх називають функціями стану. Зміна функцій стану не залежить від шляху переходу між різними системами, а визначається тільки початковим та кінцевим станами системи.

Зміну одного чи декілька параметрів стану називають *термодинамічним процесом*. Якщо у наслідок процесу система повертається в початковий стан без будь-яких енергетичних змін у навколишньому середовищі, то такий процес називається *оборотнім*. У протилежному випадку він *необоротний*.

Стан системи є *рівноважним*, якщо при незмінності зовнішніх факторів з системою також не відбувається ніяких змін. Якщо в ході деякого процесу система проходить через безперервний ряд рівноважних станів, то процес є *рівноважним*.

Процес може бути *самодовільним* або *несамодовільним*. До *самодовільних* відносяться процеси, що проходять без витрати енергії ззовні.

В залежності від того, який з параметрів стану в термодинамічному процесі залишається незмінним, розрізняють *ізотермічний* ($T = \text{const}$), *ізобарний* ($p = \text{const}$), *ізохорний* ($V = \text{const}$) процеси. *Адіабатним* називається процес, при якому система не обмінюється енергією з зовнішнім середовищем, тобто система ізольована в тепловому відношенні.

Процеси, які проходять з виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а поглинанням теплоти – *ендотермічними*.

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки має різні, проте еквівалентні формулювання. Він є, фактично, *законом збереження енергії*: загальна енергія ізольованої системи залишається сталою, незалежно від того, які процеси відбуваються в ній.

Як уже зазначалось, стан системи визначається функціями стану, однією з яких є внутрішня енергія U . Із зміною внутрішньої енергії

пов'язані всі енергетичні перетворення всередині системи. Внутрішня енергія залежить як від природи і кількості речовини, так і від умов її існування. Зміна внутрішньої енергії системи ΔU визначається різницею між кількостями наданої системі теплоти Q і роботою W , яку виконує система.

Отже, *математичний вираз першого закону термодинаміки матиме вигляд:*

$$\Delta U = Q - W.$$

Інакше кажучи, підведена до системи теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії ΔU та на виконання роботи W :

$$Q = \Delta U + W.$$

При оборотному рівноважному процесі для нескінченно малої зміни стану системи зміна внутрішньої енергії, теплоти і роботи також будуть нескінченно малими і рівняння $Q = \Delta U + W$ матиме вигляд:

$$\partial Q = dU + \partial W.$$

Величина ∂W є сумою двох робіт – роботи проти сили зовнішнього тиску PdV і корисної роботи $\partial W'$:

$$\partial W = PdV + \partial W'.$$

У більшості термодинамічних розрахунків враховують лише дію зовнішнього тиску на систему, а роботу $\partial W'$ вважають рівною нулю, в цьому випадку:

$$\partial Q = dU + PdV.$$

Теплота процесу може бути обчислена, якщо відома теплоємність системи, яка визначається співвідношенням:

$$\tilde{N} = \frac{\partial Q}{dT}.$$

Для ізохорних процесів користуються поняттям теплоємності при сталому об'ємі C_V , а для ізобарних – поняттям теплоємності при сталому тиску C_P . Для ідеальних газів між C_P і C_V існує залежність.

$$C_P = C_V + R.$$

Найважливішими термодинамічними процесами є наступні:

1. Ізотермічний процес:

$$T = \text{const}; \Delta U = nC_V\Delta T = 0,$$

де C_V – молярна теплоємність при сталому об'ємі.

$$Q_T = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

В ізотермічному процесі вся поглинена системою теплота іде на виконання роботи.

2. Ізохорний процес:

$$V = \text{const}; W = 0; Q_V = \Delta U.$$

Поглинена системою теплота іде на збільшення її внутрішньої енергії. Отже, Q_V набуває властивостей термодинамічної функції стану.

Теплота елементарного ізохорного процесу визначається за рівнянням:

$$\delta Q_V = C_V dT.$$

При сталій теплоємності C_V теплоту ізохорного процесу можна обчислити за формулою:

$$Q_V = C_V(T_2 - T_1).$$

3. Ізобарний процес:

$$P = \text{const}; W = P\Delta V;$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Введемо позначення: $U + PV = H$ (H – ентальпія), тоді: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Теплота в ізобарному процесі дорівнює зміні ентальпії і не залежить від шляху процесу. Якщо теплоємність не залежить від температури, то можна використати формулу:

$$Q_p = C_p(T_2 - T_1) = C_p\Delta T.$$

4. Адіабатний процес:

$$Q = 0. \quad W = -\Delta U = -nC_V\Delta T = -nC_V(T_2 - T_1) = nC_V(T_1 - T_2).$$

Робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії, і температура системи знижується.

ТЕРМОХІМІЯ

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, в якому вивчають теплові ефекти хімічних реакцій. *Тепловим ефектом реакції* називають кількість теплоти, що виділяється або поглинається в реакції при сталому тиску або об'ємі, причому продукти реакції мають таку ж температуру, що й вихідні речовини, і відсутні інші види робіт, крім роботи проти сил зовнішнього тиску. В термодинаміці прийнято для **ендотермічних** реакцій знак теплового ефекту вважати додатним ($+\Delta H$), а для **екзотермічних** – від'ємним ($-\Delta H$).

Розрізняють ізобарний і ізохорний теплові ефекти реакції.

Ізобарним тепловим ефектом реакції Q_p називають теплоту хімічного процесу, що відбувається при $p = \text{const}$ і рівності температур початкового і кінцевого станів системи $T_1 = T_2$

Ізохорним тепловим ефектом реакції Q_V називають теплоту хімічного процесу, що відбувається при $V = \text{const}$ і $T_1 = T_2$. *Останні проводять в герметично замкнутих ємностях – калориметричних бомбах.*

Незважаючи на те, що температури початкового і кінцевого станів

системи однакові, в ній обов'язково відбувається зміна внутрішньої енергії, бо змінюється хімічна складова, пов'язана із зміною будови речовин системи в результаті реакції. Звідси випливає, що ізохорний тепловий ефект реакції, подібно теплоті ізохорного процесу, дорівнює зміні внутрішньої енергії системи: $Q_V = \Delta U$, а ізобарний тепловий ефект реакції, аналогічно теплоті ізобарного процесу, дорівнює зміні ентальпії системи: $Q_P = \Delta H$.

Відповідно з першим законом термодинаміки для ізобарного процесу:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta H.$$

Підставивши у це рівняння Q_V замість ΔU , отримуємо зв'язок:

$$Q_P = Q_V + p\Delta V.$$

Якщо реакція супроводжується виділенням або поглинанням газу то початкове число молів газоподібних речовин n_1 , а кінцеве – n_2 , то вважаючи, що гази ідеальні і підкоряються рівнянню Менделєєва – Клапейрона, маємо:

$$pV_1 = n_1RT \text{ і } pV_2 = n_2RT. \text{ Тоді } p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT.$$

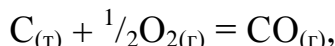
Підставивши результати перетворень у рівняння $Q_P = Q_V + p\Delta V$, отримуємо:

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT.$$

Цей вираз показує, Q_P і Q_V відрізняються на роботу розширення ΔnRT .

Для реакції між рідкими та твердими тілами, які не супроводжуються виділенням або поглинанням газів, $\Delta V \approx 0$, тоді $Q_P = Q_V$.

Наприклад, розглянемо співвідношення Q_P і Q_V для реакції:



$$\Delta n = 1 - 0,5 = 0,5 \text{ моль, відповідно, } Q_P > Q_V \text{ і } Q_P = Q_V + 0,5RT.$$

*За умови: $V = const$; $W = 0$; $Q_V = \Delta U$ і $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$ випливає, що теплові ефекти реакцій не залежать від шляху, яким йде реакція, тому що визначаються зміною відповідних функцій стану U і H . Це є термодинамічним обґрунтуванням закону, який був експериментально встановлений Гессом у 1840 році і отримав назву **закону Гесса**:*

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Для проведення різних термодинамічних розрахунків у термохімії вводяться поняття теплоти, або ентальпії утворення і теплоти, або ентальпії згоряння речовин.

Стандартною теплотою (ентальпією) утворення називається тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих речовин за стандартних умов ($25^\circ C = 298 K, 101325 Pa$).

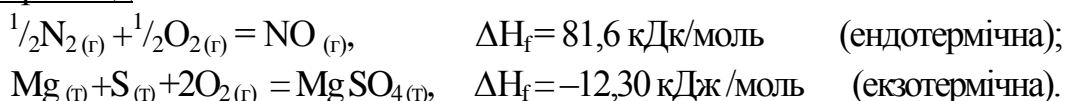
Тоді згідно із законом Гесса:

$$\Delta H^0_x = \sum v_i \Delta H^0_{f(\text{прод})} - \sum v_i \Delta H^0_{f(\text{вих})}$$

Тобто, тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

Стандартні теплоти утворення простих речовин приймаються рівними нулю ($H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $S_{(к)}$, $Ag_{(к)}$, $C_{(графіт)}$). Реакції утворення записують таким чином, щоб праворуч був 1 моль даної сполуки.

Наприклад:



Слід відзначити, що реакції утворення складних речовин прямим синтезом з простих речовин в більшості практично нездійсненні, тому теплові ефекти цих реакцій розраховуються за законом Гесса.

Для термодинамічних розрахунків реакцій за участю органічних речовин поряд з теплотами утворення користуються теплотами (ентальпіями) згоряння речовин.

Стандартною теплотою згоряння називають тепловий ефект реакції окислення 1 моль речовини газоподібним киснем до відповідних продуктів згоряння за *стандартних умов* (298 К, 101325 Па). Як продукти згоряння елементів С, Н, N, S приймають CO_2 , $H_2O(р)$, N_2 , SO_2 . Стандартні теплоти згоряння вищих оксидів у стійких станах приймаються рівними нулю.

Тоді згідно із законом Гесса:

$$\Delta H^0_x = \sum v_i \Delta H^0_{c(\text{вих})} - \sum v_i \Delta H^0_{c(\text{прод})}$$

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот згоряння вихідних речовин і теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

За допомогою закону Гесса можна обчислити *теплоти розчинення*. Виходячи із ΔH розчинення можна вчислити *теплоту гідратації (сольватації)*, солі, мінералу, проводячи вимірювання теплот розчинення безводної солі та її кристалогідрату у достатньо великій кількості води при умові, щоб одержаний розчин в обох випадках мав однакову концентрацію. Найчастіше визначають *інтегральну теплоту розчинення* – тепловий ефект розчинення 1 моль речовини у деякій кількості чистого розчинника. Або це тепловий ефект розчинення 1 моль речовини у даній кількості розчинника з утворенням розчину певної концентрації m (ΔH_m) або нескінченно розбавленого розчину (≈ 400 моль розчинника на 1 моль розчиненої речовини).

Теплотою нейтралізації називають тепловий ефект, який супроводжує

нейтралізацію молярної маси еквівалента кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти).

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕНТАЛЬПІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

Закон Гесса і висновки з нього дозволяють розрахувати теплові ефекти реакцій за стандартних умов, тоді як на практиці часто потрібно знати тепловий ефект для температури, при якій та чи інша хімічна реакція проходить найбільш повно. Для цих розрахунків використовують **рівняння Кірхгофа**:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta C_p, \quad \left(\frac{d\Delta U}{dT} \right)_v = \Delta C_v,$$

де ΔC_v – зміна теплоємності системи при сталому об'ємі, ΔC_p – зміна теплоємності системи при сталому тиску.

Ці рівняння є *рівняннями Кірхгофа в диференціальному вигляді*. Отже, *температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює зміні теплоємності в результаті перебігу реакції*.

Якщо $\Delta C_p > 0$, то при підвищенні температури тепловий ефект ендотермічної реакції збільшується (тобто тепла поглинається більше), а екзотермічної – зменшується (тобто тепла виділяється менше). Якщо $\Delta C_p < 0$, то підвищення температури чинить протилежну дію, якщо $\Delta C_p = 0$, тепловий ефект реакції не залежить від температури.

Для кількісної оцінки використовують *інтегральну форму рівняння Кірхгофа*:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

У вузькому інтервалі температур вважають ΔC_p сталою величиною. Тоді:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 0,150 кг води при 308 К, якщо пара води підлягає законам ідеальних газів. Об'ємом рідини знехтувати. Приведена теплота пароутворення води дорівнює 2428 кДж/кг.

Розв'язання. Обчислюємо роботу проти зовнішнього тиску:

$$W = nRT = (0,150/18) \cdot 8,314 \cdot 308 = 21,33 \text{ кДж.}$$

Зміну внутрішньої енергії визначаємо з математичного виразу першого закону термодинаміки:

$$\Delta U = Q - W.$$

$$\Delta U = 0,150 \cdot 2428 - 21,33 = 342,87 \text{ кДж.}$$

Відповідь: $\Delta U = 342,87$ кДж.

Задача 2. Яку кількість роботи виконано при ізотермічному розширенні $2,5 \text{ м}^3$ ідеального газу, взятого при 373 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, якщо об'єм його збільшився в 4 рази?

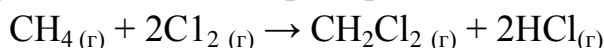
Розв'язання. При збільшенні об'єму газу в 4 рази він дорівнюватиме $4 \cdot 2,5 = 10 \text{ м}^3$. Користуючись рівнянням $w = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ для ізотермічного процесу обчислимо величину виконаної роботи:

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,303 RT \lg \frac{V_2}{V_1};$$

$$W = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 373 \lg \frac{10}{2,5} = 4294,53 \text{ Дж.}$$

Відповідь: $W = 4294,53$ кДж.

Задача 3. Розрахувати тепловий ефект реакції:



за стандартними теплотами утворення: $\Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_4)} = -74,85 \text{ кДж/моль}$,
 $\Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} = -95,39 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\circ_{\text{f}(\text{HCl})} = -92,31 \text{ кДж/моль}$.

Розв'язання. Відповідно до першого висновку з закону Гесса тепловий ефект цієї реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції та сумою теплот утворення вихідних речовин (з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів). Теплота утворення хлору (проста речовина) дорівнює нулю:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} + 2\Delta H^\circ_{\text{f}(\text{HCl})} - \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_4)}.$$

Після підставлення числових значень одержимо:

$$\Delta H^\circ = -95,39 + 2(-92,31) - (-74,85) = -205,16 \text{ (кДж/моль)}.$$

Задача 4. Розрахувати тепловий ефект реакції за стандартних умов:



за стандартними теплотами згоряння: $\Delta H^\circ_{\text{C}(\text{CH}_4)} = -802,32 \text{ кДж/моль}$,
 $\Delta H^\circ_{\text{C}(\text{C}_2\text{H}_2)} = -1299,63 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\circ_{\text{C}(\text{H}_2)} = -285,83 \text{ кДж/моль}$.

Розв'язання. Відповідно до другого висновку з закону Гесса тепловий ефект цієї реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин та сумою теплот згоряння продуктів реакції (з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{C(CH_4)} - [\Delta H^\circ_{C(C_2H_2)} + 3\Delta H^\circ_{C(H_2)}]$. Після підставлення числових значень одержимо:

$$\Delta H^\circ = 2(-802,32) - [-1299,63 + 3(-285,83)] = 552,48 \text{ (кДж/моль)}.$$

Задача 5. Визначити теплоту нейтралізації 5 кг 20 %-го розчину КОН розчином сульфатної кислоти.

Розв'язання. При нейтралізації 1 г-екв лугу 1 г-екв кислоти виділяється 57,30 кДж теплоти. Визначимо, скільки г-екв КОН міститься в 5 кг 20 %-го розчину. Для цього знайдемо масу КОН в розчині:

$$m_{\text{кон}} = 5 \cdot 0,20 = 1 \text{ кг або } 1000/56,1 = 17,8 \text{ г-екв.}$$

$$\Delta H_n = 17,82 \cdot 57,30 = 1026,20 \text{ кДж/моль.}$$

Відповідь: $\Delta H_n = 1026,20 \text{ кДж/моль.}$

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ

Висновок про недостатність першого закону термодинаміки для визначення напрямку і межі перебігу процесів привів до встановлення другого закону термодинаміки. Останній, як і перший закон, є постулатом. Доказом другого закону термодинаміки може служити те, що всі висновки, що витікають з нього, до цього часу завжди знаходили підтвердження на досліді. У середині XIX ст. Р. Клаузіус, У. Томсон і Дж. Максвелл показали, що другий закон термодинаміки – це один із найбільш загальних законів природи. *Можливість, напрямок і межу перебігу самодовільного процесу визначає другий закон термодинаміки.*

Запропоновано багато різних формулювань другого закону термодинаміки. Всі вони рівноцінні і можуть бути виведені логічно один з другого. Наведемо найбільш поширені з них:

- *єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перехід теплоти від холодного тіла до гарячого (Р. Клаузіус, 1850 р.);*
- *теплота найбільш холодного із тіл, що беруть участь у процесі, не може бути джерелом роботи (У. Томсон, 1851 р.);*
- *єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути негативний процес.*

Для кількісної характеристики процесу розсіювання енергії у 1865 р. німецьким фізиком Р. Клаузіусом була введена нова термодинамічна функція, яку він назвав ентропією і позначив літерою S :

$$dS = \frac{\partial Q}{T}.$$

Ентропія – функція стану, тому її зміна не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи.

Математичний вираз другого закону термодинаміки для оборотних і необоротних процесів має вигляд:

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}.$$

За фізичним змістом ентропія – це кількість зв'язаної енергії, віднесена до одного градуса:

$$dS = \frac{q}{T}.$$

Зв'язана енергія – це та частка внутрішньої енергії, яка не може бути перетворена в корисну роботу:

$$U = F + q,$$

де q – зв'язана енергія; F – вільна енергія, за рахунок якої можна виконати роботу.

Ентропія – екстенсивна властивість системи і виражається в Дж/(моль·К).

Співвідношення другого закону термодинаміки приводить до висновку, що в адіабатних процесах ($\partial Q = 0$) і $dS \geq 0$.

Тобто ентропія ізольованої системи в оборотних процесах не змінюється ($S_2 = S_1$), а в необоротних (самодовільних) – збільшується ($S_2 > S_1$).

При цьому самодовільний процес відбувається доти, поки система не перейде в рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимуму.

Отже, в ізольованих системах, для яких $V = \text{const}$ і $U = \text{const}$, напрям перебігу самодовільних процесів визначається зміною ентропії.

СТАТИСТИЧНИЙ ХАРАКТЕР ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

Ентропія є мірою хаотичності розміщення частинок у речовині, або тіл у системі. Ентропія характеризує ту частину внутрішньої енергії, яка в роботу не може бути перетворена.

Вище було сказано, що самочинні процеси, які відбуваються в ізольованій системі, супроводжуються збільшенням ентропії. З другого боку, всі природні процеси відбуваються від менш ймовірного стану до більш ймовірного. З цього *Больцман* зробив висновок, що *ентропія є мірою (функцією) ймовірності системи:*

$$S = k \ln W,$$

де $k = R/N$ – константа Больцмана; W – ймовірність системи.

Таким чином, з рівняння випливає, що зростання ентропії в самодовільних процесах відповідає переходу системи до стану з більшою ймовірністю. Тому другий закон термодинаміки можна розглядати як закон ймовірності для систем, що складаються з великої кількості молекул. В цьому полягає статистичний характер другого закону термодинаміки.

ОБЧИСЛЕННЯ ЕНТРОПІЇ. ЗМІНА ЕНТРОПІЇ У РІЗНИХ ПРОЦЕСАХ

Для *фазового перетворення* ентропія визначається теплотою фазового перетворення і температурою:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q/T.$$

Зміну ентропії при нагріванні одиниці маси речовини, що перебуває в твердому або рідкому стані, обчислюють за формулою:

$$\Delta S = 2,303 C_p \lg T_2/T_1,$$

де C_p – питома теплоємність речовини.

Приведемо приклади визначення зміни ентропії в процесах, здійснених 1 молею ідеального газу.

Адіабатний процес. Процес, який здійснюється без теплообміну, тоді

$$dS = \frac{\partial Q}{T}, S = \text{const.}$$

Таким чином, адіабатичний процес є ізентропійним процесом (процесом з постійною ентропією).

Ізотермічний процес. Для ізотермічного процесу з ідеальним газом теплота дорівнює роботі ($\partial W = \partial Q = PdV$).

Використовуючи рівняння стану ідеального газу, одержимо:

$$\partial Q = RTd\ln V; dS = R d\ln V.$$

Якщо газ ізотермічно розширюється від об'єму V_1 до об'єму V_2 або від тиску P_1 до тиску P_2 то для розрахунку зміни ентропії використовують формули:

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(P_1/P_2).$$

Ізохорний процес. Використовуючи теплоємність ізохорного процесу, одержимо вираз для зміни ентропії:

$$\partial Q = C_v dT; dS = C_v dT/T = C_v d\ln T.$$

Якщо початковому стану відповідає температура T_1 а кінцевому – T_2 , то для розрахунку змін ентропії в ізохорному процесі з ідеальним газом використовують формули:

$$\Delta S = \tilde{N}_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{і} \quad \Delta S = 2,303 \tilde{N}_v \lg \frac{T_2}{T_1}.$$

Ізобарний процес. У цьому процесі теплоту можна визначити, використовуючи теплоємність, внаслідок чого ентропія може бути знайдена за рівняннями:

$$dS = C_p \ln \frac{dT_2}{T_1} \quad \text{і} \quad \Delta S = \tilde{N}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 C_p \lg \frac{T_2}{T_1}.$$

Якщо в системі, що складається з ідеального газу, одночасно змінюється кілька параметрів, тоді:

$$\Delta S = nC_p \ln (T_2/T_1) + nR \ln(P_1/P_2),$$

$$\Delta S = 2,303 n C_v \lg \frac{\dot{O}_2}{\dot{O}_1} + 2,303 n R \lg \frac{V_2}{V_1}; \quad \Delta S = 2,303 n \left(C_v \lg \frac{p_2}{p_1} + C_p \lg \frac{V_2}{V_1} \right).$$

ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. АБСОЛЮТНЕ ЗНАЧЕННЯ ЕНТРОПІЇ

Оскільки ентропія є мірою неупорядкованості системи, то, ентропія зменшується при перетворенні пароподібної фази в рідку, а потім в

кристалічну, як у більш впорядковані системи. Аналогічно повинна падати ентропія кристалічного тіла при пониженні температури внаслідок зменшення коливних рухів атомів, молекул або йонів в кристалічній ґратці. Виходячи з цього, **Нернст** (1906 р.) показав, що зміна ентропії в ізотермічному процесі за температури, що прямує до нуля, також прямує до нуля. (Теплова теорема Нернста, третій закон термодинаміки): $\lim \Delta S = 0, T \rightarrow 0$. Планк (1911 р.) розширив теорему Нернста припущенням, що при $T_0 = 0$ К не тільки $\Delta S = 0$, але і $S = 0$ (постулат Планка). Постулат Планка є справедливим тільки для правильно утворених кристалів: ентропія ідеального кристалу індивідуальної речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю. Це означає, що при абсолютному нулі досягається повна впорядкованість (найменшу ентропію повинна мати речовина при $T = 0$), і макростан кристала чистої речовини може бути реалізований лише одним способом. Отже, ймовірність стану системи (термодинамічна ймовірність) при абсолютному нулі дорівнює 1 ($W = 1$), і тоді згідно з рівнянням ($S = k \ln W$), $S = k \ln 1 = 0$.

Постулат Планка (третій закон термодинаміки) дозволяє обчислити абсолютні значення ентропії, оскільки появилася точка відліку ($S_0 = 0$, при $T = 0$). $\Delta S = S_T - S_0$ і якщо $S_0 = 0$, тоді $\Delta S = \Delta S_T$.

Розрахунок ΔS проводять при рівноважному переході речовини від кристалічного стану при $T = 0$ і $S_0 = 0$ до стандартного ΔS°_{298} , для заданого фазового стану: $\Delta S = S_{298} - S_0 = S_{298} - 0 = S_{298}$.

Абсолютна ентропія, знайдена для умов: $T = 298$ К і $p = 101,3$ кПа, називається стандартною і наводиться в довідниках. При протіканні реакції зміну ентропії розраховують з використанням значень стандартних ентропій її учасників:

$$\Delta S_{r, 298} \text{ або } \Delta S^0 = \sum (v_i S^0_{i})_{\text{прод}} - \sum (v_i S^0_{i})_{\text{вих}},$$

де $\sum (v_i S^0_{i})_{\text{прод}}$ і $\sum (v_i S^0_{i})_{\text{вих}}$ – сума стандартних ентропій продуктів реакції і вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ

За зміною ентропії можна визначити напрямок і межу перебігу самодовільного процесу лише в ізольованих системах. Однак на практиці доводиться мати справу й з іншими системами. Для характеристики перебігу процесів у цих системах були введені інші термодинамічні функції. Функцією стану називають характеристичною, якщо на її основі та на основі її похідних можна явно виразити термодинамічні властивості системи і дають змогу визначити напрям і межу того чи іншого спонтанного процесу. Характеристичними функціями є:

- Ентальпія: $H = U + PV$;
- Вільна енергія (енергія Гелмгольца або ізохорно-ізотермічний потенціал): $F = U - TS$;
- Термодинамічний потенціал (енергія Гіббса або ізобарно-ізотермічний потенціал):

$$G = U - TS + PV = H - TS.$$

Після диференціювання цих виразів одержимо:

$$dH = dU + PdV + VdP, \text{ враховуючи, що } dU = TdS - PdV, \text{ тоді}$$

$$dH = TdS + VdP; \quad H = f(S, P), U = f(S, V);$$

$$dF = -PdV - SdT; \quad F = f(V, T);$$

$$dG = -SdT + VdP = VdP - SdT; \quad G = f(P, T).$$

Як видно з вибраних форм характеристичних функцій, термодинамічний потенціал Гіббса є найбільш вигідний, оскільки визначається зміною температури і тиску. Якраз ці величини є найбільш простими і зручними для вимірювання. Функції ΔU і ΔH також є термодинамічними потенціалами, бо їх зменшення при відповідних сталих дорівнює максимальній корисній роботі.

Ізохорний і ізобарний потенціали є функціями стану, і їх використовують для вирішення питання напрямку процесу в умовах термодинамічної рівноваги. Якщо ΔF і ΔG дорівнюють нулю, то система перебуває в рівновазі, якщо $\Delta F < 0$ і $\Delta G < 0$, то процес відбувається самодовільно з перетворенням енергії у корисну роботу. У випадку, коли $\Delta F > 0$ і $\Delta G > 0$, процес несамочинний, зміна стану системи відбувається тільки при використанні зовнішньої роботи. Так само як енергія Гельмгольца так і енергія Гіббса характеризують працездатність системи і визначають ту частину енергії, яка в ізохорно-ізотермічному та ізобарно-ізотермічному процесах перетворюється у роботу.

Для розрахунку зміни функцій Гіббса і Гельмгольца в результаті хімічних реакцій найчастіше застосовують рівняння Гіббса-Гельмгольца в вигляді:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S;$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Для обчислень за останніми рівняннями використовують табличні значення стандартних ентальпій утворення та згоряння речовин, а також їх абсолютних ентропій.

ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Часткові похідні від інших термодинамічних потенціалів (при відповідних сталих) дорівнюють *хімічному потенціалу компонента*:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}.$$

Таким чином, *хімічний потенціал даної речовини рівний частинній похідній від будь-якого термодинамічного потенціалу даної фази до числа молів даної речовини при умові, що інші термодинамічні параметри і число молів решти речовин залишаються сталими.*

Хімічний потенціал компонента залежить від температури, природи компонента та його вмісту в системі.

Для 1 моль ідеального газу за $T = \text{const}$ маємо:

$$dG = v dp = \frac{RT}{p} \cdot dp.$$

Інтегруючи це рівняння, отримуємо:

$$G = RT \ln p + \text{const}.$$

За стандартних умов $\text{const} = G^\circ$, де G° – стандартна енергія Гіббса.

Отже:

$$G = G^0 + RT \ln p.$$

Для компонента суміші ідеальних газів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i,$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал, а p_i – парціальний тиск компонента i .

Для ідеальних розчинів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i,$$

де c_i – концентрація компонента в розчині.

Для реальних розчинів концентрацію замінюють активністю:

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

Поняття про активність було введено Льюїсом. *Активність – це величина, підстановка якої замість концентрації у термодинамічні рівняння робить їх справедливими для реальних систем.*

Активність дорівнює добутку концентрації на коефіцієнт активності:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad \text{або} \quad a_i = c_i \cdot \gamma_i,$$

де γ_i і γ_i – відповідно молярний і моляльний коефіцієнти активності.

Хімічний потенціал є функцією, що визначає напрямок і межі довільного переходу даного компонента з однієї фази в іншу при відповідних

перетвореннях (шляхом випаровування, розчинення, кристалізації і взаємодії).

Загальною умовою можливого перебігу довільного процесу є нерівність

$$\sum \mu_i dn_i < 0,$$

а стану рівноваги відповідає рівність

$$\sum \mu_i dn_i = 0,$$

де μ – хімічний потенціал; dn – зміна кількості молів речовини.

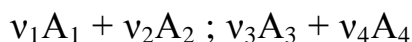
ЗАКОН ДІЇ МАС ТА КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ

Експериментально встановлено, що в багатьох випадках швидкість хімічних реакцій прямо пропорційна концентрації реагуючих речовин. У 1865 році М. М. Бекетов опублікував дослідження в області хімічної активності металів, у яких фактично було сформульовано закон дії мас, кількісне формулювання і кінетичне виведення якого були подані 1867 року Гульдбергом і Вааге. Вони зазначили, що стан рівноваги є динамічним станом, а не статичним, тобто стан рівноваги настає не від того, що всі хімічні реакції зупинились, а тому що швидкість прямої і зворотної реакції стають рівними.

Термодинамічні ознаки рівноваги:

- 1) незалежність стану рівноваги від того, з якого боку вона досягнута (тобто, від того, проходила реакція зліва направо чи справа наліво);
- 2) мінімальний запас енергії у стані рівноваги і максимальна ентропія.

Для оборотної газової реакції у загальному вигляді:



закон дії мас запишеться через константу швидкості реакції:

$$K_p(T) = \frac{P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}},$$

де $K_p(T)$ – величина, яка залежить тільки від температури, не залежить від загального тиску та парціальних тисків і називається константою рівноваги.

Якщо концентрації реагуючих речовин виражають в молях на одиницю об'єму (C_i) або в молярних долях (X_i), то константу рівноваги виражають через ці величини:

$$K_c = \frac{C_3^{\nu_3} C_4^{\nu_4}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2}}; \quad K_x = \frac{X_3^{\nu_3} X_4^{\nu_4}}{X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2}}.$$

Знайдемо зв'язок між K_p і K_c . У відповідності з рівнянням стану ідеального газу $p_i = n_i RT/V_i = c_i RT$.

Підставивши значення p_i у рівняння для K_p , одержуємо:

$$K_p = \frac{c_3^{v_3} c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} (RT)^{\Delta v},$$

де $\Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2$.

Отже,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

Тепер знайдемо зв'язок між K_x і K_c .

$$p_i = p_{заг} x_i$$

де $p_{заг}$ – загальний тиск і $p_i = c_i RT$.

Звідси:

$$x_i = \frac{c_i RT}{p_{заг}}$$

Підставимо значення x у рівняння для K_x :

$$K_x = \frac{c_3^{v_3} c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} \left(\frac{RT}{p_{заг}} \right)^{\Delta v}; \quad K_x = K_c \left(\frac{RT}{p_{заг}} \right)^{\Delta v}.$$

Якщо $\Delta v = 0$, то $K_p = K_c = K_x$.

Для гетерогенних реакцій, в яких конденсовані фази є індивідуальними речовинами, в рівняння константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (концентрації) тільки газоподібних компонентів. Концентрації твердих або рідких речовин сталі і можуть бути включені до константи рівноваги.

Всі наведені рівняння дійсні тільки для хімічних реакцій в ідеальному газі або розчині. Для *реальних систем* константу рівноваги виражають через активності і називають *термодинамічною константою рівноваги*:

$$K_a = \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}$$

K_p , K_c , K_x – концентраційні константи рівноваги. K_a – *константа хімічної рівноваги*, що характеризує ступінь повноти реакції. Залежить лише від температури і не залежить від початкових концентрацій реагуючих речовин, оскільки від них залежать константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

З рівнянь констант рівноваги випливає, що в умовах рівноваги концентрації усіх реагентів, пов'язані одна з одною і зміна однієї з них викликає зміну іншої, завдяки чому співвідношення між ними, тобто константа рівноваги, лишається сталою при даній температурі.

Константа рівноваги є кількісною характеристикою зміщення рівноваги у системі. Якщо $K > 1$, то швидше відбувається пряма реакція, і рівновага зміщена вправо, якщо $K < 1$, то швидше відбувається зворотна реакція і рівновага зміщена вліво і, якщо $K = 0$, то реакція не відбувається.

РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

З термодинамічних позицій стан рівноваги можна характеризувати також зміною термодинамічних потенціалів (ΔG , ΔF) або величиною максимальної роботи хімічної реакції.

Максимальна робота хімічної реакції при постійній температурі складається з алгебраїчної суми усіх робіт, що виконують компоненти системи при переході від вихідних парціальних тисків або концентрацій до рівноважних:

$$\dot{A}_{m\dot{a}\dot{o}} = -\Delta G = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_R^r}{P_A^a P_B^b} \right).$$

При постійних V і T дане рівняння набуває такого вигляду

$$\dot{A}_{m\dot{a}\dot{o}} = -\Delta F = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{C_D^d C_R^r}{C_A^a C_B^b} \right).$$

Дані рівняння називають рівняннями ізотерми хімічної реакції, або рівняннями Вант-Гоффа. Вони показують залежність між зміною термодинамічного потенціалу (ΔG або ΔF), константою хімічної рівноваги (K_p або K_c) і величиною парціальних тисків (концентрацій) складових реакції у вихідному стані.

За рівнянням ізотерми хімічної реакції можна розрахувати зміну енергій Гіббса і Гельмгольца і відповідно з'ясувати можливість, напрямок і межу перебігу довільного процесу.

При значеннях концентрацій або парціальних тисків компонентів, рівних одиницям, рівняння **ізотерми хімічної реакції** дають відповідно вирази для стандартного ізохорного потенціалу реакції

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c$$

і стандартного ізобарного потенціалу реакції

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Величини стандартних потенціалів відображають властивість речовин вступати у взаємодію і є мірою хімічної спорідненості. Хімічні реакції здійснюються самочинно при позитивних значеннях максимальної роботи.

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ ІЗОХОРИ ТА ІЗОБАРИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Константа рівноваги залежить від температури. Для ізобарних процесів цей зв'язок можна виразити рівнянням, яке має назву *ізобари хімічної реакції*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

для ізохорних процесів у вигляді *ізохори хімічної реакції*

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

З цих рівнянь можна зробити висновок, що для екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) підвищення температури зменшує константу рівноваги, тобто зменшує вміст продуктів реакції у рівноважній суміші. Якщо реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), то при підвищенні температури константа рівноваги збільшується, тобто вміст продуктів реакції у реакційній суміші збільшується. Таким чином, підвищення температури зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити сумарну зміну ентропії ΔS при нагріванні 1 моль води від температури плавлення до повного випаровування при температурі кипіння. Теплота плавлення льоду 335,2 Дж/г, теплота пароутворення води 2260 Дж/г, питома теплоємність води 4,188 Дж/г·град.

Розв'язання. Сумарна зміна ентропії ΔS рівна сумі зміни ентропії при плавленні ΔS_1 , зміні ентропії при нагріванні ΔS_2 і ентропії ΔS_3 – випаровування.

Визначаємо зміну ентропії при плавленні:

$$\Delta S_1 = L/T = (335,2 \cdot 18)/273 = 22,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Зміна ентропії при нагріванні:

$$\Delta S_2 = 2,303 \cdot C_p \lg (T_2/T_1) = 2,303 \cdot 4,188 \cdot 18 \cdot \lg(373/273) = 23,64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Зміна ентропії при пароутворенні:

$$\Delta S_3 = (2260 \cdot 18)/273 = 109,06 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$\text{Тоді, } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 22,1 + 23,64 + 109,06 = 154,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 2. Визначити зміну ентропії при розширенні 70 г азоту з 0,200 (тиск 506625 Па) до 0,056 м³ (тиск 101325 Па). C_p прийняти таким, що дорівнює 29,43 Дж/(моль·К).

Розв'язання. Зміну ентропії обчислюємо за рівнянням

$$\Delta S = 2,303n \left(C_V \lg \frac{p_2}{p_1} + C_p \lg \frac{V_2}{V_1} \right) \text{ попередньо обчисливши кількість молів азоту } n \text{ і}$$

C_V :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{70}{28} = 2,5 \text{ моль.}$$

$$C_V = C_p - R = 29,43 - 8,3736 = 21,06 \text{ Дж.}$$

$$\text{Тоді, } \Delta S = 2,303 \cdot 2,5 \left(21,06 \lg \frac{101325}{506625} + 29,43 \lg \frac{0,2}{0,056} \right) = 8,919 \text{ Дж/К.}$$

Відповідь: $\Delta S = 8,919 \text{ Дж/К.}$

Задача 3. Визначити стандартну спорідненість водню до кисню при 1000 К, якщо ступінь дисоціації водяної пари при цій температурі під тиском $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ дорівнює $7 \cdot 10^{-7}$.

Розв'язання. Стандартну енергію Гіббса знаходимо за формулою:

$$\Delta G^0 = 2,303 \Delta n RT \lg 1,0133 \cdot 10^5 - 2,303 RT \lg K_p =$$

$$2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 1000 (0,5 \lg 1,0133 \cdot 10^5 - \lg 7 \cdot 10^{-7}) = 179,04 \text{ Дж/моль.}$$

Відповідь: $\Delta G^0 = 179,04 \text{ Дж/моль.}$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

Калориметрія. Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти лугом

Актуальність: Оволодіння основами фізичної хімії дає необхідну теоретичну та практичну базу для підготовки спеціалістів широкого профілю. Розрахунки енергетичного і, зокрема, теплового балансу широко використовують у заводській технології ліків. В даному випадку важливою є інформація про теплові ефекти різних процесів, їх температурна залежність. З допомогою розрахунків, що ґрунтуються на першому законі термодинаміки, можна визначити величини, які не піддаються прямому вимірюванню.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Предмет фізичної хімії.
2. Техніка безпеки при роботі з хімічними реактивами та посудом. Правила роботи в лабораторії фізичної хімії.
3. Основні етапи розвитку фізичної хімії. Основні розділи фізичної хімії. Об'єкти та методи фізико-хімічних досліджень.
4. Хімічна термодинаміка. Основні поняття і визначення. Розрахунок роботи термодинамічних процесів.
5. Формулювання та математичний вираз першого закону термодинаміки. Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів. Функції стану термодинамічної системи. Внутрішня енергія та ентальпія системи. Теплота і робота.
6. Термохімія. Тепловий ефект хімічної реакції. Закон Гесса та його частинні випадки. Теплоти розчинення та нейтралізації. Теплоти утворення та згоряння сполук. Стандартні умови.
7. Залежність теплового ефекту реакції від температури. Рівняння Кірхгофа. Молярна теплоємність при постійному тиску та температурі. Адитивний характер теплоємності. Розрахунок теплових ефектів фізико-хімічних процесів.
8. Метод калориметрії. Суть методу та його використання для експериментального визначення теплових ефектів.

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що розуміють під терміном "термодинамічна функція стану"? Доведіть, що внутрішня енергія системи є термодинамічною функцією стану.
2. У чому полягає спільна властивість теплоти і роботи?
3. Запишіть математичний вираз першого закону термодинаміки.
4. У якому із процесів розширення ідеального газу виконується найбільша робота: ізотермічному, ізобарному чи адіабатному?

5. Доведіть, що значення теплового ефекту для реакції утворення сульфур (IV) оксиду із газоподібного кисню і твердої сірки при сталому тиску і сталому об'ємі однакові.
6. Як залежить тепловий ефект від температури і чим визначається характер цієї залежності?

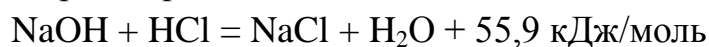
III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Яка кількість теплоти виділиться у шлунку людини при нейтралізації соляної кислоти шлункового соку 1 г натрій гідрокарбонату?
2. Порівняти ΔH^0_{298} реакції відновлення ферум (III) оксиду різними відновниками при 298 К: а) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$; б) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{г})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$.
3. При відновленні 12,7 г купрум (II) оксиду вуглецем з утворенням $\text{CO}_{(\text{г})}$ поглинається 8,24 кДж теплоти. Знайти ΔH^0_{298} утворення $\text{CuO}_{(\text{к})}$.
4. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 20 г спирту при температурі його кипіння, якщо питома теплота пароутворення спирту 858,95 Дж/г, питомий об'єм пари 607 см³/г (об'ємом рідини знехтувати).
5. Яка робота буде здійснена, якщо 51 г аміаку, який займає при 27 °С об'єм 25 дм³ розширюється за сталої температури до 75 дм³.

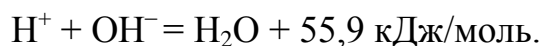
Інформаційна частина

При нейтралізації водних розчинів сильних кислот сильними основами завжди виділяється однакова кількість теплоти, рівна $-55,9$ кДж/моль (закон постійності теплоти нейтралізації).

Згідно з теорією електролітичної дисоціації цей закон постійності теплоти нейтралізації пояснюється тим, що реакція нейтралізації зводиться до взаємодії йонів Гідрогену з гідроксид йонами, в результаті чого утворюються малодисоційовані молекули води. Так, реакцію нейтралізації хлоридної кислоти натрій гідроксидом:



можна представити як реакцію між йонами:



Отже, незалежно від природи кислоти і основи, нейтралізація завжди зводиться до утворення води з йонів.

При нейтралізації слабкої кислоти сильними основами або, навпаки, сильної кислоти слабкою основою тепловий ефект нейтралізації може бути меншим або більшим, ніж $-55,9$ кДж/моль. Ступінь дисоціації слабких кислот і основ незначний, і процес титрування супроводжується дисоціацією слабкої кислоти (основи) на йони. Процес дисоціації різних електролітів має різний тепловий ефект як за величиною, так і за знаком. Тому реакція

нейтралізації слабких кислот (слабких основ) має різну величину теплоти нейтралізації (більше чи менше $-55,9$ кДж/моль). Для прикладу, тепловий ефект нейтралізації флуоридної кислоти калій гідроксидом становить $-66,9$ кДж/моль, а ціанідної кислоти натрій гідроксидом $-53,9$ кДж/моль.

Визначивши експериментально тепловий ефект нейтралізації слабкої кислоти (слабкої основи), згідно з законом Гесса можна розрахувати теплоту дисоціації. Крім цього, вимірюючи кількість теплоти, що виділилась у процесі кислотно-основної взаємодії у системах з нестехіометричним співвідношенням кислоти і основи, за величиною теплоти нейтралізації можна розрахувати кількість кислоти чи основи, що прореагувала.

Експериментальна частина

Прилади та реактиви: магнітна мішалка; хімічна склянка на 800 мл з теплоізоляцією; секундомір; технічні терези; термометр; розчин хлоридної кислоти 0,5 Н; натрій гідроксид гранульований (попередньо висушений).

Методичні вказівки

Дослід 1: Визначення калориметричної сталі.

Дослідження процесу нейтралізації проводять в установці, зображеній на рис. 1.1. Сталу калориметричної установки (K), зображеної на рис. 1.1, можна визначити за відомою теплотою розчинення будь-якої солі чи лугу, наприклад, за відомою теплотою розчинення натрій гідроксиду – $112,1$ кДж/моль.

У склянку 1 наливають 500 см^3 дистильованої води, включають магнітну мішалку і спостерігають за температурою, значення якої можуть коливатись за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем. Відмічають температуру з точністю $0,1$ $^{\circ}\text{C}$ кожних півхвилини. З точністю $0,01$ г на технічних терезах зважують 5 г попередньо висушеного гранульованого натрій гідроксиду. Після стабілізації температури системи, через отвір 5 вносять наважку твердого натрій гідроксиду, продовжуючи відмічати зміну температури з часом.

В результаті розчинення натрій гідроксиду температура системи зростатиме (екзотермічний тепловий ефект процесу), а стабілізація температури в часі на деякій позначці свідчатиме про завершення процесу розчинення. Зміну температури в процесі розчинення натрій гідроксиду ілюструє рис. 1.2.

На міліметровому папері будують експериментально одержану залежність температура – час: $T = f(\tau)$, і визначають величину скачка температури ΔT графічним способом, як показано на рис. 1.2. Визначивши ΔT , обчислюють калориметричну сталу за рівнянням:

$$K = \frac{\Delta H_p n}{\Delta T}, \quad (1.1)$$

де ΔH_p – теплота розчинення натрій гідроксиду (112,1 кДж/моль); n – кількість молів лугу.

Дослід 2: Визначення теплового ефекту нейтралізації.

В склянку наливають 500 см³ 0,5 Н розчину хлоридної кислоти і витримують при кімнатній температурі деякий час. Як і в досліді 1 включають мішалку і спостерігають за температурою, відмічаючи її кожні півхвилини. Після стабілізації температури вносять наважку 5 г гранульованого натрій гідроксиду (попередньо висушеного), продовжуючи відмічати значення температури з часом до моменту її стабілізації. Графічним способом (рис. 1.2, дослід 1) визначають скачок температури в ході процесу.

Спостережуваний тепловий ефект процесу (ΔH) є сумою ефектів розчинення (ΔH_p) та нейтралізації (ΔH_n):

$$\Delta H = \Delta H_p + \Delta H_n.$$

Враховуючи цей момент, тепловий ефект нейтралізації обчислюють, виходячи із наступної формули:

$$\Delta H_n = \Delta H - \Delta H_p = \frac{K \Delta T}{n} - \Delta H_p, \quad (1.2)$$

де K – калориметрична стала; n – кількість молів натрій гідроксиду, взятого для нейтралізації; ΔT – сумарний скачок температури за рахунок екзотермічного розчинення та екзотермічного теплового ефекту нейтралізації. Результати досліджень вносять у таблицю 1.1.

Оформлення протоколу: У протоколі наводять графічні залежності $T = f(\tau)$, з яких визначають скачок температури при розчиненні натрій гідроксиду та нейтралізації хлоридної кислоти натрій гідроксидом. Проводять розрахунки калориметричної сталої та теплового ефекту нейтралізації, вказуючи розмірності в одиницях СІ. Порівнюють одержане значення теплового ефекту нейтралізації з табличним. Розраховують відносну похибку. Роблять відповідні висновки.

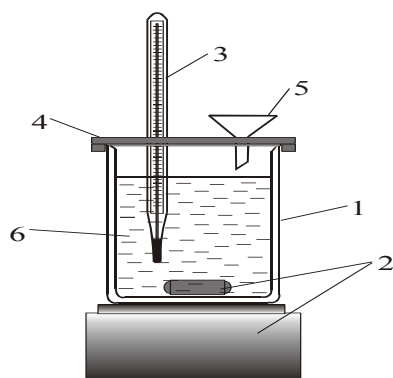


Рис. 1.1. Схема калориметричної установки: 1 – хімічна склянка з теплоізоляцією; 2 – магнітна мішалка; 3 – термометр; 4 – кришка; 5 – отвір для внесення твердих речовин; 6 – дистильована вода

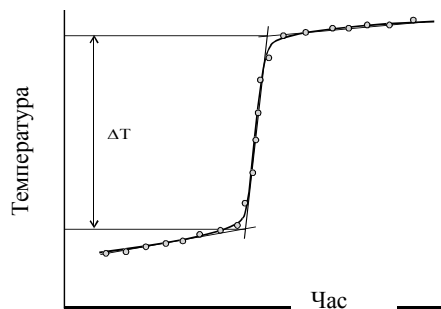


Рис. 1.2. Схематичне зображення часової залежності температури системи в ході екзотермічного процесу

Таблиця 1.1

Результати калориметричних досліджень процесу нейтралізації хлоридної кислоти натрій гідроксидом

Калориметрич на постійна, K , кДж/К	Кількість молів взятого лугу, n , МОЛЬ	Скачок температури, ΔT , К	Теплота розчинення лугу, ΔH_p , кДж/моль	Теплота нейтралізації, ΔH_n , кДж/моль
			112,1	
			Табличне значення Q_n , кДж/моль	- 55,9
			Відносна похибка, %	

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке теплота нейтралізації?
2. Чому закон сталості теплоти нейтралізації виконується тільки для сильних електролітів?
3. З чим пов'язана похибка вимірювань теплових ефектів у розчинах за допомогою установки, описаної вище?
4. Що таке калориметрична стала? Який її фізичний зміст?
5. Які обмеження має описаний вище метод визначення теплових ефектів у розчинах?
6. Чому теплота розчинення речовин може мати як додатне, так і від'ємне значення?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2

Константа рівноваги гомогенної хімічної реакції

Актуальність: Положення хімічної рівноваги характеризує та межа, до якої в даних умовах реакція може протікати без витрати енергії ззовні. Для кожної реакції існують співвідношення між концентраціями речовин при рівновазі, яка при постійній температурі є незмінною. Це співвідношення визначається константою рівноваги. Реакції найчастіше здійснюються при постійній температурі і постійному тиску. У таких випадках умовою хімічної рівноваги є мінімальне значення ізобарно-ізотермічного потенціалу. Константа рівноваги пов'язана із стандартною зміною цього потенціалу (рівняння ізотерми реакцій). Вивчення хімічної рівноваги з використанням рівнянь ізотерми, ізобари і ізохори реакцій відіграє велику роль як при теоретичних дослідженнях, так і при вирішенні практичних завдань.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Другий закон термодинаміки. Поняття "ентропія системи". Математичний вираз другого закону термодинаміки.
2. Ентропія в оборотних і необоротних процесах. Розрахунок зміни ентропії у різних процесах.
3. Третій закон термодинаміки (теорема Нернста, постулат Планка). Визначення абсолютного значення ентропії.
4. Статистичний характер другого закону термодинаміки. Ентропія і термодинамічна ймовірність. Рівняння Больцмана.
5. Фундаментальне рівняння Гіббса і допоміжні функції. Зв'язок зміни енергії Гіббса з максимальною роботою. Зміна енергії Гіббса в хімічних реакціях.
6. Зв'язок максимальної корисної роботи з тепловим ефектом процесу. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.
7. Хімічний потенціал, як характеристика термодинамічних систем, в яких відбуваються хімічні реакції. Математичний вираз для хімічного потенціалу. Поняття "активності" компоненту термодинамічної системи.
8. Рівновага в фізико-хімічних та біологічних процесах. Термодинамічні ознаки рівноваги. Закон дії мас (його виведення). Константа хімічної рівноваги, її фізичний зміст. Способи вираження константи хімічної рівноваги.
9. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Хімічна спорідненість. Стандартна хімічна спорідненість. Розрахунок константи рівноваги за даними таблиць термодинамічних величин.

10. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Розрахунок теплових ефектів оборотних хімічних реакцій за допомогою рівняння ізобари (ізохори).
11. Залежність константи рівноваги від тиску.
12. Вплив різних факторів на хімічну рівновагу. Принцип Ле-Шательє з позицій хімічної термодинаміки.

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Який термодинамічний потенціал слід вибрати як критерій напрямку реакції, якщо вона відбувається в закритому автоклаві при постійній температурі? Яка умова самочинного перебігу процесу?
2. Що розуміють під терміном "активність компонента термодинамічної системи"?
3. Запишіть вираз закону дії мас для реакції:

$$aA_{(r)} + bB_{(r)} \rightarrow cC_{(r)} + dD_{(r)}$$
4. Виведіть співвідношення між K_p , K_c , K_x для оборотної хімічної реакції.
5. Запишіть рівняння ізотерми для наступної реакції: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$.
6. Як розрахувати тепловий ефект оборотної реакції, використовуючи експериментальну залежність константи рівноваги від температури?
7. Як впливає ріст загального тиску та температури на рівноважний вихід продуктів екзотермічної реакції: $1/3 A_{(r)} + 1/4 B_{(r)} \rightarrow C_{(r)} + 1/7 D_{(r)}$

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Знайти зміну ентропії у процесі ізотермічного стискання 1 моля карбон (IV) оксиду від 101,325 до 1013,25 Па.
2. При охолодженні 12 дм³ кисню від 200 ° до – 40 °С тиск підвищується від 10⁵ до 6,0·10⁶ Па. Розрахувати зміну ентропії, якщо $C_{p(O_2)} = 29,2$ Дж/моль·К (вважати кисень ідеальним газом).
3. Обчисліть зміну ентропії при нагріванні 16 кг кисню від 273 К до 373 К: 1) при сталому тиску; 2) при сталому об'ємі. Вважати кисень ідеальним газом.
4. Константа рівноваги реакції: $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightarrow COCl_{2(r)}$; при температурі 873 К дорівнює 0,706. Визначити при цій температурі міру хімічної спорідненості газоподібних CO і Cl₂ і напрям реакції.
5. Константа рівноваги реакції: $C_2H_5OH_{(p)} + CH_3COOH_{(p)} \rightarrow CH_3COOC_2H_5_{(p)} + H_2O_{(p)}$ дорівнює 4. Скільки ефіру утвориться з 0,230 кг спирту і 0,090 кг оцтової кислоти?

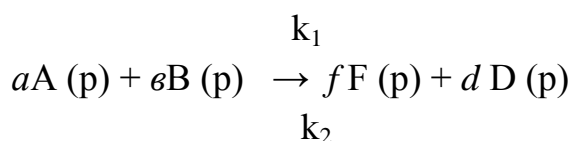
Інформаційна частина

Хімічні реакції поділяють на гомогенні та гетерогенні. Хімічна реакція, що протікає у межах однієї фази – гомогенна. Хімічна реакція, що протікає на межі поділу фаз – гетерогенна. Будь-яка оборотна хімічна реакція

(гомогенна чи гетерогенна) може протікати самочинно до тих пір, поки в системі не буде досягнуто хімічної рівноваги між речовинами, що реагують. Умови хімічної рівноваги можуть бути визначені як з точки зору термодинаміки, так і з точки зору молекулярної кінетики.

Термодинамічна хімічна рівновага визначається співвідношенням концентрацій вихідних речовин та продуктів реакції при якому ентропія системи максимальна, а вільна енергія Гіббса – мінімальна.

Молекулярно-кінетична хімічна рівновага визначається, як такий стан, при якому швидкості прямої та зворотної реакцій рівні і склад системи при певних зовнішніх умовах не змінюється. Так, для оборотної хімічної реакції:



швидкості прямої (v_1) та зворотної (v_2) реакцій рівні:

$$v_1 = k_1 C_A^a C_B^b \quad v_2 = k_2 C_F^f C_D^d,$$

де k_1, k_2 – константи швидкості прямої та зворотної реакцій відповідно; C_A, C_B, C_F, C_D – біжучі концентрації речовин А, В, F та D.

В умовах рівноваги ($v_1 = v_2$):

$$k_1 [C_A]^a [C_B]^b = k_2 [C_F]^f [C_D]^d$$

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[C_F]^f [C_D]^d}{[C_A]^a [C_B]^b},$$

де $[C_A], [C_B], [C_F], [C_D]$ – рівноважні концентрації речовин А, В, F та D; K_c – константа рівноваги, виражена через рівноважні концентрації учасників реакції.

Залежність константи рівноваги від температури описується рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

де ΔH – зміна ентальпії системи; R – універсальна газова стала; T – температура. Використовуючи наведене рівняння в інтегральній формі: $\ln K_c = \frac{\Delta H}{RT}$ за експериментальною залежністю константи рівноваги від температури можна визначити тепловий ефект оборотної реакції. З цією метою можна використати графічний метод визначення ΔH , який полягає у побудові лінійної залежності $\ln K_c - 1/T$ (не менше трьох точок) і визначенні її кутового коефіцієнта ($tg \alpha$):

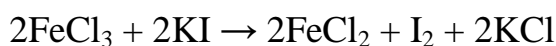
$$tg \alpha = \frac{\ln K_{c,2} - \ln K_{c,1}}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{\Delta H}{R}.$$

Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: розчин FeCl_3 0,03 М; розчин KI 0,03 М; розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,02 Н; установка для титрування; конічні колби на 100 мл – 9 шт; конічні колби на 200 мл – 6 шт; піпетки на 20 мл – 2 шт; термостат; розчин крохмалю; ванна з льодом.

Методичні вказівки

У даній роботі вивчають хімічну рівновагу на прикладі реакції:



або в йонному вигляді: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$.

Константу йонної рівноваги в даному випадку можна представити наступним виразом:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2}. \quad (2.1)$$

Послідовність виконання роботи. Беруть шість сухих колб з притертими корками ємністю 200 cm^3 . Пронумерувавши колби, наливають кількості розчинів точної концентрації показані в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Вміст колб № 1-6

	1	2	3	4	5	6
0,03 М FeCl_3 , cm^3	50	–	50	–	50	–
0,03 М KI , cm^3	–	50	–	50	–	50

Дослід проводять при різних температурах: кімнатній (17–20 $^\circ\text{C}$), 40 та 60 $^\circ\text{C}$ (водяний термостат). Попередньо 30 хв колби витримують при заданих температурах: 1–2 при кімнатній, 3 – 4 при 40 $^\circ\text{C}$, 5 – 6 при 60 $^\circ\text{C}$. Паралельно готують конічні колби ємністю 100 cm^3 для аналізу відібраних проб (для титрування). Для цього в кожену колбу наливають 35–50 cm^3 дистильованої води і ставлять для охолодження у ванну з льодом.

Після термостатування колб 1-6 впродовж 30 хв зливають вміст колб 1 і 2, 3 і 4, 5 і 6. Колби із реакційною сумішшю щільно закривають корками та витримують за тих же температур.

Неменше ніж через 2 год після зливання з кожної колби, не виймаючи її із термостату, відбирають піпеткою 20 cm^3 розчину і зливають в охолоджену колбу для титрування. Йод, що виділився, відтитровують 0,02 Н розчином натрій тіосульфату до блідо-рожевого забарвлення. Потім додають декілька краплин розчину крохмалю та титрують до зникнення забарвлення. Світло-

синє забарвлення, яке з'являється через деякий час після титрування не враховують. Однаковий об'єм розчину титранту, витрачений на титрування йоду в двох послідовних пробах із однієї колби, вказує на досягнення рівноваги.

Рівноважну концентрацію йоду розраховують за формулою:

$$[I_2] = \frac{N_1 V_1}{2V_2}, \quad (2.2)$$

де N_1 – нормальність розчину натрій тіосульфату; V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, затрачений на титрування; V_2 – об'єм відібраної проби (20 мл).

Згідно з рівнянням реакції, рівноважна концентрація йонів Феруму (II) ($[Fe^{2+}]$) рівна подвоєній рівноважній концентрації йоду:

$$[Fe^{2+}] = 2[I_2] \quad (2.3)$$

Концентрація $[Fe^{3+}]$ рівна:

$$[Fe^{3+}] = C_0'(FeCl_3) - [Fe^{2+}]$$

або

$$[Fe^{3+}] = C_0'(FeCl_3) - 2[I_2], \quad (2.4)$$

де $C_0'(FeCl_3)$ – концентрація $FeCl_3$ до початку реакції (після зливання розчинів $FeCl_3$ та KI).

Величину $C_0'(FeCl_3)$ обчислюють із концентрації вихідного розчину ($C_0(FeCl_3) = 0,03$ М), враховуючи розбавлення при змішуванні розчинів $FeCl_3$ та KI :

$$C_0'(FeCl_3) = C_0 \frac{a}{a+b}, \quad (2.5)$$

де a і b – об'єми розчинів $FeCl_3$ та KI , відповідно взятих для проведення реакції ($a = b = 50$ мл).

Концентрацію $[I^-]$ обчислюють за рівнянням:

$$[I^-] = C_0'(KI) - 2[I_2]. \quad (2.6)$$

Як і в попередньому випадку:

$$C_0'(KI) = C_0(KI) \frac{b}{a+b}, \quad (2.7)$$

де $C_0'(KI)$ – концентрація KI до початку реакції (після зливання розчинів $FeCl_3$ та KI); $C_0(KI)$ – вихідна концентрація KI (0,03 М).

Розрахунок константи рівноваги (K_c) при заданій температурі проводять за формулою (2.1).

Результати досліджень та розрахунків записують у таблицю 2.2.

Таблиця 2.2

Результати дослідження хімічної рівноваги $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ при різних температурах

T, K	$[\text{Fe}^{3+}],$ моль/дм ³	$[\text{Fe}^{2+}],$ моль/дм ³	$[\text{I}^-],$ моль/дм ³	$[\text{I}_2],$ моль/ дм ³	$K_c,$ дм ³ /моль	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln K_c$
293							
313							
333							
$\Delta H =$						кДж/моль	

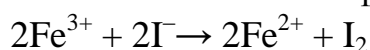
Будують графік залежності константи рівноваги від температури в координатах $\ln K_c - 1/T$. З графіка визначають величину зміни ентальпії реакції:

$$\Delta H = R \frac{\Delta \ln K_c}{\Delta 1/T}$$

Оформлення протоколу. Експериментальні результати та результати розрахунків подають у вигляді таблиці. Приводять графічну залежність $\ln K_c - 1/T$ і розрахунок величини ΔH . Виходячи із знаку та величини ΔH роблять висновок про вплив температури рівноваги досліджуваної реакції.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Процес відбувається в умовах сталості температури і тиску. Який термодинамічний потенціал слід вибрати як критерій перебігу самодовільного процесу в цих умовах?
2. В якому з процесів: ізотермічному, адіабатному, ізохорному, ізобарному – при оборотному їх перебігу не відбувається зміни ентропії системи?
3. Які параметри системи необхідно підтримувати сталими, щоб за знаком зміни ентропії визначити напрямок самодовільного процесу?
4. В якому з оборотних процесів за участю 1 моль ідеального газу зміна ентропії буде найбільшою: 1) ізобарне нагрівання від 300 до 400 К; 2) ізохорне нагрівання від 300 до 400 К; 3) ізотермічне розширення від 300 до 400 м³; 4) адіабатне розширення від 300 до 400 м³?
5. На основі розрахованого значення теплового ефекту реакції:



зробіть висновок про тепловий ефект прямої і зворотної реакції.

6. Як вплине зміна концентрації вихідних компонентів реакційної суміші на час досягнення рівноваги, величину константи рівноваги?
7. Як експериментально визначити момент досягнення рівноваги в досліджуваній системі?
8. Які зовнішні чинники необхідно змінити для того. Щоб збільшити вихід продуктів реакції?

3.2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Речовини, що входять до термодинамічної системи, можуть знаходитись у різних агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному, утворюючи одну або декілька фаз. *Фазою* називають однорідну в всіх точках за хімічним складом і фізичними властивостями частину системи, яка відділена від інших частин межею (поверхнею) поділу. Будь-яка система, що містить більше однієї фази, є гетерогенною, а рівновага, що встановилася у такій системі, називається фазовою або гетерогенною. Фазова рівновага характеризується рівністю хімічних потенціалів μ_i кожного компонента в усіх фазах при сталих p і T . *Основним законом, який описує гетерогенні системи, що знаходяться у стані рівноваги, є закон рівноваги фаз (правило фаз Гіббса):*

$$C = K - \Phi + n,$$

де C – число ступенів (параметрів) вільності; K – число компонентів; Φ – число фаз; n – число зовнішніх факторів, що впливають на стан системи.

Число ступенів вільності рівноважної гетерогенної системи, на яку впливають температура та тиск, дорівнює числу компонентів системи мінус число фаз плюс два.

$$C = K - \Phi + 2.$$

Якщо розглядаються фазові рівноваги, які складаються з нелетких компонентів, або в яких можна знехтувати газоподібною фазою (такі системи називають конденсованими), то впливом тиску на фазову рівновагу можна знехтувати і тоді рівняння Гіббса набуває вигляду:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Правило фаз показує, яке число незалежних змінних (температура, тиск, концентрація) можна змінити, щоб не порушити рівноважний стан системи. Наприклад, для однокомпонентної системи, при числі фаз, рівному трьом, число ступенів вільності дорівнює нулю. Це означає, що жодного параметра стану системи не можна змінити, інакше порушиться стан рівноваги.

Число ступенів вільності не може мати від'ємного значення і за значенням його термодинамічні системи поділяються на:

- нонваріантні ($C = 0$);
- моноваріантні ($C = 1$);
- біваріантні ($C = 2$);
- багатоваріантні ($C = 3, 4, 5, \dots$).

Для вивчення фазових рівноваг використовують метод фізико-хімічного аналізу, сутність якого полягає у встановленні залежності будь-якої фізичної

властивості системи від її складу. Як властивості можуть служити теплові, електричні, оптичні та ін. Графічним відображенням цієї залежності є діаграми стану (фазові діаграми), побудовані в координатах властивість – склад. Для цього застосовують методи розчинності, термічного аналізу, рентгено-, електронно-, нейтронографії та ін. За допомогою аналізу діаграм стану встановлюють області співіснування й складу рівноважних фаз, з'ясовують характер взаємодії компонентів, наявність сполук, їх склад і відносну стійкість без поділу суміші на складові частини.

Побудову й аналіз фазових діаграм застосовують для вибору оптимального режиму технологічних процесів синтезу й очищення біологічно активних і лікарських речовин, а також у фармацевтичному аналізі для ідентифікації і визначення ступеня чистоти лікарських препаратів. Дані термічного аналізу використовують у фармації для підбору основ супозиторіїв, при з'ясуванні причин несумісності лікарських речовин, а також для вивчення їх поліморфних перетворень з метою прогнозування оптимальної біологічної активності.

Закон розподілу третьої речовини між двома розчинниками, що не змішуються, лежить в основі процесів екстракції, які широко використовують у фармації для добування біологічно активних речовин із природної сировини, очистки антибіотиків та інших лікарських речовин, для аналітичних цілей, для виділення лікарських речовин та отрут при проведенні хіміко-токсикологічних досліджень.

Коефіцієнт розподілу лікарської речовини між водною та ліпофільною фазами є важливою фізико-хімічною характеристикою, що визначає як транспортну здатність речовини в організмі, так і можливість її зв'язування з конкретним рецептором. Вивчення зв'язку між фармакологічною активністю лікарської речовини та її коефіцієнтом розподілу дозволяє підвищити ефективність направлено пошуку біологічно активних речовин і інтерпретувати механізм їх дії.

Закон розподілу Нернста дає можливість визначити коефіцієнт розподілу:

$$K' = \frac{C_2^{(II)}}{C_2^{(I)}}$$

і виправдовується для тих випадків, коли додавання речовини до системи не викликає зміни взаємної розчинності рідких фаз і якщо розчинена речовина у кожній із фаз перебуває в однаковому молекулярному стані:

Частіше застосовують рівняння, в яких ураховують вплив дисоціації і асоціації молекул речовини на величини рівноважних концентрацій, наприклад, рівняння Шилова–Лепінь:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^m}, \quad K' = \frac{\sqrt[m]{c_2^{(II)}}}{c_2^{(I)}}$$

де m – показник за сталої температури, який не залежить від концентрації і характеризується властивостями усіх трьох компонентів, що складають систему:

$$m = \frac{M_2^{(II)}}{M_2^{(I)}}$$

де $M_2^{(I)}$ і $M_2^{(II)}$ – молярна маса розчиненої речовини в першому і другому розчинниках.

У тих випадках, коли молярні маси речовин, що розподіляються, в обох фазах відомі, коефіцієнт розподілу розраховують за відповідним рівнянням. Наприклад, згідно із спектроскопічними і криометричними даними карбонові кислоти існують у неполярних розчинниках в основному в вигляді подвійних молекул, утворених за рахунок водневих зв'язків. Так, для оцтової кислоти в неполярній органічній фазі характерне утворення димерів. У воді оцтова кислота незначно дисоціює. Якщо прийняти, що у неполярному розчиннику (CHCl_3 та ін.) проходить повна асоціація молекул кислоти, і знехтувати її дисоціацією у воді, то m буде дорівнювати 2 і рівняння розподілу для цього граничного випадку приймає форму

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^2}, \quad K' = \frac{\sqrt{c_2^{(II)}}}{c_2^{(I)}}$$

де $c_2^{(I)}$ і $c_2^{(II)}$ – рівноважні концентрації кислоти відповідно у воді і неполярному розчиннику.

У загальному випадку важко передбачити, чи буде молярна маса розчиненої речовини однаковою в обох рідких фазах. Тому експериментально визначають ряд рівноважних концентрацій речовини в першому і другому розчинниках і, підставляючи значення c_1 та c_2 у лінійну форму рівняння Шилова–Лєпінь

$$\lg c_2^{(II)} = m \lg c_2^{(I)} + \lg K,$$

розраховують K і m .

Із закону розподілу випливає, що розчинену речовину можна добути з розчину, якщо додати до нього другий розчинник, який не змішується з першим. Екстракцією називається процес добування однієї або кількох речовин із складних систем (рідких або твердих) селективним розчинником,

який називається екстрагентом.

Метою екстракції є поділ сумішей, підвищення концентрації будь-якої речовини, звільнення розчинника від домішок, заміна розчинника.

У фармацевтичній практиці екстракцію часто проводять з твердого матеріалу, наприклад, з сировини рослинного чи тваринного походження.

Для проведення екстракції використовують спеціальні апарати – *екстрактори*, в які поміщають вихідну суміш та розчинник (екстрагент). В результаті екстракції утворюються *екстракт* – розчин добутих компонентів в екстрагенті та *рафінат* – суміш, у якій концентрація цих компонентів буде меншою. Процес екстракції можна представити такою схемою:



Обчислимо масу m_n речовини, яка залишиться у розчині (рафінаті) після n екстракцій однаковими об'ємами екстрагенту V . Нехай у вихідному розчині об'ємом V_0 міститься m_0 г речовини, що добувається. Після додавання першої порції екстрагенту об'ємом V у вихідному розчині залишиться m_1 г, а екстрагується $(m_0 - m_1)$ г речовини. Тоді концентрації речовини після встановлення рівноваги у системі будуть: у рафінаті – $c_2^{(I)} = m_1/V_0$, в екстракті – $c_2^{(II)} = (m_0 - m_1)/V$.

Згідно із законом розподілу

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^2} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_0}{V};$$

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V}.$$

Останній вираз використовують у розрахунках при одноступінчастій екстракції. Проте в цьому випадку у рафінаті ще залишається багато недобутої речовини, тому на практиці процес екстракції повторюють кілька разів, додаючи до вихідної суміші послідовно порції свіжого екстрагенту однакового

об'єму.

Тоді після другої екстракції:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_0}{V};$$
$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} \right)^2,$$

де m_2 – маса речовини, яка залишилася у розчині після другої екстракції. Після n екстракцій у першому розчині залишається m_n г речовини:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} \right)^n.$$

Це рівняння застосовується для розрахунку матеріального балансу при багатоступінчастій екстракції. Послідовне n -кратне екстрагування певним об'ємом розчинника, поділеним на порції, більш ефективно, ніж одноразове добування тим же загальним об'ємом екстрагенту.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Для лікування раку шкіри застосовується колхамінова мазь, яка складається з води, емульгатора, спирту, колхаміну, тимолу й синтоміцину. Скільки ступенів вільності має ця система?

Розв'язання. Число незалежних компонентів у цій системі $K = 6$ і співпадає з кількістю речовин, бо вони між собою хімічно не реагують. Кількість фаз $\Phi = 1$, оскільки ця мазь є однорідною системою. Тоді за правилом фаз Гіббса число ступенів вільності конденсованої системи становить: $C = K - \Phi + 1 = 6 - 1 + 1 = 6$, такими параметрами буде температура і ще 5 незалежних концентрацій будь-якої із 6 речовин. А концентрацію шостої речовини знаходять за різницею між 100 % і сумою п'яти інших.

Задача 2. Використовуючи діаграму стану Sb – Pb (рис. 2.1.), визначити кількість стибію, яка викристалізувалася, при охолодженні до 430°C 3 кг рідкого сплаву із вмістом 40 % свинцю.

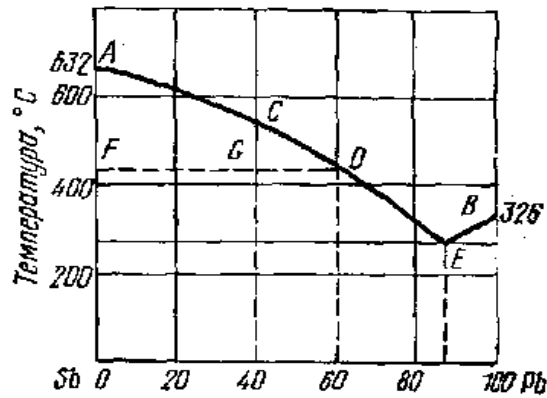


Рис. 2.1. Діаграма стану Sb – Pb

Розв'язання. Якщо сплав, що містить 40 % свинцю, охолодити до 430 °С, то стан його на діаграмі зображатиметься точкою G. У міру кристалізації сурми процентний вміст свинцю в рідкому сплаві зростає до 60 %. Позначимо масу сурми що викристалізувалася x , а масу рідкого сплаву – y . Згідно правила важеля (або правила відрізків) кількість фази (x), яка викристалізувалася, так відноситься до кількості взятого рідкого розплаву (y), як відрізок, прилеглий до кривої кристалізації GD, до відрізка FD, що характеризує склад рідкої фази при охолодженні до заданої температури, тобто

$$\frac{x}{y} = \frac{GD}{FD}.$$

З даного рівняння визначаємо $x = y \frac{GD}{FD}$.

Із рис.2.1 визначаємо, що $FD = 60$, а $GD = 60 - 20 = 40$.

$$\text{Тоді } \delta = 3 \frac{20}{60} = 1 \text{ кг}.$$

Відповідь: При охолодженні 3 кг рідкого сплаву із вмістом 40 % свинцю виділиться у вигляді кристалів 1 кг стибію.

Задача 3. Евтектичний сплав стибію і свинцю містить 13 % стибію (див. рис. 2.1). Який з металів і в якій кількості знаходиться в сплаві у вигляді кристалів, вкраплених в евтектику, якщо 10 кг рідкого сплаву, що містить 10 % стибію, охолодити до повного його затвердіння.

Розв'язання. Склад сплаву: Sb – 10%; Pb – 90%. Знаходимо кількість (кг) кожного із металів в 10 кг рідкого сплаву: свинцю $10 \cdot 0,9 = 9$ кг, стибію $10 \cdot 0,1 = 1$ кг. Оскільки процентний вміст стибію в сплаві менший ніж вміст його в евтектиці, то увесь стибію витрачається на утворення евтектики.

Визначимо масу евтектичного сплаву (x). Згідно умови в 100 кг

евтектичного сплаву міститься 13 кг стибію. Складемо пропорцію і з одержаного рівняння визначимо x :

$$\frac{13}{1} = \frac{100}{x},$$
$$\bar{\sigma} = \frac{100 \cdot 1}{13} = 7,7 \text{ кг.}$$

Решта частина сплаву є кристалами свинцю, вкрапленими в евтектику. Маса їх дорівнює $10 - 7,7 = 2,3$ кг.

Відповідь: 7,7 кг і 2,3 кг.

Задача 4. Яку максимальну кількість йоду можна добути з 10 дм³ мінеральної води, в 1 дм³ сірковуглецю (екстрагентом служить 0,1 дм³ сірковуглецю), якщо при 25 °С коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем та водою дорівнює 588. Молекулярна маса йоду в обох розчинниках однакова (в 1 дм³ Н₂О міститься $3 \cdot 10^{-3}$ моль I₂).

Розв'язання. Розраховуємо масу I₂, яка може бути одержана при однократній екстракції. Знайдемо спочатку вміст йоду у вихідному розчині:

$$m_0 = 254 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 7,62 \text{ г.}$$

$$\text{Тоді: } m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} = 7,62 \frac{10}{10 + 588 \cdot 0,1} = 1,11 \text{ г.}$$

Маса добутого йоду: $7,62 - 1,11 = 6,51$ г.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

Термічний аналіз і діаграма стану двокомпонентних систем з евтектикою

Актуальність: Фазові перетворення в одно- і дво компонентних системах, розподіл речовини між двома рідинами, екстракція та побудова діаграми стану бінарної системи на сьогодні є дуже важливим. Побудова фазових діаграм використовується у фармацевтичному аналізі для ідентифікації та визначення ступеня чистоти лікарських речовин. Термодинамічна теорія фазових рівноваг, яка ґрунтується на дослідних даних дозволяє оптимізувати умови одержання різних речовин, у тому числі лікарських засобів.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Термодинаміка фазової рівноваги. Основні поняття та визначення. Правило фаз Гіббса. Вивід та аналіз рівняння, що ілюструє правило фаз Гіббса.
2. Фазові перетворення в однокомпонентних системах. Плавлення. Випаровування. Сублімація. Теплота фазових переходів. Рівняння Клаузіуса-Клайперона. Вивід та аналіз рівняння Клаузіуса-Клайперона.
3. Діаграми стану одно-, двокомпонентних систем. Побудова діаграм стану двокомпонентних систем та їх аналіз.
4. Поняття про фізико-хімічний аналіз. Термічний аналіз. Практичні аспекти застосування основ термодинаміки фазових рівноваг у фармацевції.
5. Розподіл речовини між двома розчинниками, які не змішуються. Закон розподілу Нернста, його вивід та математичний аналіз. Фізичний зміст коефіцієнту розподілу.
6. Вплив дисоціації та асоціації на розподіл речовини між двома взаємно нерозчинними рідинами. Рівняння Шилова-Лепінь. Лінійна форма рівняння Шилова-Лепінь. Розрахунок коефіцієнта розподілу та ступеня асоціації.
7. Екстракція. Суть процесу екстракції. Рівняння одно- та багатоступеневої екстракції. Способи підвищення ефективності та інтенсифікації процесу екстракції.

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Застосуйте правило фаз Гіббса для однокомпонентної системи на прикладі води.
2. Зобразіть діаграму стану двокомпонентної конденсованої системи з простою евтектикою і застосуйте до неї правило фаз Гіббса.

- Зобразіть діаграми плавкості бінарних систем, які складаються із компонентів, необмежено розчинних у рідкому стані та утворюючих хімічні сполуки в твердому стані.
- Як за допомогою діаграми стану довести фізичну або хімічну несумісність інгредієнтів у лікарському прописі.
- Чому в двокомпонентній системі число ступенів вільності не може бути більшим двох?
- Рівняння Шилова-Лепінь. Екстракція, її значення для фармації.

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

- Скільки компонентів, фаз та ступенів вільності є в системі при реакції термічного розкладу CaCO_3 .
- Яка кількість ступенів вільності в рівноважній системі, що застосовують в фармацевтичних процесах як розрихлювач: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{T}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{Г}) + \text{CO}_2(\text{Г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{Р})$, за умов, що на рівноважну систему впливають 2 зовнішні фактори?
- Йод, який використовують для медичних цілей, очищають сублімацією. При цьому проходить процес $\text{I}_{2(\text{T})} \leftrightarrow \text{I}_{2(\text{Г})}$. Вкажіть число фаз, число компонентів і число ступенів вільності утвореної рівноважної системи, якщо $n = 2$.

САМОСТІЙНА РОБОТА НА ЗАНЯТТІ

- Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- Виконання лабораторної роботи.
- Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
- Обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Інформаційна частина

Фазову рівновагу визначають за допомогою термічного аналізу. В основі методу термічного аналізу лежить залежність температури кристалізації (топлення) сумішей компонентів досліджуваної системи від її складу. Таку залежність подають у вигляді діаграм плавлення. Найпоширенішим способом побудови діаграм термічного аналізу є метод кривих охолодження. У цьому методі за вимірюваний параметр беруть температуру системи, а змінним параметром є час від початку охолодження суміші системи. Якщо при охолодженні в системі не відбувається ніяких змін, що супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, то при цьому її температура плавно міняється згідно з рівнянням:

$$\frac{\Delta t_{\text{сум}}}{\Delta \tau} = K (t_{\text{сум}} - t_{\text{сеп}}),$$

де $\frac{\Delta t_{\text{сум}}}{\Delta \tau}$ – середня швидкість охолодження системи; $t_{\text{сум}}$ – середня

температура системи за проміжок часу Δt ; K – коефіцієнт, що залежить від кількості речовини його тепловмісту, теплопровідності середовища та стінок посудини; $t_{сер}$ – середня температура середовища.

Чим більша різниця температур нагрітої системи та навколишнього середовища, тим більше криву охолодження можна вважати прямою лінією. В міру охолодження нагрітої речовини її температура наближається до температури навколишнього середовища, тому з часом швидкість охолодження зменшується, в результаті чого крива охолодження дещо згинається в сторону осі температур. Якщо при охолодженні в системі відбуваються зміни, що супроводжуються виділенням тепла, то на кривій охолодження утворюється злам, що відповідає зупинці або сповільненню охолодження речовини. Тут температура практично не змінюється, поки не закінчиться кристалізація. Після чого знову починається плавне охолодження.

Появі зламів на кривих охолодження суміші відповідає початок кристалізації одного з компонентів. У результаті цього концентрація другого компонента в рідкій фазі безперервно зростає, поки не буде одержана так звана евтектична суміш. Після цього починається кристалізація всіх компонентів суміші одночасно і утворюється вище названа евтектична суміш. Якщо взяти відразу суміш з евтектичною концентрацією компонентів, то вона має криву того ж типу, що й чиста речовина, тобто з однією різкою зупинкою температури на кривій охолодження.

Експериментальна частина

Прилади та реактиви: пробірки з сумішами, три термометри на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, електроплитка, нафталін, фенол, склянка з водою, секундомір.

Методичні вказівки

У сім пробірок насипають по 8 г суміші наступного складу:

Таблиця 3.1.

Склад зразків

№ п/п пробірки, компонент	1	2	3	4	5	6	7
	Кількість г компоненту в пробірці						
Нафталін	8	6	5	4	3	2	0
Фенол	0	2	3	4	5	6	8

Пробірки з сумішами, які готують періодично, закріплюють у штативі. У склянці місткістю 500 см^3 нагрівають воду і занурюють у неї по черзі пробірки, закріплені в штативі. Після того як суміш у пробірці розплавиться,

в розплав опускають термометр і закріплюють так, щоб ртутний резервуар знаходився всередині розплаву і не торкався стінок пробірки. Після чого пробірку з термометром виймають зі склянки і записують температуру розплаву через кожні 30 с до кімнатної. Те ж саме проробляють з іншими пробірками. Одержані дані записують в таблицю 3.2.

Таблиця 3.2.

Температура зразків

Час, с	Температура суміші в пробірці, °С						
	1	2	3	4	5	6	7
0							
30							
60							
...							

На основі одержаних даних будують на міліметровому папері криві охолодження, відкладаючи по осі абсцис час, а по осі ординат – температуру досліджуваного зразка. За зламами на кривих охолодження визначають температуру початку кристалізації сумішей різного складу, а також температуру кристалізації евтектики для сумішей різного складу. Результати записують в таблицю 3.3.

Таблиця 3.3.

Результати вимірювань

№ п/п суміші	Склад суміші, %		Температура початку кристалізації, °С	Температура затвердіння евтектики, °С
	Нафталін	Фенол		
1	100	0		-
2	75	25		
3	62,5	37,5		
4	50	50		
5	37,5	62,5		
6	25	75		
7	0	100		-

Оформлення протоколу: На основі експериментальних даних на міліметровому папері будують діаграму кристалізації системи нафталін-фенол, відкладаючи на осі ординат температуру кристалізації, а на осі абсцис – концентрацію одного з компонентів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. До якого типу діаграм плавлення відноситься система нафталін-фенол?

2. Чим зумовлена наявність перегинів на кривих охолодження, які виражають залежність температури від часу охолодження?
3. Які способи реєстрації температурних змін використовують для побудови діаграм плавлення? В чому переваги і недоліки цих методів?
4. Що представляє собою евтектична суміш? В якому стані перебувають компоненти бінарної системи в евтектичній суміші і яке це має практичне застосування?
5. Як з допомогою діаграми плавлення двокомпонентної системи визначити склад контрольної суміші?
6. Яку інформацію можна одержати, використовуючи правило важеля до діаграми двокомпонентної системи?
7. Чому дорівнює число ступенів вільності для бінарної системи в евтектичній точці?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

Діаграми стану летких бінарних сумішей

Актуальність: Фазовий склад і структуру сплаву в залежності від температури і концентрації в зручній графічній формі показують *діаграми стану*. Діаграми стану подвійних систем будують у координатах температура-хімічний склад сплаву. Вид діаграми визначається особливостями компонентів, які формують даний сплав і характером їх взаємодії. Діаграми надають інформацію про температури початку і закінчення перетворень сплавів, що, в свою чергу, дозволяє підібрати режим термічної обробки і визначити кінцеву структуру сплаву після охолодження.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Термічний аналіз і його сутність.
2. У чому виявляється і чим викликана різниця кривих охолодження сумішей та чистих речовин?
3. Аналіз кривих охолодження сумішей та чистих компонентів на підставі правила фаз.
4. Що можна визначити за діаграмою плавкості системи?

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. До якого типу діаграм плавлення відноситься система нафталін-фенол?
2. Чим зумовлена наявність перегинів на кривих охолодження, які виражають залежність температури від часу охолодження?
3. Які способи реєстрації температурних змін використовують для побудови діаграм плавлення? В чому переваги і недоліки цих методів?

4. Що представляє собою евтектична суміш? В якому стані перебувають компоненти бінарної системи в евтектичній суміші і яке це має практичне застосування?
5. Як з допомогою діаграми плавлення двокомпонентної системи визначити склад контрольної суміші?
6. Яку інформацію можна одержати, використовуючи правило важеля до діаграми двокомпонентної системи?
7. Чому дорівнює число ступенів вільності для бінарної системи в евтектичній точці?

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Знайти число фаз і число ступенів вільності в системі плюмбум-бісмут, якщо з розплаву Pb-Bi будуть випадати кристали бісмуту.
2. Драже "Гексавіт", що рекомендується для збереження гостроти зору, є сумішшю, яка містить такі речовини: ретинолу ацетат, тіаміну хлорид, рибофлавін, нікотинамід, піридоксину гідрохлорид і аскорбінову кислоту. Застосувавши правило фаз Гіббса, вкажіть, скільки компонентів, фаз і ступенів вільності має ця конденсована система.
3. Визначити коефіцієнт розподілу бензойної кислоти між водою та хлороформом, якщо на кількарразове титрування 5 см^3 початкового водного розчину пішло $9,07 \text{ см}^3$, $0,05 \text{ M}$ розчину. Після екстракції кислоти хлороформом водний шар знову тричі протитровано і на 10 см^3 його затрачено в середньому $1,27 \text{ см}^3$ цього ж титранта.
4. Побудувати діаграму плавлення для систем із 2-х компонентів А і В за такими даними:

Вміст компонента В (w %)		10	20	0	40	50	60	0	80	90	100
Температура топлення (t, °C)	8	46	44	42	40	37	34	3	34	36	39

САМОСТІЙНА РОБОТА НА ЗАНЯТТІ

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Виконання лабораторної роботи.
3. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
4. Обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Інформаційна частина

Для вивчення рівноваг в гетерогенних системах використовують метод фізи-ко-хімічного аналізу. Його суть полягає у спостереженні залежності будь-якої фізичної властивості системи від її складу з наступним графічним

зображенням цієї залежності - діаграми стану. Серед різних фізичних властивостей частіше використовують температуру плавлення сумішей. Побудовані за даними цих спостережень діаграми одержали назву діаграм плавкості.

В основі побудови, аналізу і інтерпретації діаграм стану лежать правило фаз Гіббса і два принципи Курнакова.

Згідно з правилом фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + n,$$

де C - число ступенів свободи, тобто кількість незалежних термодинамічних параметрів, які можна змінювати, не змінюючи при цьому кількість або вид фаз у системі;

K - число незалежних компонентів;

Φ - число фаз;

n - число незалежних термодинамічних параметрів (звичайно, P і T).

Двокомпонентні системи в конденсованому стані (коли немає газової фази або її можна не брати до уваги) звичайно розглядають при умові $P = const$. Тоді правило фаз для таких систем записується у вигляді:

$$C = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

Відповідно першому принципу Курнакова, відомому як принцип відповідності, будь-якій фазі або сукупності рівноважних фаз реальної гетерогенної системи на діаграмі стану відповідає свій геометричний образ (точка, лінія, частина площини тощо).

Другий принцип Курнакова (принцип неперервності) можна сформулювати так: при неперервній зміні якогось з термодинамічних параметрів, що визначають стан рівноваг у гетерогенній системі, властивості окремих фаз теж змінюються неперервно; в той час як властивості системи як цілого змінюються неперервно доти, поки в системі зберігається число і вид фаз; при зміні числа або виду фаз у зміні властивості системи як цілого спостерігається розрив неперервності (стрибок, злам тощо).

Серед різних фізичних властивостей, що досліджуються, найчастіше використовують температуру плавлення сумішей.

Побудовані за даними цих спостережень діаграми одержали назву діаграм плавкості.

Розглянемо умовну діаграму стану, що наведена на рис.4.1.

На рис.4.1 наведено один із можливих типів діаграм плавкості двокомпонентних систем. Така діаграма спостерігається в тому випадку,

коли дві речовини A і B необмежено розчинені одна в одній у розплаві, у твердому стані утворюють механічну суміш, а хімічних сполук не утворюють.

На діаграмі (рис.4.1) є чотири поля. У полі I присутня одна фаза - рідина (розплав). Це гомогенна область. У полі II присутні дві фази - розплав і кристали речовини A . У полі III також дві фази - рідина і кристали речовини B . У полі IV існують дві тверді фази - кристали речовин A і B . Поля II, III, IV - гетерогенні. Криві $T_A E$ та $E T_B$ зветься кривими ліквідусу і визначають температуру початку кристалізації сумішей різних складів при охолодженні. У точці E криві ліквідусу перехрещуються. В цій точці у стані рівноваги знаходяться три фази - кристали речовин A і B та розплав. Точка E зветься евтектичною точкою, а склад системи, що їй відповідає, евтектикою. Евтектична точка визначає мінімальну температуру, при якій у системі в процесі нагріву з'являється рідка фаза. Лінія FEG зветься лінією солідусу. Нижче лінії FEG система повністю знаходиться у твердому стані

За допомогою діаграм плавкості можна визначити склад фаз у гомогенній та гетерогенній областях, мольні відсотки фаз у гетерогенній області та слідкувати за фазовими перетвореннями сумішей різного складу в процесі їх нагріву або охолодження.

Для визначення складу системи треба провести перпендикуляр до осі складу. Наприклад, у точці a (рис.4.1) система є однофазною (розплав) і має склад, що відповідає вмісту: A - 80%, B - 20%. Для визначення складу фаз в гетерогенній області треба через фігуративну точку, що задається на діаграмі, провести горизонтальну пряму, яка зветься конодою. Точки перетинання цієї прямої з межами області (m і n) визначають склад фаз. Наприклад, у точці b , що визначає склад системи, розплав, якій відповідає точка m , складається із 60% компонента B і 40% компонента A . Друга фаза - тверда і складається із кристалів речовини B . Мольний відсоток фаз у гетерогенній області визначають за правилом важеля. Згідно з цим правилом фігуративна точка b поділяє пряму, яка проходить через неї, на відрізки, обернено пропорційні масам фаз (M_p - рідкої фази і M_T - твердої фази).

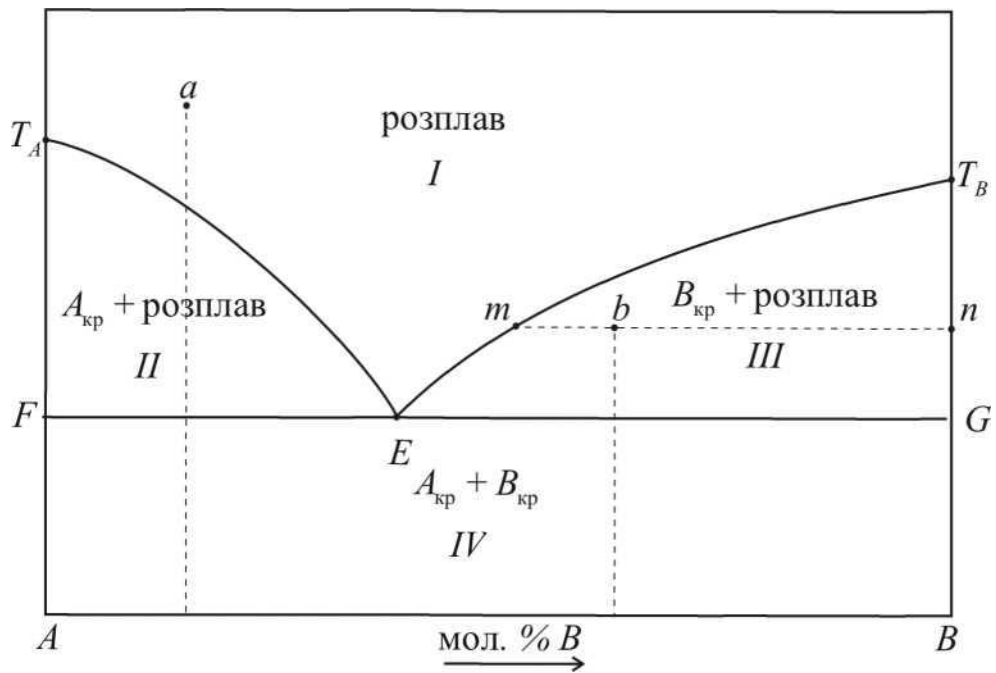


Рис. 4.1. Діаграма плавкості двокомпонентної системи з евтектикою

Для точки *b* це правило має вигляд (рис.4.1)

$$\frac{M_p}{M_T} = \frac{bn}{mb} = \frac{3}{1} \quad (4.3)$$

$$M_p + M_T = 100\% \quad (4.4)$$

Розв'язання системи рівнянь (4.3) і (4.4) дає співвідношення мас фаз: 75% - для розплаву і 25% - для твердої фази.

Діаграми стану дають можливість з'ясувати, які зміни будуть спостерігатися в системі у різних процесах, наприклад, при охолодженні.

Розглянемо процес охолодження із розплаву, що відповідає точці 1 на діаграмі стану системи з хімічною сполукою (рис.4.2).

В точці 1 згідно з правилом фаз Гіббса маємо двоваріантну систему $\Phi=1$ і $C=3-1=2$, тобто можна довільно змінювати і температуру, і склад розплаву (в певних межах), не змінюючи числа фаз.

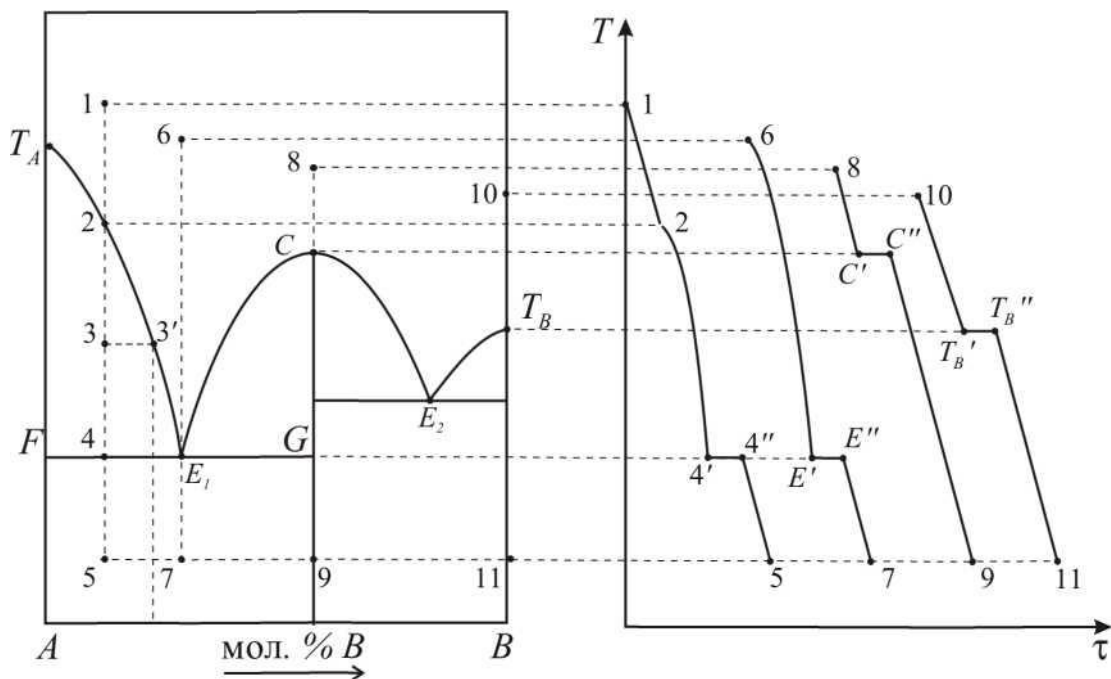


Рис. 4.2. Діаграма плавкості двокомпонентної системи з хімічною сполукою, що плавиться конгруентно (без розпаду).

Коли температура знизиться до точки 2 (точніше до температури трохи нижче точки 2), починають випадати кристали речовини *A*. При цьому $\Phi=2$ і $C=3-2=1$, тобто система стає одноваріантною. Це означає, що довільно можна змінювати лише один параметр, наприклад, температуру, а склад розплаву при кожній температурі підстроюється під неї і визначається точками кривої *TAE*. Так, для системи, позначеною точкою 3, склад розплаву визначається точкою 3'. Згідно з другим принципом Курнакова, у точці 2 маємо розрив неперервності, а саме злам характеру залежності, який проявляється як різка зміна нахилу на кривій охолодження (залежність температури від часу).

В точці 4 (після того, як з'явилися перші кристали речовини *B*) в рівновазі знаходяться три фази ($C=3-3=0$), тобто маємо безваріантну трифазну двокомпонентну систему. На кривій охолодження ця ситуація проявляється як температурна зупинка (відрізок 4'-4''). Поява у точці 4' і зникнення у точці 4'' фаз проявляється згідно з другим принципом Курнакова у зламах на кривій охолодження.

На підставі аналогічних міркувань побудовані і криві охолодження 6-7, 8-9, 10-11.

На практиці у методі фізико-хімічного аналізу застосовується зворотна процедура. Діаграми стану будуються на підставі кривих охолодження, одержаних експериментально.

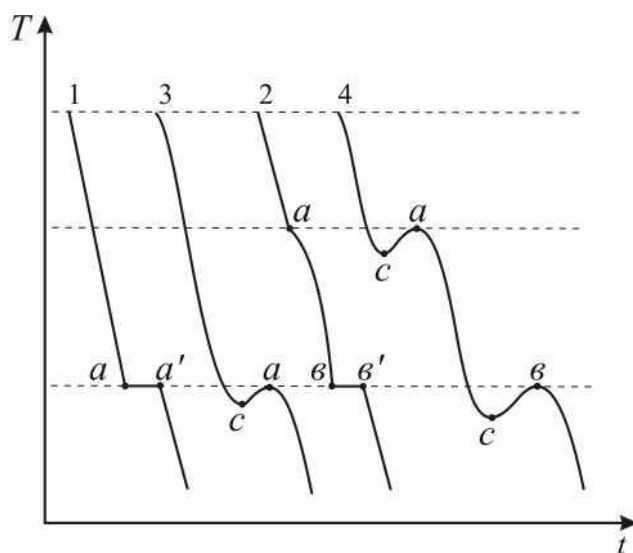


Рис. 4.3. Ідеальні та реальні криві охолодження

Криві охолодження на рис.4.2 і криві охолодження 1 і 2 на рис.4.3 мають ідеальний вигляд, який спостерігається при кристалізації сумішей, що складаються із простих речовин, наприклад, металів. Складні речовини і їх суміші, зокрема органічні, як правило, кристалізуються з переохолодженням, величина якого залежить від чистоти речовини і умов охолодження (точки *c* на рис.4.3). Це приводить до більш складної форми кривих охолодження (криві 3 і 4, рис.4.3). Температури кристалізації в цих випадках визначаються точками *a* і *b*.

При побудові діаграми плавкості за допомогою кривих охолодження евтектичну точку *E* знаходять на перехрещенні кривих ліквідусу. Практичне виконання роботи складається з двох частин.

4.1. Вивчення кристалізації сумішей органічних речовин

В цій частині роботи експериментально досліджують кристалізацію сумішей органічних речовин і за експериментальними даними будують криві охолодження, аналізують характер зміни температури в процесі охолодження і визначають, до якого типу вони відносяться (чиста речовина, евтектична суміш, неевтектична суміш).

Порядок виконання

1. За вказівкою викладача одержують один із варіантів набору пробірок із сумішами, що належать до таких систем: нафталін - паратолуїдин; нафталін - діфеніламін).

2. У водяну баню наливають попередньо підігріту до 50° С воду, щоб її рівень був на 1 - 1,5 см нижче керамічного кільця, і ставлять її на електроплиту.

Таблиця 4.1

Склад сумішей для отримання кривих охолодження

№ пробірок	Діапазон шкали термометра	Склад суміші, масовий %		
		Нафталін	Пара-толуїдин	Діфеніламін
1-3	35 - 65°	-	100	-
4-6	35 - 65°	-	-	100
7-9	25 - 70°	30	70	-
10-12	25 - 70°	40		60
13-15	30-	30		70
16-18	30-	20	80	-

3. Пробірки (рис.4.4) з сумішами розташовують в отворах керамічного кільця (рис 4.5), вмикають електроплиту і ведуть нагрів пробірок до повного розплавлення в них сумішей.

Пробірки з номерами 1-6 доводять до 65° С, пробірки з номерами 7-18 доводять до 70° С.

4. Після досягнення в суміші заданої температури її обережно виймають, попередньо вимкнувши електроплиту, і ставлять у підставку для охолодження бірки виймають, тримаючи за гумові кільця і уникаючи дотиків до металевих частин водяної бані (рис. 4.4, 4.5).

5. Весь час помішуючи суміш мішалкою, виміряють температуру суміші, записуючи її значення кожену хвилину. При цьому уважно стежать за станом суміші. Температуру появи першого кристалу позначають зірочкою. *З цього моменту перемішування припиняють.* Спостереження процесу кристалізації і реєстрацію температури ведуть, поки суміш повністю не закристалізується. Пробірки з сумішами залишають у підставках для охолодження

6. За даними експерименту будують криву охолодження, тобто залежність $T = f(t)$.

7. Аналізують одержані криві охолодження, відносять їх до певного типу і роблять висновок, в якій пробірці що було (чиста речовина, евтектична суміш, **не- евтектична суміш**).

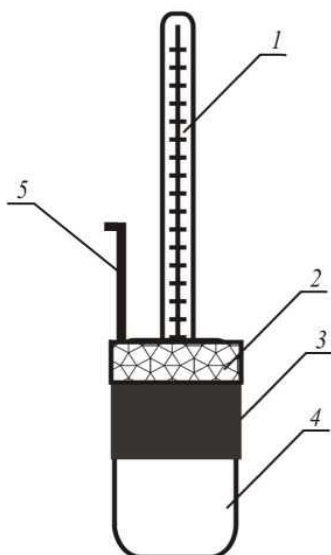


Рис. 4.4. Пробірка для одержання кривих охолодження 1 - термометр; 2 - коркова пробка; 3 - гумове термоізолююче кільце; 4 - пробірка; 5 мішалка

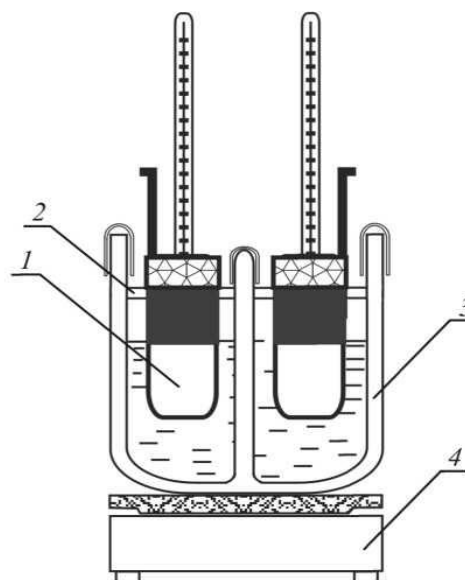


Рис. 4.5. Пристрій для плавлення сумішей органічних речовин 1 - пробірка з сумішшю (рис.4.4); 2 - керамічне кільце; 3 - металевий посуд водяної бані; 4 - електроплита

4.2. Побудова і аналіз діаграми плавкості

В цій частині роботи за експериментальними даними, що одержані професійними дослідниками, будується і аналізується діаграма плавкості двокомпонентної системи з евтектикою

Порядок виконання

1. За вказівкою викладача одержують варіант даних вивчення кристалізації сумішей неорганічних речовин.
2. За даними температур початку кристалізації сумішей різного складу будують діаграму плавкості двокомпонентної системи.
3. Аналізуючи побудовану діаграму плавкості, за вказівкою викладача виконують певні завдання у переліку, що надається, беручи для завдання конкретні цифри відсотків і температур з даних про початкові умови:
 - 1) позначити точками: I - розплав, що вміщує а мол. % речовини А при температурі T_i ; II — розплав, що вміщує а мол. % речовини А, що знаходиться у рівновазі з кристалами хімічної сполуки; III - систему, що складається з твердої речовини А в у рівновазі з розплавом, що вміщує б мол. % речовини А; IV - рівновагу фаз однакового складу; V - рівновагу трьох фаз.
 - 2) визначити склад хімічних сполук;
 - 3) визначити якісний і кількісний склад системи в точках евтектики;
 - 4) викреслити усі типи кривих охолодження, що можливі в даній системі;

вказати на діаграмі, яким складам ці криві відповідають;

5) в якому фізичному стані знаходяться системи, що вміщують в, г, д % речовини А при температурі T_1 ? Що буде відбуватися з цими системами, якщо їх охолоджувати до температури T_2 ?

б) визначити склад фаз і число термодинамічних ступенів свободи системи при евтектичній температурі і вмісту А, мол. %: а) 95; б) 5; при якій температурі почне твердіти розплав, який містить в мол. % речовини А? При якій температурі він затвердіє повністю? Який склад перших кристалів, що випали

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Визначити поняття фаза, компонент, число ступенів свободи.
2. Який вигляд має діаграма плавкості евтектичного типу? Вкажіть фазовий склад в усіх областях діаграми.
3. Написати правило фаз Гіббса. Як за його допомогою можна розрахувати число ступенів свободи в гомогенній, гетерогенній областях та в евтектичній точці?
4. Як визначити склад суміші в гомогенній області?
5. Як визначити склад фаз в гетерогенній області?
6. Сформулювати правило важеля. Як за його допомогою визначити частки фаз в гетерогенній області?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5

Діаграма стану трикомпонентної системи. Метод Гібса-Розенбома

Актуальність: Вивчення діаграм стану трикомпонентних сплавів дає можливість судити про фазовий стан і структурних складових сплавів і створювати сплави, задовольняють різноманітним вимогам, пред'являються технікою. Знання діаграм стану сплавів дозволяє вирішувати ряд практичних питань: визначати температури плавлення (кристалізації) сплавів, температурні режими гарячої обробки тиском, а також режими нагріву при термічній обробці для отримання сплавів з необхідною структурою, фізико-механічними, технологічними та експлуатаційними властивостями.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Термічний аналіз і його сутність.
2. У чому виявляється і чим викликана різниця кривих охолодження сумішей та чистих речовин?
3. Аналіз кривих охолодження сумішей та чистих компонентів на підставі правила фаз.
4. Що можна визначити за діаграмою плавкості системи?

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Який сплав називається евтектичним?
2. Як формулюється і записується правило важеля?
3. Як формулюється правило фаз?
4. Як виглядають діаграми стану систем:
 - з необмеженою розчинністю компонентів;
 - з цілковитою нерозчинністю компонентів;
 - з обмеженою розчинністю компонентів;
 - з хімічними сполуками;
 - з поліморфними компонентами.
5. Яке перетворення називається евтектичним? Як записується його реакція?
6. Яке перетворення називається перитектичним та як записується його реакція?
7. Яке перетворення називається евтектоїдним та як записується його реакція?
8. Яка лінія на діаграмі називається сольвус?
9. З яких фаз складається мікроструктура доевтектичного складу?
10. З яких фаз складається мікроструктура заевтектичного складу?
11. З яких фаз складається мікроструктура зевтектичного складу?
12. З яких фаз може складатися будь який сплав?

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Скільки компонентів, фаз та ступенів вільності є в системі при реакції термічного розкладу CaCO_3 .
2. Яка кількість ступенів вільності в рівноважній системі, що застосовують в фармацевтичних процесах як розрихлювач: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{T}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{Г}) + \text{CO}_2(\text{Г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{Р})$, за умов, що на рівноважну систему впливають 2 зовнішні фактори?
3. Йод, який використовують для медичних цілей, очищають сублімацією. При цьому проходить процес $\text{I}_{2(\text{Г})} \leftrightarrow \text{I}_{2(\text{Р})}$. Вкажіть число фаз, число компонентів і число ступенів вільності утвореної рівноважної системи, якщо $n = 2$.
4. Як зображується складу трикомпонентної системи за методом Гіббса і за методом Розебома.
5. Який вигляд має діаграма стану для простої трикомпонентної системи.

САМОСТІЙНА РОБОТА НА ЗАНЯТТІ

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Виконання лабораторної роботи.
3. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
4. Обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Методика роботи

Особливо часто серед трикомпонентних сумішей зустрічаються системи, в яких дві рідини мають обмежену взаємну розчинність, а третя рідина необмежено змішується з кожною із перших двох. Для таких систем з однією областю розшарування діаграма розчинності за сталих тиску і температури має вигляд, зображений на рис. 5.1.

Крива розшарування MLN (бінодальна крива) поділяє діаграму на дві частини - гетерогенну (заштриховану) і гомогенну. Кожна фігуративна точка, що знаходиться в гетерогенній області (області розшарування), відповідає системі, що складається з трьох рівноважних рідких фаз, кожна з яких вміщує три компоненти. Точка L відповідає системі, в якій склад обох рідких фаз є однаковим. Ця точка називається критичною точкою розчинності. Область діаграми, що лежить над кривою MLN, відповідає гомогенній системі, кожна фігуративна точка, що лежить в цій області, - однофазній трикомпонентній системі.

Порядок роботи

Взаємну розчинність трьох рідин визначають шляхом додавання до бінарних сумішей різного складу (з необмеженою розчинністю двох компонентів) третього компонента до помутніння розчину. Поява каламуті вказує на утворення другої рідкої фази.

Провести дві серії дослідів: додати до суміші А і С компонент В, а до суміші В і С - компонент А. У роботі використовуються А - ацетон, С - оцтова кислота, В - вода. Готувати бінарні суміші вищенаведеного складу в таких об'ємних співвідношеннях: 1:9;

2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

Загальний об'єм кожної бінарної суміші повинен становити 10 мл.

Приготовлені бінарні розчини титрувати третім компонентом до появи каламуті. Об'єми перерахувати в масові ($m_i V_i$, де ρ_i - густина відповідного компонента), або в мольні одиниці ($V M_i$), визначити загальну масу (або Σ моль) суміші в момент розшарування і масові (мольні) частки компонентів А, В і С у кожній рівноважній суміші.

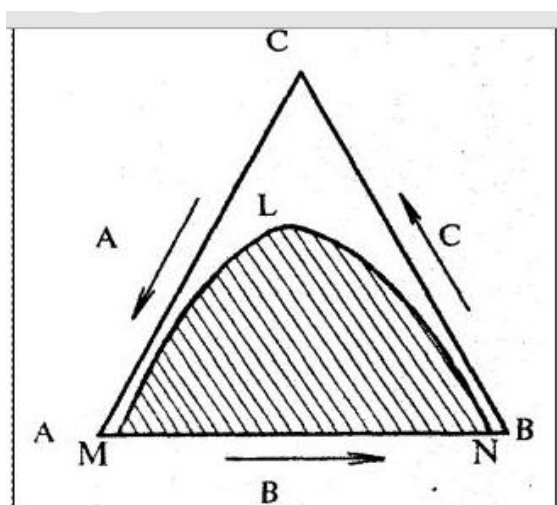


Рис. 5.1. Діаграма розчинності трьох рідин з однією областю розшарування

Результати дослідів занести у таблиці за формою:

Речовина	Молекулярна маса М	Густина ρ , г/см ³	Молярний об'єм $V = M/\rho$, см ³ /моль
H ₂ O			
CH ₃ COOH			
CH ₃ COCH ₃			

	Кількість компонента						Сума молів	Молярні частки		
	CH ₃ COOH		H ₂ O		CH ₃ COCH ₃			CH ₃ COOH	H ₂ O	CH ₃ COCH ₃

Згідно з експериментальними даними побудувати трикутну діаграму взаємної розчинності трьох рідин.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Особливості побудови трикомпонентних систем.
2. Метод зображення трикомпонентних систем. Зображення концентрацій (складів) у трикомпонентних сумішах.
3. Визначення напрямку зміни значень температури на діаграмі стану трикомпонентної системи.
4. Правило важеля та принцип центру ваги у трикутнику концентрацій. Правило з'єднувальної прямої.
5. Діаграма стану трикомпонентної системи з евтектикою без твердих розчинів та хімічних сполук. Елементи та побудова діаграми.
6. Процес кристалізації. Кількість і склад твердої речовини, яка виділилася з початку і до даної точки шляху

3.3. РОЗЧИНИ

Найпоширенішими системами у природі є розчини. Вони відіграють виключно важливу роль у життєдіяльності організмів. Як універсальний розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин, вода є тим середовищем, в якому відбуваються більшість хімічних реакцій, а також різноманітні фізіологічні та біохімічні процеси, зокрема транспортування поживних речовин в організмі. У кількісному відношенні вода є основною складовою частиною усіх рідин (секретів) організму. Основні біологічні системи – плазма крові, лімфа, сеча, спинномозкова рідина – містять у розчиненому стані різні неорганічні та органічні речовини. Наприклад, плазма крові складається з води (90–92 %) і сухої речовини (8-10 %). Неорганічні речовини представлені переважно катіонами Натрію, Калію, Кальцію, Магнію та аніонами Хлору, гідрогенкарбонат- і гідрогенфосфат-йонами. З органічних речовин там містяться білки (альбуміни, глобуліни, фібриноген), небілкові нітрогеновмісні сполуки (амінокислоти, поліпептиди), продукти розкладання білків і нуклеїнових кислот (сечовина, креатин, сечова кислота, креатинін), глюкоза, жири, ліпоїди та ін.

Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більше компонентів і продуктів їх взаємодії.

*Властивості розчинів, які не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються кількістю частинок (виражені концентрацією розчину), називають **колігативними**. Термін колігативні означає "зв'язані між собою". До них відносяться:*

- 1) зниження тиску пари розчинника над розчином;*
- 2) зниження температури замерзання розчину;*
- 3) підвищення температури кипіння розчину;*
- 4) осмотичний тиск розчину.*

Ці властивості розглядають разом, тому що вони обумовлені спільними причинами. Знання колігативних властивостей розбавлених розчинів дає можливість аналізувати такі явища як дифузія, осмос, перехід речовин через біологічні мембрани, йонообмін в організмі, гемоліз, мембранна рівновага.

Особливістю розбавлених розчинів нелетких речовин є те, що тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди нижчий від тиску насиченої пари над чистим розчинником, тому температура кипіння розчину підвищується, й температура кристалізації знижується.

Кількісно це явище підпорядковується *першому закону Рауля (1887 р.): тиск пари розчинника над розведеним розчином нелеткої речовини прямо пропорційний молярній концентрації розчинника в розчині:*

$$P = P_0 \cdot x_1.$$

Згідно закону Рауля відносно пониження тиску пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_b}{n_a + n_b},$$

де P_A^0 – тиск пари над чистим розчинником при даній температурі; P_A – парціальний тиск пари розчинника над розчином при тій же температурі; n_b – число молів розчиненої речовини; n_a – число молів розчинника.

Для дуже розбавлених розчинів n_b у знаменнику можна знехтувати:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_b}{n_a}.$$

При дисоціації молекул розчиненої речовини в приведені формули вводять ізотонічний коефіцієнт: $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{in_b}{n_a + in_b}$; $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{in_b}{n_a}$.

Відношення числа утворених частинок у розчині N_i до загального числа молекул розчиненого електроліту N_0 називають *ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа* і позначають i :

$$i = \frac{N_i}{N_0}.$$

Внаслідок дисоціації усі перелічені вище колігативні властивості розчинів електролітів теж у i разів більші, ніж для розчинів неелектроліту однакової молярної концентрації:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{ел}}}{\Delta p_{\text{неел}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. ел}}}{\Delta T_{\text{кип. неел}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам. ел}}}{\Delta T_{\text{зам. неел}}} = \frac{\pi_{\text{ел}}}{\pi_{\text{неел}}}.$$

Значення ізотонічного коефіцієнта залежить від ступеня йонізації електроліту α та числа йонів, на які дисоціює кожна молекула електроліту n . Вираз, що пов'язує ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа зі ступенем йонізації:

$$i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{N_0(\alpha n + 1 - \alpha)}{N_0} = 1 + \alpha n - \alpha = 1 + \alpha(n - 1).$$

Якщо ступінь дисоціації бінарних електролітів типу NaCl , KBr , LiOH тощо прийняти за одиницю, то одержимо значення ізотонічного коефіцієнта i , що дорівнює 2. Для електролітів, кожна молекула яких дисоціює на три йони (MgCl_2 , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ тощо), $i = 3$, а для солі $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $i = 5$. Це означає, що експериментальні значення $\Delta T_{\text{кип}}$ або $\Delta T_{\text{зам}}$ розчинів цих речовин у стільки ж разів більші, ніж обчислені теоретично за другим законом Рауля.

ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ. ЗНИЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАМЕРЗАННЯ І ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ КИПІННЯ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Якщо два розчини різної концентрації розділити напівпроникною перегородкою, яка пропускає молекули розчинника і не пропускає молекули чи йони розчиненої речовини, то пройде, тільки одне направлене переміщення молекул розчинника із розчину меншої концентрації у розчин більшої концентрації. Таке явище називається *осмосом*. Осмос протікає проти градієнту концентрації. Тиск, який треба прикласти до розчину, щоб зупинити осмос, називають *осмотичним тиском*.

Таким чином, надлишковий гідростатичний тиск, за якого встановлюється осмотична рівновага, називають *осмотичним тиском*. Величина осмотичного тиску визначається тим зовнішнім тиском, який треба прикласти до розчину, щоб осмос припинився.

Для обчислення осмотичного тиску голландський хімік Я. Вант-Гофф (1887 р.) запропонував застосувати газові закони: *осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, перебуваючи за тієї ж температури у газоподібному стані і займаючи об'єм, однаковий з об'ємом розчину*. Використовуючи об'єднане рівняння газового стану Менделєєва - Клапейрона

$$pV = \nu RT = \frac{mRT}{M}$$

і поняття про молярну концентрацію, Вант-Гофф вивів рівняння осмотичного тиску розчину π :

$$\pi = \frac{mRT}{MV} = C_1 RT,$$

де π – осмотичний тиск розчину, кПа; C_m – молярність розчину, моль/дм³; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)); T – абсолютна температура, К.

Наведене вище рівняння виражає *закон осмотичного тиску Вант-Гоффа*, який формулюють так: *осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його молярній концентрації та абсолютній температурі*.

Осмотичний тиск – це колігативна властивість розчину, тобто його величина залежить від загального числа частинок у розчині, інакше – *осмотичної концентрації (осмолярності)*:

$$\pi = C_{осм}RT.$$

Зрозуміло, що для розчинів неелектролітів $C_{осм} = C_M$, а для електролітів $C_{осм} > C_M$ на величину i : $C_{осм} = iC_M$.

Тому при обчисленні осмотичного тиску розведених розчинів електролітів враховують величину ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа i і осмотичний тиск визначають за рівнянням:

$$\pi = iC_M RT.$$

Фізико-хімічний метод дослідження, який ґрунтується на вимірюванні осмотичного тиску розчинів, називають *осмометрією*. Ним переважно користуються для обчислення молярної маси речовини. Вимірявши експериментально осмотичний тиск розчину π із відомою масою речовини m , що за певної температури T міститься в $1,0 \text{ дм}^3$ розчину, можна обчислити молярну масу розчиненої речовини B :

$$i_A = \frac{m}{\pi \cdot V} RT.$$

Біологічне значення осмосу і осмотичного тиску. Відомо, що всі біологічні рідини є водними розчинами багатьох мінеральних і органічних речовин. Вони мають певний осмотичний тиск, який підтримується на відносно сталому рівні. **Так, для плазми крові людини цей показник дорівнює 770-821 кПа (7,6-8,1 атм)** і його називають *ізоосмією*. Це досягається за рахунок вмісту певних йонів у кількостях і співвідношеннях, характерних для сироватки крові. На відміну від крові, осмотичний тиск сечі та поту коливається у ширших межах. Близько 60 % осмотичного тиску крові створюють наявні в ній йони Na^+ і Cl^- , а значно меншу його частину зумовлюють високомолекулярні сполуки (в основному білки). **Ту частину осмотичного тиску, яку створюють розчинні ВМС, називають онкотичним.** Він становить менше 0,5 % від осмотичного тиску плазми крові (3,04–4,05 кПа або 0,03–0,04 атм) і на 80 % визначається вмістом альбумінів.

Завдяки тому, що стінки клітин мають властивості мембран, розподіл води в тканинах залежить від осмотичного тиску. Зокрема, *стан осмотичної напруженості клітини, зумовлений підвищеним осмотичним тиском, називають тургором.* Він забезпечує пружність та еластичність тканин. У рослинах засушливих зон осмотичний тиск особливо високий, а у болотних рослинах – порівняно низький.

Вода проникатиме в клітину доти, поки різниця осмотичного тиску між клітиною та середовищем не дорівнюватиме нулю, або поки гідростатичний тиск у клітині не зрівняється з осмотичним тиском.

У процесі регуляції осмотичного тиску в організмі людини беруть участь

органи виділення, головним чином, нирки і потові залози. Завдяки їх фізіологічній дії вода, що надходить в організм, і продукти метаболізму виводяться із сечею та потом, не спричинюючи суттєвих змін осмотичного тиску.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ізотонічними або ізоосмотичними. Якщо осмотичний тиск одного розчину більший, ніж іншого, то перший розчин є гіпертонічним відносно до другого, а якщо менший – то гіпотонічним.

Ізотонічність – властивість розчинів мати осмотичний тиск, що дорівнює осмотичному тиску рідин організму (плазми крові, лімфи та ін.). Це одна з вимог, що ставляться до інфузійних розчинів, очних крапель та ін. У медичній практиці ізотонічними розчинами називають такі, осмотичний тиск яких дорівнює осмотичному тиску плазми крові, тобто 7,7-8,1 атм. **Такими є розчин натрій хлориду з масовою часткою 0,85-0,9 %; глюкози – 4,5-5,0%.**

Важливо, що зміна осмотичного тиску рідини, яка оточує клітину, призводить до порушення в ній водного обміну. У гіпотонічних розчинах спостерігається явище *лізису (розпад, розчинення)*, тобто клітини набрякають і руйнуються за рахунок розриву клітинної оболонки. Наприклад, якщо еритроцити вмістити в розчин з меншим осмотичним тиском, ніж в еритроциті, то вода проникає всередину еритроциту і останній набрякає, збільшується в об'ємі і руйнується. **Явище руйнування оболонки еритроцитів при введенні в плазму крові гіпотонічних розчинів, що супроводжується виходом гемоглобіну в плазму, називають гемолізом.** Внаслідок цього процесу (рис. 3.1) кров набуває вигляду червоного лаку ("лакова" кров).

Якщо еритроцити вмістити в розчин з більшим осмотичним тиском, ніж всередині еритроцитів, то вони втрачають воду, різко зменшуються в об'ємі і зморщуються. **Явище зморщування еритроцитів при введенні в плазму крові гіпертонічних розчинів називають плазмолізом** (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Гемоліз і плазмоліз еритроцитів

Інколи в медичній практиці виникає потреба у внутрішньовенному

введенні гіпертонічних розчинів. Щоб не порушити осмотичну рівновагу крові, ін'єкцію гіпертонічних розчинів, наприклад, глюкози (з масовою часткою 20 %, 40 %), проводять дуже повільно, найчастіше крапельним шляхом.

Гіпертонічні розчини, наприклад розчин натрій хлориду (5-10 %) застосовують у хірургії зовнішньо для очищення гнійних ран. При накладанні марлевих пов'язок, змочених цим розчином, рідина з рани рухається в напрямку розчину з більшим осмотичним тиском, і це сприяє очищенню рани від гною, мікроорганізмів тощо.

Кріометрія та ебуліометрія. Із закону Рауля випливають *два наслідки, пов'язані з підвищенням температури кипіння і зниженням температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником, їх можна проілюструвати на основі графіка залежності тиску насиченої пари розчинника від температури* (рис. 3.2).

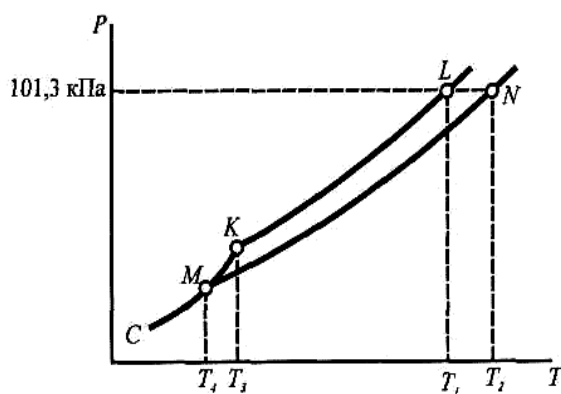


Рис. 3.2. Залежність тиску водяної пари від температури

Як видно з рис. 3.2. з підвищенням температури тиск пари зростає як над розчинником (лінія *KL*), так і над розчином (лінія *MN*). Зміну тиску пари розчинника над твердою фазою (льодом) показує лінія *CK*.

Температура кипіння рідини – це температура, за якої тиск насиченої пари розчинника над рідиною досягне атмосферного тиску. Для того щоб тиск пари над розчином дорівнював атмосферному (101,325 кПа), розчин треба нагріти до вищої температури (T_2), ніж розчинник (T_1). За різницею температур кипіння розчину і розчинника знаходимо підвищення температури кипіння розчину $\Delta T_{\text{кип}}$:

$$T_{\text{кип}} = T_2 - T_1 \text{ або } \Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{роз-ну}} - T_{\text{роз-ка}} .$$

Температура замерзання рідини – це температура, за якої тиск насиченої пари над рідиною (розчинником або розчином) дорівнює тиску пари розчинника над твердою фазою. Точки *K* і *M* на перетині кривих *KL* і *MN* лінією *CK* відповідають температурі замерзання розчинника (T_3) і розчину (T_4). Із графіка видно, що розчин замерзає при нижчій температурі порівняно з

чистим розчинником. За різницею температур замерзання (початку кристалізації) розчинника і розчину знаходимо зниження температури замерзання (депресію температури замерзання) розчину $\Delta T_{\text{зам}}$:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_3 - T_4 \text{ або } \Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{роз-ка}} - T_{\text{роз-ну}}.$$

Метод дослідження, що ґрунтується на вимірюванні підвищення температури кипіння розчинів, називають ебуліометрією, а зниження температури замерзання – кріометрією.

Розглянемо, від чого залежить величина $\Delta T_{\text{кип}}$ чи $\Delta T_{\text{зам}}$ розчину. Згідно з **другим законом Рауля**, *підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційні моляльній концентрації розчиненої речовини:*

$$\Delta T_{\text{еб}} = k_{\text{еб}} \tilde{N}_m;$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = k_{\text{кр}} \tilde{N}_m.$$

Коефіцієнти пропорційності $k_{\text{еб}}$ і $k_{\text{кр}}$ називають відповідно ебуліометричною і кріометричною сталими. Вони залежать лише від природи розчинника і не залежать від природи розчиненої речовини.

Фізичний зміст констант $k_{\text{еб}}$ і $k_{\text{кр}}$ впливає з другого закону Рауля: $\Delta T_{\text{кип}} = k_{\text{еб}} C_m$, якщо $C_m = 1$ моль/кг; $\Delta T_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} C_m$, якщо $C_m = 1$ моль/кг.

Отже, *ебуліометрична стала* – це підвищення температури кипіння одномоляльного розчину будь-якого нелеткого неелектроліту, а *кріометрична стала* – це зниження температури замерзання одномоляльного розчину будь-якого нелеткого неелектроліту.

Обчислення в методах кріометрії та ебуліометрії. За підвищенням температури кипіння або зниженням температури замерзання розчину можна обчислити: а) молекулярну масу розчиненої нелеткої речовини; б) ізотонічний коефіцієнт і ступінь йонізації розчиненого електроліту; в) осмотичний тиск розчину.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Обчислити тиск пари 10 %-го розчину сечовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 50 °С. Тиск пари води при 50 °С дорівнює 12320 Па.

Розв'язання. За умови задачі в 100 г розчину сечовини міститься 10 г сечовини і 90 г води. Обчислюємо кількість молів сечовини (n_b) і води (n_a):

$$n_b = \frac{10}{60} = 0,167 \text{ моль}, \quad n_a = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}.$$

Із формули $\frac{P_A - P_A^0}{P_A^0} = \frac{n_b}{n_a + n_b}$ визначаємо тиск пари розчину сечовини:

$$D_A = D_A^0 - \frac{D_A^0 n_b}{n_a + n_b} = 12320 - \frac{12320 \cdot 0,167}{5,167} = 11922 \text{ Å}.$$

Відповідь: 11922 Па.

Задача 2. Яка температура замерзання розчину цукру, виготовленого розчиненням 50 г цукру в 200 г води?

Розв'язання. Обчислюємо зниження температури замерзання розчину за формулою:

$$\Delta T_{\text{заі}} = k_{\text{ед}} \tilde{N}_m = k_{\text{ед}} \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{M_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot m_{H_2O}},$$

де $m_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ – молекулярна маса сахарози, дорівнює 342 г/моль.

$$\Delta T_{\text{заі}} = 1,86 \frac{50}{342 \cdot 0,2} = 1,36 \text{ } ^\circ\text{N}.$$

Тоді, $T_{\text{зам. р-ну}} = T_{\text{зам. роз-ка}} - \Delta T_{\text{зам}} = 0 - 1,36 = -1,36 \text{ } ^\circ\text{C}.$

Відповідь: $-1,36 \text{ } ^\circ\text{C}.$

Задача 3. Розчин, що містить 1,7 г цинк хлориду в 250 г води, замерзає при $-0,23 \text{ } ^\circ\text{C}.$ Визначити уявний ступінь дисоціації цинк хлориду в цьому розчині.

Розв'язання. Обчислюємо молярність розчину цинк хлориду:

$$\tilde{N}_m = \frac{1,7}{136 \cdot 0,25} = 0,05 \text{ моль / л}.$$

Із формули $\Delta \dot{T}_{\text{заі}} = i k_{\text{ед}} \tilde{N}_m$ обчислюємо ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{\Delta \dot{T}_{\text{заі}}}{k_{\text{ед}} \tilde{N}_m} = \frac{0 - (-0,23)}{1,86 \cdot 0,05} = 2,473.$$

Використовуючи формулу $i = 1 + \alpha(n-1)$, обчислюємо уявний ступінь дисоціації цинк хлориду ($n=3$):

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,473-1}{3-1} = \frac{1,473}{2} = 0,7365 \text{ або } 73,65 \text{ } \%. .$$

Відповідь: 73,65 %.

Задача 4. Обчислити осмотичний тиск 2 %-вого розчину глюкози при $0 \text{ } ^\circ\text{C}.$ Густина розчину прийняти рівною одиниці.

Розв'язання. Згідно умови задачі в 100 кг 2 %-вого розчину міститься 2 кг глюкози. Густина даного розчину $1 \text{ г/см}^3.$ Отже, в 1000 дм^3 або в 1 м^3 міститься 20 кг глюкози, що складає $\frac{20}{180}$ моль / $\text{л}^3.$

Осмотичний тиск обчислюємо за формулою $\pi = C_1 RT.$

$$\pi = \frac{20}{180} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273 = 2,52 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Відповідь: $2,52 \cdot 10^5 \text{ Па}.$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 6

Визначення молекулярної маси неелектроліту методом кріоскопії

Актуальність: Кріоскопічний метод застосовується до сильно розбавлених розчинів неізоморфних систем. При замерзанні такого розчину спочатку випадають кристали чистого розчинника, розчин стає більш концентрованим, а температура кристалізації більш низькою. Отже при вимірюванні температури замерзання такого розчину слід визначати температуру початку кристалізації. Іноді рідина може переохолодитись і фактично кристалізація почнеться при більш низькій температурі, що призведе до помилки. Тому, для більш точного визначення температури початку кристалізації, не можна допускати сильного переохолодження розчину.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Що називають кріоскопією?
2. Де застосовують кріоскопічний метод?
3. Як читається закон Рауля? Привести математичний вираз закону.
4. Пояснити діаграму залежності тиску насиченої пари над розчинником і над розчином від температури?
5. Пояснити закон Рауля щодо температури замерзання розчину?
6. Пояснити закон Рауля щодо температури кипіння розчину?
7. Написати формулу для обчислення молярної маси речовини за зниженням температури замерзання розчину?

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. В чому полягає фізичний зміст ебуліоскопічної і кріоскопічної сталої?
2. Які існують методи визначення молекулярних мас неелектролітів?
3. Як обирають розчинник для кріоскопічного метода визначення молекулярних мас?
4. Яка будова термометра Бекмана?

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Чи будуть 0,1 М розчини глюкози, сахарози, натрій хлориду, калій сульфата кристалізуватися при однаковій температурі?
2. Кріоскопічні стали азобензолу, нафталіну, бензолу та камфори складають 8,35; 6,899; 5,07 та 40,0 відповідно. Якому з цих розчинників слід віддати перевагу для найбільш точного визначення молекулярної маси розчиненої речовини та чому?
3. Чи залежить кріоскопічна стала від природи розчиненої речовини?

Інформаційна частина

Ідеальні розчини підлягають закону Рауля, згідно з яким тиск насиченої

пари розчинника над розчином (P_1) дорівнює тиску пари над чистим розчинником (P_{01}), помноженому на його мольну частку в розчині N_1 :

$$P_1 = P_{01} N_1 \quad (6.1).$$

Для двокомпонентного розчину, який містить нелетку речовину, рівняння (6.1) може бути записано у вигляді:

$$\frac{\Delta P_1}{P_1} = N_2$$

де N_2 - мольна частка розчиненої речовини.

Наслідком закону Рауля є зниження температури замерзання розчинів порівняно з чистим розчинником.

Співвідношення між тиском пари і температурою для розчинника (крива OA) і розчинів різної концентрації (криві BC і DE) показані на рис.6.1.

Чим вище концентрація розчиненої речовини, тим нижче тиск пари над розчином при кожній температурі, тим нижче розташована відповідна крива.

Крива OF відповідає залежності тиску насиченої пари від температури над твердою фазою. Точка замерзання рідини характеризується рівноважним співіснуванням рідкої та кристалічної фаз. Отже, в цей момент повинні бути рівними тиск насиченої пари над рідкою та кристалічною фазами. Точка замерзання розчинника лежить на перетинанні кривих OA і OF , а відповідна температура є температурою замерзання.

При замерзанні розбавленого розчину з нього викристалізовується чистий розчинник. Згідно з цим точка замерзання розчину повинна характеризуватись рівністю тиску пари над розчином і над кристалічним розчинником. Рівновага може бути досягнута лише при температурі, нижчою за температуру замерзання чистого розчинника, а саме в точці перетинання кривої BC з кривою OF (температура $T_{1\text{зам}}$). Чим вище концентрація розчиненої речовини (крива $/Ж$), тим нижче температура замерзання розчину (температура $T_{2\text{зам}}$).

Явище, пов'язане із зниженням температури замерзання розчинника при додаванні до нього розчиненої речовини, та заснований на цьому метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини носить назву кріоскопія.

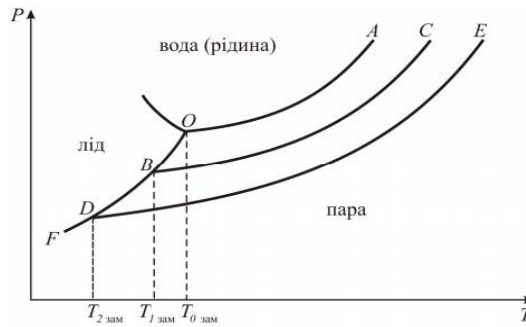


Рис.6.1. Зниження температури замерзання розчинів нелетких речовин на прикладі води

Зниження температури замерзання пропорційне концентрації розчиненої речовини, яка виражається в молях на 1000 г розчинника (моляльність, m):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot m; \quad (6.3)$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot \frac{G_p \cdot 1000}{g_{\text{рр}} \cdot M}, \quad (6.4)$$

де $g_{\text{рр}}$ - маса розчиненої речовини, г;

G_p - маса розчинника, г;

M - молекулярна маса розчиненої речовини, г/моль;

$K_{\text{кр.}}$ - криоскопічна стала, характерна для даного розчинника і не залежна від природи розчиненої речовини, г·град/моль.

Криоскопічна стала показує зниження температури замерзання одномоляль- ного розчину, якщо при цій концентрації розчин має властивості ідеального.

В тому випадку, коли при розчиненні змінюється кількість часток розчиненої речовини (відбувається явище асоціації або дисоціації), в рівняння (6.3) вводиться ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{кр.}} \cdot m$$

На рівнянні (6.4) засновано криоскопічний метод визначення молекулярної ваги розчиненої речовини, який експериментально зводиться до вимірювання $\Delta T_{\text{зам.}}$. Оскільки це рівняння виконується тільки для розбавлених розчинів, то очікувана величина $\Delta T_{\text{зам.}}$ повинна бути малою. Тому температури замерзання треба вимірювати з великою точністю.

Достатня точність вимірювання забезпечується застосуванням термометра Бекмана (рис.6.2), шкала 2 якого (5 градусів) розбита на соті частки градуса. Він відрізняється від звичайного термометра тим, що його капіляр 3 у верхній своїй частині з'єднується з додатковим резервуаром для

ртуті 4. Це дозволяє змінювати кількість ртуті у нижньому (робочому) резервуарі 1 термометра, що дає змогу використовувати термометр в широкому діапазоні температур.

Порядок виконання роботи

Налагодження термометра Бекмана

Перед роботою термометр треба настроїти так, щоб при температурах досліду рівень ртуті у капілярі знаходився в межах шкали термометра.

При криоскопічних вимірах найвищою температурою є температура замерзання розчинника. Тому кількість ртуті в нижньому резервуарі повинна бути такою, щоб при цій температурі рівень ртуті у капілярі був у верхній частині шкали (в межах 3-5°). При роботі з бензолними розчинами положення меніску ртуті в цій зоні повинно відповідати +5,5° С (температура кристалізації бензолу).

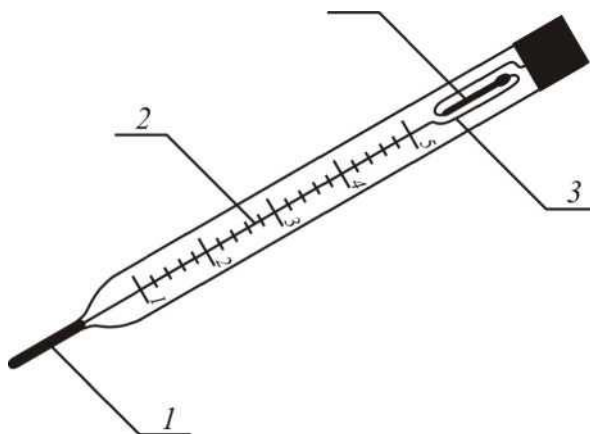


Рис. 6.2. Термометр Бекмана:

1 - робочий резервуар; 2 - шкала; 3 - капіляр; 4 - додатковий резервуар

Для налагодження термометр ставлять у водяну баню з температурою замерзання розчинника, яку готують із водопровідної води, додаючи грудки льоду. Температура бані контролюється звичайним термометром. Якщо при цьому рівень ртуті термометра Бекмана буде поза межами 3 - 5°, то термометр вимагає додаткової настройки. Для цього необхідно привести до зіткнення ртуть верхнього та нижнього резервуарів. Це можливо зробити, підігріваючи резервуар 1 рукою (або, у випадку необхідності, теплою водою) до тих пір, доки весь капіляр 3 не буде заповнений ртуттю і вона не вийде у вигляді краплі у розширення верхнього резервуару. Тоді термометр швидко перевертають, щоб ртуть верхнього резервуара з'єдналася з краплею, що виступила з капіляра.

При обережному приведенні термометра в нормальне положення ртуть

утримується силами поверхневого натягу. В такому стані термометр опускають на 7-10 хв у заздалегідь приготовану другу водяну баню, температура якої на $2-2,5^{\circ}\text{C}$ вище температури замерзання розчинника (для бензолу $+7,5-8^{\circ}\text{C}$). Через 7-10 хв ртуть обривають, для чого, вийнявши термометр з охолоджувальної суміші, різко, але не сильно ударяють його верхньою частиною по великому пальцю руки. При цьому ртуть в капілярі 3 відривається від ртуті в резервуарі 4. Помістивши термометр в охолоджувальну суміш з температурою замерзання розчинника, перевіряють правильність його налагодження. Термометр вважається готовим до роботи, якщо ртуть у капілярі встановиться в межах $3-5^{\circ}$ за шкалою. В протилежному разі операцію налагодження термометра слід повторити.

Можливий інший метод налагодження термометра Бекмана з використанням тільки однієї водяної бані з температурою замерзання розчинника. Якщо при цій температурі ртуть встановлюється вище 5° , значить в капілярі є надлишок ртуті. Щоб його усунути, треба трошки підігріти рукою нижній резервуар термометра і легким струсом, як описано вище, відірвати надлишкову краплю ртуті, що утримується силами поверхневого натягу у верхній частині капіляру.

Якщо при температурі замерзання розчинника ртуті у капілярі зовсім немає на шкалі або рівень нижче 3° , значить у нижньому резервуарі мало ртуті. Тоді запас ртуті з верхнього резервуару треба перевести до нижнього. Для цього перевертають термометр верхнім резервуаром до низу, щоб ртуть побігла по капіляру і з'єдналася із запасом ртуті верхнього резервуару. Через декілька секунд після з'єднання ртуті обох резервуарів повертають термометр у нормальне положення і ставлять термометр у водяну баню, де витримують кілька хвилин. Після цього різким ударом по пальцю обривають краплю ртуті, що зависла у верхній частині капіляра термометра. Перевіряють положення рівня ртуті в капілярі при температурі замерзання розчинника. Іноді ці операції необхідно повторити декілька разів, перш ніж вдається досягнути бажаного результату.

З налагодженим термометром Бекмана слід поводитися особливо обережно. Його не можна класти на стіл або залишати навіть на короткий час при кімнатній температурі. У неробочий час термометр повинен перебувати у вертикальному положенні або в холодній бані, або в сухій повітряній оболонці кріоскопа.

Експериментальне визначення температур замерзання

Для кріоскопічних вимірів використовується прилад кріоскоп, схема якого зображена на рис. 6.3.

Розчинник заливають у внутрішню пробірку 2 таким чином, щоб нижній

резервуар термометра з ртуттю був занурений у рідину на 3-5 см. Термометр 1 не повинен торкатися дна і стінок пробірки. Для більш рівномірного охолодження робочої пробірки 2 її вставляють у допоміжну широку зовнішню пробірку 3, що знаходиться у в мікрохолодильнику 4. Безперервно перемішуючи розчинник мішалкою 5 (рух вгору-вниз), спостерігають за зниженням рівня ртуті у капілярі термометра Бекмана. Звичайно перед замерзанням рідини у пробірці 2 спостерігається деяке переохолодження порівняно з істинною температурою замерзання, після чого починається кристалізація. Внаслідок виділення при цьому теплоти кристалізації температура підвищується до істинної температури замерзання. Реєструють цю температуру, потім з пробірки 3 виймають пробірку 2 кою, щоб розплавити кристали розчинника. Треба робити це обережно, щоб не зіпсувати налагодження термометру. Після цього пробірку знову поміщають в мік-рохолодильник для повторного визначення температури замерзання. Дослід повторюють, доки два визначення будуть відрізнятися не більше, ніж на $0,01^{\circ}$.

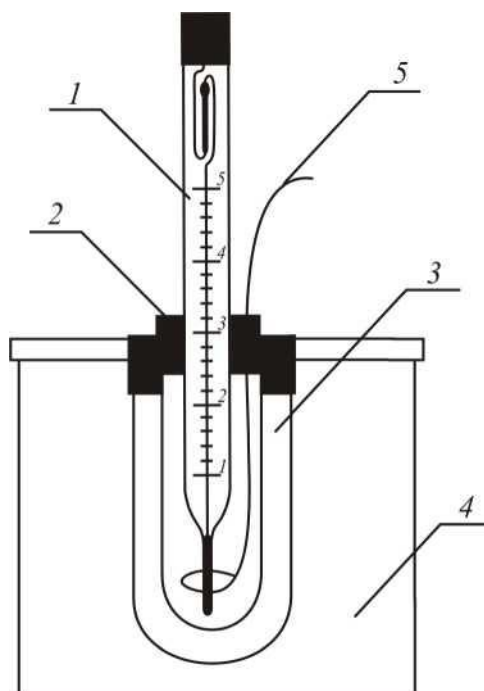


Рис.6.3. Схема кріоскопа для визначення температур замерзання рідини 1 - термометр Бекмана; 2 - внутрішня пробірка; 3 - зовнішня широка пробірка; 4 - мікрохолодильник; 5 - мішалка

Після визначення температури замерзання розчинника одержують контрольний розчин органічної речовини у даному розчиннику і проводять вимірювання його температури замерзання, повторюючи дослід до

одержання однакових результатів. При заміні розчинів термометр Бекмана слід тримати у склянці з льодом або в мікрохолодильнику вертикально. Занурювати термометр Бекмана слід тільки в охолоджений розчинник або розчин.

Температурою кристалізації розчинника з розчину даної концентрації слід вважати найвищу температуру, яка буде досягнута після переохолодження, при якій починається випадіння кристалів розчинника. Це пов'язано з тим, що по мірі виділення з розчину кристалів розчинника концентрація розчиненої речовини у розчині підвищується, внаслідок чого температура замерзання розчину буде знижуватися.

В ряді випадків переохолодження не буває. В цьому випадку реєструють температуру, яка достатньо довго (1-2 хв) залишається постійною. Вийнявши пробірку з кріоскопу, переконуються у наявності кристалів.

Одержані результати записують у таблицю 6.1.

Таблиця 6.1

Експериментальні дані

Маса розчиненої речовини m , г				
Маса розчинника O , г.				
Показання термометра Бекмана	Температура замерзання			
	1	2	3	Середня
$\Delta T_{\text{зам.}} - \text{розчинника}$				
$\Delta T_{\text{зам.}} \cdot \text{розчину}$				
$\Delta T_{\text{зам.}}$				

По зниженню температури замерзання розчину обчислюють, використовуючи формулу (6.4), молекулярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічну сталу бензолу приймають рівною 5,12 г град/моль.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Сформулювати закон Рауля та його наслідки. Дати графічну інтерпретацію наслідків закону Рауля.
2. Як зниження температури замерзання розчину залежить від концентрації розчиненої речовини? В чому полягає фізичний смисл кріоскопічної сталості?
3. В чому суть кріоскопічного методу визначення молекулярної маси розчиненої речовини?
4. Описати принцип дії приладу, який використовується в даному методі.
5. Чим обумовлена необхідність застосування термометра Бекмана в

кріоскопічному експерименті?

6. В чому особливість термометра Бекмана? Як здійснюється налагодження термометра Бекмана перед початком вимірювань?

6. Як за допомогою термометра Бекмана визначити зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником?

7. Як розрахувати молекулярну вагу розчиненої речовини за експериментальними даними?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 7

Колігативні властивості розчинів. Визначення ізотонічного коефіцієнту та ступеня дисоціації електроліту кріоскопії

Актуальність: Усі фізіологічні рідини в організмі людини, тварин, рослин є розчинами. Майже всі лікарські засоби чинять лікувальну дію на організм у розчиненому стані. Синтез і виробництво основної маси ліків здійснюється у розчинах. Розчини використовуються майже у всіх технологічних процесах.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Розчини. Теорії розчинів. Загальна характеристика розчинів. Способи вираження концентрації розчинів.
2. Пониження тиску насиченої пари розчинника для ідеальних розчинів. Закон Рауля. Різні форми закону Рауля. Графічне представлення закону Рауля.
3. Колігативні властивості. Підвищення температури кипіння розчинів. Ебуліоскопія. Зниження температури замерзання розчинів. Кріоскопія. Осмос. Осмотичний тиск. Осмометрія.
4. Реальні розчини. Причини їх відхилення від закону Рауля.
5. Застосування ебуліоскопії, кріоскопії та осмометрії у фармації.
6. Залежність між складом рідкого розчину та рівноважної з ним пари. Ізотерми та ізобари Коновалова. Закони Коновалова.
7. Практичне значення законів Коновалова. Дистиляція сумішей. Фракційна перегонка, пояснення цього процесу за допомогою кривих Коновалова.
8. Взаємна розчинність рідин. Обмежена взаємна розчинність рідин. Верхня та нижня критичні температури розчинності. Типи діаграм, застосування до них правила важеля.
9. Взаємно нерозчинні рідини. Перегонка з водяною парою. Принцип одержання рідких лікарських форм (ароматних вод).

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Наведіть основні колігативні властивості розчинів неелектролітів і поясніть їх фізичний зміст.
2. В чому полягає фізичний зміст ебуліоскопічної і кріоскопічної сталої?
3. Чи буде відрізнятися тиск 0,1 %-вого розчину глюкози від 0,1 %-вого розчину білка?
4. Які лікарські розчини називають ізо-, гіпо-, гіпертонічними? Поясніть явища гемолізу і плазмолізу.
5. Депресія крові в нормі 0,56–0,58. Якщо депресія в паталогічних випадках становить 0,8–1,0, то це вказує на осмотичну гіпертонію чи гіпотонію крові?

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Яка депресія температури замерзання людської крові, в момент появи кристаликів льоду в ній зафіксована температура – 0,56 °С?
2. Температура кипіння ацетону 56,1 °С, а його ебуліоскопічна константа дорівнює 1,73. Обчислити температуру кипіння 8 %-вого розчину гліцерину $C_3H_8O_3$ в ацетоні. Яка молярна концентрація розчину?
3. Водно-спиртовий розчин, який містить 15 % спирту (густина 0,97 г/см³), кристалізується при –10,26 °С. Знайти молекулярну масу спирту.
4. Тиск насиченої пари води при 100 °С складає $1,013 \cdot 10^5$ Па. Обчислити тиск насиченої пари водного розчину сечовини при тій же температурі, якщо масова частка сечовини у розчині складає 10 %.

Інформаційна частина

Якщо при розчиненні речовина розпадається на йони, то число частинок у розчині збільшується. Тому величина пониження температури замерзання в розчині електроліту більша, ніж у розчині неелектроліту з тією ж молярною концентрацією. За величиною пониження температури замерзання можна судити про ступінь дисоціації розчиненого слабкого електроліту, якщо ця величина не надто мала (не менше 0,1).

Якщо α – ступінь йонізації електроліту, тобто частка речовини, що розпалася на йони у водному розчині, а n – число йонів, що утворилося із однієї молекули, то із N_0 молекул розчиненої речовини утворюється $N_0\alpha n$ йонів і залишається в недисоційованому стані $N_0(1 - \alpha)$ молекул. Загальне число всіх частинок у розчині рівне:

$$N_0(1 - \alpha) + N_0\alpha n = N_0[1 + \alpha(n - 1)] = N_0i, \quad (7.1)$$

де $i = 1 + \alpha(n - 1)$ – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, який показує, у скільки разів збільшиться число частинок в розчині, внаслідок дисоціації. У відповідності з цим, спостережуваний ефект пониження температури замерзання ($\Delta T_{\text{зам}}$) повинен збільшитись в i раз, порівняно з теоретичним, тобто:

$$\Delta T_{\text{зам}} = ik_{\text{кр}}C_{\text{м}}. \quad (7.2)$$

Вимірюючи $\Delta T_{\text{зам}}$, і знаючи молярну концентрацію розчиненої речовини $C_{\text{м}}$, можна обчислити коефіцієнт Вант-Гоффа i , а відповідно ступінь йонізації α :

$$i = \Delta T_{\text{зам}} / (k_{\text{кр}}C_{\text{м}}). \quad (7.3)$$

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1). \quad (7.4)$$

Для сильних електролітів у розбавлених розчинах ступінь йонізації $\alpha = 1$, тобто при розчиненні число частинок збільшується в n раз ($i = n$). Розчин

електроліту в даному випадку є ідеальним. Однак, в дійсності коефіцієнт Вант-Гоффа i завжди менший n , оскільки йони в розчині зв'язані силами електростатичної взаємодії і не можуть проявляти себе як повністю вільні частинки. Чим більша сила міжйонної взаємодії, тим більше відхиляється реальний розчин від ідеального розчину електроліту, і тим менше значення ізотонічного коефіцієнту.

Мірою відхилення реального розчину від ідеальної поведінки служить осмотичний коефіцієнт g :

$$g = i/n', \quad (7.5)$$

де n' – граничне значення n при умові повної дисоціації і відсутності сил взаємодії між йонами. По мірі розбавлення розчину електроліту осмотичний коефіцієнт наближається до одиниці: $i \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$.

Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: термометр Бекмана; кріоскопічна установка; аналітичні терези; дистильована вода; натрій сульфат х.ч.; піпетки на 10 см³.

Методичні вказівки

Для кріоскопічних вимірювань застосовують прилад, який складається з широкої скляної пробірки 1 з відростком 2 для внесення речовини, яку будуть розчиняти. Пробірку закривають корком 3, в який встановлюють термометр Бекмана 4 і мішалку 5. За допомогою гумової прокладки 6 пробірку поміщають у повітряний скляний кожух 7, який занурюють в кріостат 8. Кріостат представляє собою товстостінну склянку або металічну ванну, заповнену охолоджувальною сумішшю (лід + сіль), в середині якої встановлена мішалка 9 і термометр 10.

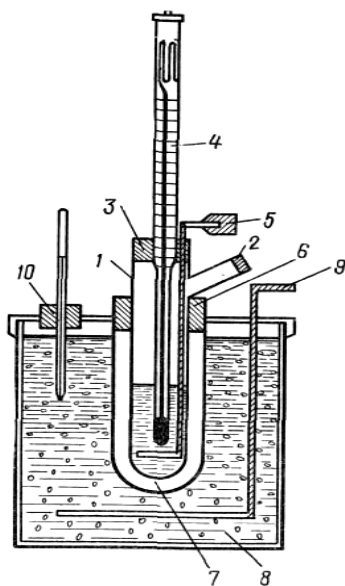


Рис. 7.1. Схема установки для кріоскопії

Настроювання термометра Бекмана. Термометр Бекмана відрізняється від звичайного, по-перше, більш точною шкалою, яка дозволяє спостерігати зміну температури до 0,002 °С; по-друге, додатковим запасним ртутним резервуаром, за допомогою якого можна змінювати кількість ртуті, в основному, в нижньому резервуарі, і значно розширити діапазон визначення температури. Шкала такого термометра, яка має довжину 25-30 см, поділена

всього на 5 (іноді на 6) поділок з відмітками між ними десятих і сотих часток. Перевівши деяку кількість ртуті з нижнього резервуару в верхній, або додаючи з верхнього в нижній, завжди можна настроїти термометр так, щоб температура замерзання даного розчинника попадала б на середину цієї умовної шкали (тобто між 4° і 2°).

Щоб настроїти термометр, необхідно привести в контакт ртуть двох резервуарів. Для цього, підігріваючи рукою (а якщо цього недостатньо, то опустивши в теплу воду), викликають розширення ртуті в нижньому резервуарі для того, щоб заповнити весь капіляр доверху. Потім швидко перевертають головкою вниз і злегка постукуючи по головці, добиваються того, щоб ртуть у запасному резервуарі підійшла щільно до верхньої частини капіляра, наповненого ртуттю із нижнього резервуару і злилася з нею. Після цього термометр обережно (щоб не розірвати ртуть) повертають в попереднє вертикальне положення. Нижній резервуар з ртуттю відразу занурюють в попередньо підготовлену склянку з водою, температура якої повинна дорівнювати температурі замерзання чистого розчинника. Металічну головку термометра закріплюють в штативі. При цьому, термометр не повинен торкатися стінок склянки і дна. Охолоджувальну воду, впродовж 3–5 хв, перемішують скляною паличкою, додаючи до неї невеличкі кусочки снігу. У процесі охолодження ртуть з нижнього резервуару зливається з ртуттю верхнього резервуару (через капіляр) і перетягує деяку кількість ртуті із верхнього резервуару в нижній. Через 5 хв, звільнивши із штатива головку термометра, беруть основний стержень термометра однією рукою посередині, швидко його виймають із води і енергійно стукнувши руку з затисненим термометром до другої, викликають відрив верхньої ртуті від капіляра. Таким чином, закінчується основне, але ще не повне настроювання термометра, оскільки в робочій частині його (нижньому резервуарі з капіляром) є деякий надлишок ртуті. Таким надлишком є та невелика кількість ртуті, яка знаходиться у верхній половині капіляра, між потрібними поділками шкали і місцем, де був здійснений розрив ртуті. Легко підігрівши рукою нижній резервуар, викликають розширення ртуті, яке помічають за невеличкою крапелькою ртуті, яка появиться біля кінця капіляра в верхньому резервуарі. Цю крапельку слід струсити в верхній резервуар. Необхідно перевірити, чи достатньо цієї кількості скиненої ртуті, чи ні, повторним зануренням термометра в склянку з водою. Якщо температура, що відповідає температурі замерзання розчинника, попадає на шкалу вище бажаної поділки (тобто вище, ніж середина між 2° і 4°), то струшування крапельки ртуті слід повторити і ще раз перевірити покази термометра, опустивши його в ту ж

склянку з водою. Після цього необхідно записати, яка температура в $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає градусам шкали термометра Бекмана.

З настроєним термометром Бекмана потрібно поводитися особливо обережно: його не можна класти на стіл або залишати довго при кімнатній температурі. В неробочий час термометр повинен бути закріплений вертикально за головку в штативі, а нижній резервуар повинен бути опущений або безпосередньо в рідину або в сухий повітряний кожух, який обов'язково занурений в охолоджувальну суміш.

Послідовність проведення дослідження. Настроєний термометр Бекмана ставлять у прилад і починають спостерігати за температурою. Для рівномірного охолодження рідини її повільно перемішують мішалкою. Перемішування припиняють, коли температура опуститься на $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище очікуваної температури кристалізації. Після цього уважно слідкують за пониженням температури. Без перемішування рідина легко переохолоджується, про що свідчать покази термометра. Для чистого розчинника переохолодження допустиме на $0,5\text{--}1\text{ }^{\circ}\text{C}$, подальше перемішування переохолодженої суміші призводить до кристалізації. При кристалізації виділяється прихована теплота і температура починає помітно підвищуватися. Не припиняючи рівномірного перемішування, слідкують за температурою, відмічаючи максимальну температуру підняття (із переохолодженого стану), яка і буде істинною температурою кристалізації даної рідини. Після цього пробірку виймають із повітряного кожуха і, підігрівачи її рукою, розчиняють утворені кристали. Потім все повторюють декілька разів, поки останні два визначення температури кристалізації будуть відрізнятися не більше, ніж на $0,001\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Визначивши температуру кристалізації розчинника, приступають до визначення температури замерзання розчину досліджуваної речовини (натрій сульфату). У пробірку з розчинником кількісно переносять наважку натрій сульфату, зважену на аналітичних терезах з точністю $0,0002\text{ г}$. Наважку необхідно брати такою, щоб одержати не надто концентрований розчин ($0,1\text{--}0,2$ моль на 1000 г розчинника – води). Коли введена речовина повністю розчиниться, поміщають пробірку з розчином в охолоджувальну суміш і проводять процес охолодження в такій послідовності як із чистим розчинником. Температуру кристалізації розчину визначають 3–4 рази. З отриманих даних обчислюють середню температуру кристалізації, а також різницю середніх температур кристалізації розчинника і розчину. Одержані величини вносять у таблицю 7.1.

Таблиця 7.1

Результати кріоскопічного визначення пониження температури
замерзання розчину натрій сульфату

№ п/п	Температура замерзання розчинника, поділок	Температура замерзання розчину Na ₂ SO ₄ , поділок	Пониження температури замерзання ($\Delta T_{\text{зам}}$), °C
1.			
2.			
3.			
		Середнє значення ($\Delta T_{\text{зам}}$), °C	
		Ізотонічний коефіцієнт (i)	
		Осмотичний коефіцієнт (g)	

За одержаним середнім значенням величини пониження температури замерзання розчину натрій сульфату, використовуючи формули (7.3 і 7.5), визначають ізотонічний та осмотичний коефіцієнти. На основі одержаних значень *i* та *g* роблять відповідні висновки.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке ізотонічний коефіцієнт? Який фізичний зміст цієї величини? Які методи існують для визначення ізотонічного коефіцієнта?
2. В чому полягає суть кріоскопічного методу визначення ізотонічного коефіцієнту електроліту в розчині? Які переваги та недоліки даного методу порівняно з іншими?
3. Які методи кондуктометричного титрування розрізняють? В чому полягають переваги кондуктометричного титрування перед класичним титруванням?
4. Чим зумовлена висока рухливість йонів гідроксонію та гідроксилу порівняно з іншими йонами? Який механізм електричної провідності цих йонів?
5. Яка основна умова визначає можливість роздільного визначення кислот у сумішах методом кондуктометричного титрування?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 8

Дослідження розподілу речовини між розчинниками, що не змішуються

Актуальність: Закон розподілу третьої речовини між двома розчинниками, що не змішуються, лежить в основі процесів екстракції, які широко використовують у фармації для добування біологічно активних речовин із природної сировини, очистки антибіотиків та інших лікарських речовин, для аналітичних цілей, для ізолювання лікарських речовин та отрут при проведенні хіміко-токсикологічних досліджень.

I. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

1. Закон розподілу розчиненої речовини між рідинами, які не змішуються.
2. Коефіцієнт розподілу.
3. Методика визначення коефіцієнта розподілу.

II. ДАТИ ПИСЬМОВІ ВІДПОВІДІ НА КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Сформулюйте закон розподілу Нернста – Шилова.
2. Поясніть причини відхилення від закону розподілу третього компонента між двома рідинами, що не змішуються.
3. Від яких чинників залежить і не залежить коефіцієнт розподілу?
4. Який процес називається екстрагуванням?
5. Як досягти найбільш повного вилучення речовини з розчину?
6. Поясніть сутність “зонної” плавки.

III. РОЗВ'ЯЗАТИ ЗАДАЧІ

1. Як впливає температура на коефіцієнт розподілу? Напишіть рівняння і поясніть його.
2. Напишіть математичний вираз закону Нернста – Шилова за умови, що в одному з розчинників відбувається дисоціація розчиненої речовини.
3. Яким чином визначають коефіцієнт розподілу? Намалюйте графік і поясніть його.
4. Як визначається величина “n”? Поясніть сутність цього показника.

Інформаційна частина

Відповідно закону розподілу речовина, додана до системи, складеної з двох нерозчинних або обмежено розчинних рідин, розподіляється між обома шарами у постійному при даній температурі співвідношенні:

$$\frac{a_1}{a_2} = K$$

де a_1 - активність речовини в першій рідині;

a_2 - активність тієї ж речовини в другій рідині;

K - коефіцієнт розподілу.

Для розведених розчинів замість відношення активностей для обчислення коефіцієнту розподілу можна використовувати відношення мольних часток розчиненої речовини в обох рідких фазах:

$$\frac{N_1}{N_2} = K \quad (8.2)$$

або відношення концентрацій

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad (8.3)$$

Подані прості співвідношення справедливі тільки в тих випадках, коли додавання третьої речовини не викликає зміни розчинності рідин та якщо розчинена речовина в кожному з рівноважних розчинів знаходиться в однаковому молекулярному стані. У випадку дисоціації або асоціації розчиненої речовини вигляд рівняння (8.3) зміниться:

$$\frac{C_1}{(C_2)^n} = K ; n = \frac{M_1}{M_2} \quad (8.4)$$

де M_1 - молекулярна маса розчиненої речовини в першій рідині;

M_2 - молекулярна маса тієї ж речовини в другій рідині.

Наприклад, у випадку повної дисоціації речовини в першій рідині за схемою $AB = A + B$ рівняння (8.4) має вигляд:

$$\frac{C_1}{(C_2)^2} = K$$

У випадку повної асоціації розчиненої речовини в першій рідині за схемою $AB + AB = 2 AB$ рівняння (8.4) має вигляд

$$\frac{C_1}{(C_2)^2} = K$$

У загальному випадку важко завбачити, чи буде молекулярна маса розчиненої речовини однакою в обох розчинниках. Тому для розрахунку коефіцієнту розподілу необхідно визначити рівноважні концентрації розчиненої речовини в обох рідинах, а також значення n , для чого рівняння (8.4) логарифмують: $\ln C_1 = n \ln C_2 + \ln K$ та будують графік у координатах $\ln C_1$, $\ln C_2$

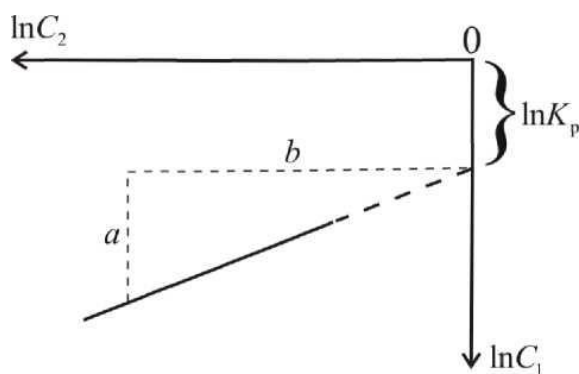


Рис. 8.1. Залежність $\ln C_1 = f(\ln C_2)$

Значення n знаходять як тангенс кута нахилу прямої лінії, а коефіцієнт розподілу із відрізка, який пряма відсікає на осі ординат.

Закон розподілу лежить в основі екстрагування речовин з розчинів. Його можна застосувати для визначення активностей розчинених речовин, а також для визначення ступеня асоціації або дисоціації речовин у тому чи іншому розчиннику. При цьому слід пам'ятати, що показник ступеня в рівнянні 8.4 дає лише формальне співвідношення молярних мас у двох розчинниках. Це співвідношення, наприклад, буде однаковим у двох зовсім різних випадках: повна дисоціація в першому розчиннику і незмінність молекулярного стану у другому або незмінність молекулярного стану в першому розчиннику і повна асоціація у другому. Тому для визначення ступеня асоціації або дисоціації треба, залучивши додаткові дані, попередньо установити наявність того чи іншого явища в розчинниках, що досліджуються. Певний висновок про можливу наявність асоціації або дисоціації можна зробити, аналізуючи природу розчинників і розчиненої речовини.

Експериментальна частина

Виконання роботи складається з двох частин: експериментального визначення рівноважних концентрацій органічної кислоти, що розподілена між водним та органічним шарами, та оцінка її молекулярного стану в запропонованих розчинниках, а також визначення молекулярного стану та коефіцієнту розподілу речовини на підставі аналізу експериментальних даних, що одержані професійними дослідниками.

Для виконання першої частини роботи за вказівкою викладача беруть одну з систем: розчин бензойної кислоти у толуолі та воду або розчин янтарної кислоти у воді та ефір. В будь-якому разі експеримент виконують при постійній (кімнатній) температурі, яку потрібно визначити і записати. Готують шляхом розведення два варіанта сумішей (вказується викладачем) згідно з табл.8.1.

Склад розчинів для дослідження

Номер суміші	Кількість первинного розчину, см ³	Кількість розчинника, см ³	Кількість розчинника екстрагента, см ³
1	40		40
2	30	10	40
3	20	20	40
4	10	30	40

Порядок виконання роботи

Суміші готують у конусах, кладуть туди магнітні вовчки, закривають пробками та ставлять на магнітну мішалку на 30 хв для перемішування. Після цього вміст конусів виливають у пробірки великого діаметру (або циліндри) з пробками та залишають на 10 - 15 хв для розшарування. Далі піпеткою на 5 см відбирають за допомогою гумової груші дві проби з верхнього (органічного) шару та піпеткою на 10 см - дві проби з нижнього (водного) шару. Під час відбирання проб треба стежити, щоб шари не перемішувались.

До проб з водного шару додають 2-3 краплі індикатора (фенолфталеїн), а до проб з органічного шару - 2-3 краплі індикатора та 10 см дистильованої води. Проби титрують розчином Ва(ОН)₂ до утворення характерного для застосованого індикатора малинового кольору. Кожне титрування повторюють двічі та беруть середнє значення об'єму Ва(ОН)₂, використаного для титрування.

Концентрації речовини, що розподіляється, знаходять за рівнянням об'ємного титрування:

$$C_k \cdot V_p = N_0 \cdot V_0$$

де C_k - концентрація кислоти у пробі, моль/дм³ ;

V_p - об'єм проби, см³ ;

N_0 - нормальність розчину Ва(ОН)₂, моль-екв/дм³ ,

V_0 - об'єм розчину Ва(ОН)₂, використаного на титрування проби, см³ .

Одержані дані записують у табл.8.2.

За даними експерименту, використовуючи рівняння 8.3, розраховують коефіцієнт розподілу і роблять оціночний висновок, чи змінює розчинена речовина свій молекулярний стан в запропонованих розчинниках.

В другій частині роботи аналізують експериментальні дані, що одержані професійними дослідниками (варіант вказує викладач). Для цього, користуючись рівнянням 8.4, графічно визначають показник ступеня у законі

розподілу та коефіцієнт розподілу і роблять висновок щодо молекулярного стану розчиненої речовини у водному та органічному шарах.

Таблиця 8.2.

Експериментальні результати

№ суміші	Органічний шар			Водний шар			Коефіцієнт розподілу
	Об'єм проби, $V_p, \text{см}^3$	Об'єм луги, $V_o, \text{см}^3$	Концентрація речовини, $C_k, \text{моль/см}^3$	Об'єм проби, $V_p, \text{см}^3$	Об'єм луги, $V_o, \text{см}^3$	Концентрація речовини, $C_k, \text{моль/см}^3$	

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке закон розподілу? В яких випадках він не виконується?
2. Як записується закон розподілу для реальних систем?
3. Як у лабораторній роботі розраховується коефіцієнт розподілу?
4. Для чого при титруванні кислоти в органічному шарі додається вода? Чи має значення кількість доданої води?
5. Як у лабораторній роботі визначається концентрація третього компонента у неорганічному розчиннику?
6. Що зміниться в законі розподілу, якщо змінити кількість третього компонента?
7. Яка точність визначення коефіцієнту розподілу в лабораторній роботі? Чи можна її збільшити? Відповідь обґрунтувати.

ЛІТЕРАТУРА

Основна література

1. Кабачний В. І., Осіпенко Л. К., Грицан Л. Д. та ін. Фізична та колоїдна хімія.– Харків: Прапор, 1999. – 368 с.
2. Мороз А. С., Яворська Л. П., Луцевич Д. Д. та ін. Біофізична та колоїдна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 600 с.
3. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 496 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум / Кабачний В. І., Колеснік В. П., Грицан Л. Д. та ін. – Харків: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2004. – 200 с.
5. Мороз А. С., Ковальова А. Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994.– 270 с.
6. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
7. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Физическая химия. – М.: Издательство Московского университета, 1986.– 263 с.

Додаткова література

1. Каданер Л. І. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища школа, 1983.– 287 с.
2. Практические работы по физической химии / Под редакцией Мищенко К. П., Равделя А. А. – Л.: Химия, 1967.– 346 с.
3. Практикум по физической химии / Под редакцией Горбачева С. В.– М.: Высшая школа, 1974.– 496 с.
4. Практикум по физической и коллоидной химии / Балезин С. А. – М.: Просвещение, 1972.– 275 с.
5. Методичні вказівки з курсу фізичної та колоїдної хімії / Михайлова І. В., Ільченко О. В. – Вінниця: Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова, 2006.– 116 с.
6. Фізична і колоїдна хімія. Задачі і вправи / Білий О. В., Біла Л. М. – Київ: Вища школа, 1981. – 128 с.
7. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии / Гамеева О. С. – М.: Высшая школа, 1974.– 272 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Значення найважливіших фундаментальних сталих

Найменування величини	Позначення одиниць	Значення величини
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Електрична стала	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Елементарний заряд	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Маса електрона	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг
Молярний об'єм ідеального газу	$V_0 = RT_0/p_0$	$22,4138$ л·моль ⁻¹
Нормальна атмосфера	p	101325 Па
Прискорення вільного падіння	g	$9,80665$ м·с ⁻²
Стала Больцмана	$k = R/N_A$	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
Стала Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Універсальна газова стала	R	$8,31441$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Число Авогадро	N_A	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Число Фарадея	F	$96484,56$ Кл·моль ⁻¹
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,99792 \cdot 10^8$ м·с ⁻¹

Додаток 2

Кріоскопічні та ебуліоскопічні константи деяких розчинників

Розчинник	Температура замерзання, °С	Кріоскопічна константа	Температура кипіння, °С	Ебуліоскопічна константа
Анілін	-6	5,87	184,4	3,69
Бензол	5,5	5,1	80,2	2,57
Вода	0	1,86	100	0,516
Нітробензол	5,7	6,9	210,9	5,27
Фенол	41	7,3	181,2	3,60
Камфора	178,4	39,7		
Етиловий спирт			78,3	1,11
Ацетон			56	1,5

Константи дисоціації деяких слабких електролітів при 25 °С

Назва електроліту	Константа дисоціації
Нітритна кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Амоній гідроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Форміатна кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сульфатна кислота H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}(\text{K}_2)$
Сульфітна кислота H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}(\text{K}_1)$ $6,3 \cdot 10^{-8}(\text{K}_2)$
Сульфідна кислота H_2S	$6,0 \cdot 10^{-8}(\text{K}_1)$ $1,0 \cdot 10^{-11}(\text{K}_2)$
Карбонатна кислота H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}(\text{K}_1)$ $4,7 \cdot 10^{-11}(\text{K}_2)$
Ацетатна кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гіпохлоритна кислота HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Ортофосфатна кислота H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}(\text{K}_1)$ $6,3 \cdot 10^{-8}(\text{K}_2)$ $1,3 \cdot 10^{-12}(\text{K}_3)$
Фторидна кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Ціанідна кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелева кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,4 \cdot 10^{-2}(\text{K}_1)$ $5,4 \cdot 10^{-5}(\text{K}_2)$
Ортоборатна кислота H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}(\text{K}_1)$
Силікатна кислота H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}(\text{K}_1)$ $1,6 \cdot 10^{-12}(\text{K}_2)$

**Стандартні ентальпії утворення ΔH^0_{298} , ентропії ΔS^0_{298} та енергії
Гіббса ΔG^0_{298} деяких речовин при 298 К**

Речовина	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·К	ΔG^0_{298} , кДж/моль
1	2	3	4
Ag _(к)	0	42,55	0
AgCl _(к)	-127,1	96,11	-109,8
AgBr _(к)	-100,7	107,1	-92,2
AgI _(к)	-69,9	115,5	-66,4
Al ₂ O _{3(к)}	-1676,0	50,9	-1582,0
Al(OH) _{3(к)}	-1315,0	70,1	-1157,0
AlCl _{3(к)}	-704,2	109,3	-628,6
B ₂ H _{6(г)}	38,5	232	89,6
BaCO _{3(к)}	-1176,76	112,1	-1138,8
BaO _(к)	-538,9	67,87	-527,5
BeCO _{3(к)}			-944,75
BeO _(к)			-581,61
Br _{2(г)}	30,9	245,5	3,1
Br _{2(р)}	0	152,2	0
C _(графіт)	0	5,74	0
C _(алмаз)	1,897	2,38	2,36
CH _{4(г)}	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H _{2(г)}	226,8	200,8	209,2
C ₂ H _{4(г)}	52,3	219,4	68,1
C ₂ H _{6(г)}	-89,7	229,5	-32,9
CH ₃ OH _(р)	-238,7	126,7	-167,22
C ₂ H ₅ OH _(р)	-277,67	160,7	-174,8
C ₂ H ₅ OH _(г)	-235,31		
C ₆ H _{6(р)}	89,2	269,2	129,7
C ₆ H ₁₂ O _{6(глюкоза)}	-1273,0		-919,5
CO _(г)	-110,5	197,5	-137,1

1	2	3	4
CO _{2(r)}	-393,5	213,7	-394,4
CaCO _{3(к)}	-1207,0	88,7	-1127,7
CaO _(к)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) _{2(к)}	-986,6	76,1	-896,8
Cl _{2(r)}	0	222,9	0
Cr ₂ O _{3(к)}	-1440,6	81,2	-1050,0
CuO _(к)	-162,0	42,6	-129,9
Fe _(к)	0	27,15	0
FeO _(к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O _{4(к)}	-1117,1	146,2	-1041,2
H _{2(r)}	0	130,5	0
HCl _(r)	-92,3	186,8	-95,2
H ₂ O _(r)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O _(p)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S _(r)	-21,0	205,7	-33,8
KCl _(к)	-435,9	82,6	-408,0
KClO _{3(к)}	-391,2	143,0	-289,9
MgCO _{3(к)}		65,69	-1028,3
MgO _(к)	-601,8	26,9	-569,6
MnCO ₃	-881,7	109,5	-811,4
MnO _(к)	-385,1	61,5	-363,3
MnO _{2(к)}	-521,5	53,1	-466,7
N _{2(r)}	0	199,9	0
NaOH _(к)	-425,6	64,4	-380,7
NaCl _(к)	-411,1	72,12	-384,0
Na ₂ SiO _{3(к)}	-1525,4	113,8	-1427,7
Na ₂ CO _{3(к)}	-1131,0	136,4	-1047,5
Na ₂ SO _{4(p)}	1401,4	-	-
NH _{3(r)}	-46,2	192,6	-16,7
N ₂ O _(r)	82,0	219,9	104,1

1	2	3	4
$\text{NO}_{(\text{r})}$	90,3	210,6	86,6
$\text{NO}_{2(\text{r})}$	33,5	240,2	51,5
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$	9,6	303,8	98,4
$\text{NiO}_{(\text{к})}$	-239,7	38,0	-211,6
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,0	0
$\text{P}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-820,0	173,5	
$\text{P}_2\text{O}_{5(\text{к})}$	-1492,0	114,5	-1348,8
$\text{PbO}_{(\text{к})}$	-219,3	66,1	-189,1
$\text{PbO}_{2(\text{к})}$	-276,6	74,9	-218,3
$\text{PCl}_{3(\text{r})}$	-287,0	311,66	-260,5
$\text{PCl}_{5(\text{r})}$	-366,0	352,71	-305,4
$\text{CS}_{2(\text{r})}$	115,28	229,6	62,82
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$	-315,39	94,5	-203,88
$\text{ZnO}_{(\text{к})}$	-350,6	43,6	-320,7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$	-514,6	193,7	-298,8
$\text{S}_{(\text{к, помб})}$	0	31,9	0
$\text{SO}_{2(\text{r})}$	-269,9	248,1	-300,2
$\text{SO}_{3(\text{r})}$	-396,1	256,4	-370,3
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}$	-814,2	156,9	-690,3
$\text{SiO}_{2(\text{к})}$	-908,3	42,7	-854,2

Стандартні електродні потенціали деяких металів у водних розчинах

Електрод	Стандартний потенціал, В	Електрод	Стандартний потенціал, В
Li/Li ⁺	-3,045	Cd/Cd ²⁺	-0,401
K/K ⁺	-2,925	Tl/Tl ²⁺	-0,336
Ba/Ba ²⁺	-2,905	Co/Co ²⁺	-0,277
Sr/Sr ²⁺	-2,890	Ni/Ni ²⁺	-0,250
Ca/Ca ²⁺	-2,866	Sn/Sn ²⁺	-0,136
Na/Na ⁺	-2,714	Pb/Pb ²⁺	-0,126
La/La ³⁺	-2,520	H₂/2H⁺	0
Mg/Mg ²⁺	-2,363	Bi/Bi ³⁺	+0,215
Th/Th ⁴⁺	-1,900	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Be/Be ²⁺	-1,850	Cu/Cu ⁺	+0,521
Al/Al ³⁺	-1,663	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,789
U/U ⁴⁺	-1,500	Ag/Ag ⁺	+0,799
Mn/Mn ²⁺	-1,179	Pd/Pd ²⁺	+0,830
Zn/Zn ²⁺	-0,763	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Cr/Cr ³⁺	-0,740	Pt/Pt ²⁺	+1,200
Cr/Cr ²⁺	-0,560	Au/Au ³⁺	+1,500
Fe/Fe ²⁺	-0,440	Au/Au ⁺	+1,680