

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**



**ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.  
КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ.**

Навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів»

Запоріжжя

2021

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**

**ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.  
КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ.**

Навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів»

Запоріжжя

2021

УДК 544.3(075.8)  
К 20

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.)*

**Автори:**

*А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова*

**Рецензенти:**

*Є. С. Пругло* - доцент кафедри клінічної фармації, фармакотерапії, фармакогнозії та фармацевтичної хімії Запорізького державного медичного університету, д-р фарм. наук, доцент;

*Р. О. Щербіна* - доцент кафедри природничих дисциплін для іноземних студентів та токсикологічної хімії Запорізького державного медичного університету, канд. фарм. наук, доцент.

К20      **Каплаушенко А. Г.**

Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 82 с.

Навчальний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для студентів закладів вищої освіти МОЗ України III-IV рівнів акредитації для спеціальностей 226 «Фармація» та 226 «Технології парфумерно-косметичних засобів». Навчальний посібник побудовано за загальними темами фізичної хімії.

Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни, підготовці студентів даної форми навчання, лекцій, практичних занять з фізичної хімії.

**УДК 544.3(075.8)**

©Каплаушенко А. Г., Самелюк Ю. Г., Фролова Ю. С., 2021  
©Запорізький державний медичний університет, 2021

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	6
СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНУ .....	8
РОЗЧИНЕННЯ ТВЕРДОГО ТІЛА .....	10
РОЗЧИНИ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ .....	13
ІДЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ. УМОВИ УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ .....	15
ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТІВ ІДЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ .....	17
ТИСК ПАРИ КОМПОНЕНТІВ НАД ІДЕАЛЬНИМ РОЗЧИНОМ .....	18
ПАРЦІАЛЬНІ МОЛЯРНІ ВЕЛИЧИНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОНЕНТІВ ІДЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ .....	20
ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТА.....	22
УМОВА РІВНОВАГИ ФАЗ У ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ.....	22
РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ. ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС .....	23
ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНУ .....	26
ЗАКОН ГЕНРІ. ЗАКОН СІВЕРТСА.....	28
ЗАКОН РАУЛЯ .....	30
ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ КИПІННЯ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН .....	32
ЗНИЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАМЕРЗАННЯ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН .....	37
ОСМОТИЧНИЙ ТИСК.....	42
ПОНЯТТЯ ПРО АКТИВНІСТЬ КОМПОНЕНТА .....	44
ВИБІР СТАНДАРТНОГО СТАНУ .....	46
ВІДХИЛЕННЯ ВІД ЗАКОНУ РАУЛЯ В РЕАЛЬНИХ РОЗЧИНАХ.....	49
ЗАКОНИ КОНОВАЛОВА.....	51
ЗАКОН РОЗПОДІЛУ .....	54

РОЗДІЛЕННЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ШЛЯХОМ ПЕРЕГОНКИ .....	56
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ .....	60
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	61
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ .....	65
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ.....	68
ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАВДАНЬ .....	74

## ПЕРЕДМОВА

Розчини мають величезне значення у природі, промисловості, медицині. Рослини засвоюють речовини у вигляді розчинів. Засвоєння їжі пов'язане з переводом поживних речовин у розчин. Усі природні води є розчинами. Розчинами є найважливіші фізіологічні рідини – плазма, кров, спинномозкова рідина, лімфа. Більшість хімічних реакцій відбувається у розчинах.

Велика кількість підручників, а також навчально-методичного матеріалу, що містять теоретичні відомості про теорію розчинів, інформацію до лабораторних робіт, завдання для самоконтролю тощо у більшій своїй мірі відносяться до хімічних або біологічних спеціальностей. Майбутньому фахівцю-провізору безперечно необхідно володіти властивостями розчинів електролітів та неелектролітів у контексті не тільки біологічних систем, а й у технології ліків та фармацевтичному аналізі.

Даний навчальний посібник підготований співробітниками кафедри фізикоїдної хімії містить узагальнений теоретичний матеріал, що відповідає програмі з дисципліни, а також питання для самопідготовки, контролюючі тести, приклади вирішення задач та задачі для самостійної роботи. Крім того в навчально-методичному посібнику приведені лабораторні роботи, що виносяться на виконання під час практичних занять.

Навчальний посібник буде корисним студентам фармацевтичного факультету, які навчаються за спеціальностями "Фармація" і "Технологія парфумерно-косметичних засобів".

**Мета занять (загальна):** Засвоїти теоретичний матеріал з даної теми. Навчитись теоретично розраховувати властивості розчинів неелектролітів відомої концентрації та молярну масу розчиненої речовини.

### **Цільові завдання:**

1. Закріпити вивчений матеріал стосовно способів вираження концентрації.

2. Більш детально розглянути процес розчинення твердих, рідких та газоподібних речовин. Акцентувати увагу на теплові процеси, що супроводжують процес розчинення.

3. Розширити об'єм знань стосовно колігативних властивостей розчинів неелектролітів та електролітів.

4. Навчитись визначати молекулярну масу розчиненої речовини кріоскопічним методом.

5. Засвоїти програмний матеріал стосовно відхилень від закону Рауля.

6. З фізико-хімічної точки зору розглянути процеси перегонки, перегонки з водяною парою та ректифікації, а також їх застосування в фармації.

7. Вивчити закони Коновалова та навчитись використовувати їх в практичних цілях.

*Студент повинен знати:*

1. Способи вираження складу розчинів.
2. Колігативні властивості розчинів.
3. Закон Рауля, наслідки з нього, а також відхилення від даного закону.
4. Значення осмотичного тиску лікарських форм та плазми крові.
5. Закони Коновалова.
6. Практичне застосування вивчених методів в хіміко-фармацевтичних та токсикологічних дослідженнях.

*Студент повинен вміти:*

1. Розраховувати тиск насиченої пари над розчином, температури кипіння і замерзання розчинів, осмотичний тиск розчинів.
2. Виконувати кріометричний метод вимірювання.
3. Проводити перегонку двох рідин, що не утворюють евтектичної суміші.

4. Вміти проводити екстракцію речовин, та визначати кількісні характеристики даного фізико-хімічного процесу.

## СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНУ

Розчином називається однорідна суміш двох і більше речовин.

*Розчин - це однофазна система, склад якої може змінюватися в певних межах або це фаза змінного складу.* Складові розчин речовини називаються компонентами. Компонент, зміст якого велике прийнято називати розчинником. Решта компонент, які присутні в розчині в менших кількостях, називають розчиненими речовинами. Ділення компонентів розчину на розчинник і розчинена речовина є умовним, особливо у випадку, якщо кількості компонентів розчину сумірні. З термодинамічної точки зору всі компоненти розчину рівноцінні.

Розрізняють розчини газоподібні, рідкі та тверді. Газоподібні розчини звичайно являють собою суміш газів.

Під рідкими розчинами розуміють розчини, отримані змішуванням рідин, розчиненням твердих речовин або газів в рідинах, плавленням твердих систем, що містять два і більше компонентів. Найбільш широкого поширення набули рідкі розчини, в яких як розчинника служить вода.

*Тверді розчини* розподіляють на розчини заміщення, впровадження і віднімання. Розчини заміщення утворюються на основі кристалічної решітки розчинника, у вузлах якої атоми розчинника заміщуються атомами розчиненої речовини. Такі розчини звичайно утворюють речовини з близькими кристалохімічними властивостями. Розчини заміщення мають найбільше розповсюдження в природі. Розчини впровадження утворюються за рахунок впровадження у міжвузля кристалічної решітки розчинника атомів розчиненої речовини. Такі розчини зазвичай утворюються при розчиненні у металах неметалів, яких як водень, кисень, вуглець, бор, кремній і ін. тверді розчини



утворюються при випаданні з кристалічної решітки речовини деяких атомів. Іноді тверді розчини віднімання називають твердими розчинами з дефектною ґратами. Такі розчини зустрічаються відносно рідко. Найважливішою характеристикою розчину є його склад, який характеризується концентрацією компонентів. Концентрація компонентів розчину може бути виражена різними способами.

1) Вагова (масова) частка:

$$w_i = \frac{g_i}{g} = \frac{g_i}{\sum g_i},$$

де  $W_i$  - вагова (масова) частка  $i$ -го компонента;

$g_i$  - маса  $i$  - го компонента в розчині;

$g = \sum g_i$  - маса всього розчину.

Сума масових часток всіх компонентів розчину дорівнює одиниці:

$$\sum w_i = 1$$

2) Ваговий (масовий) відсоток:

$$p_i(\text{мас}) = 100w_i,$$

де  $p_i(\text{мас})$  - ваговий (масовий) відсоток  $i$  - го компонента в розчині.

Очевидно, що

$$\sum p(\text{мас})_i = 100$$

3) Молярна доля:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

де  $x_i$  - молярна частка  $i$  - компонента;

$n_i$  - число молей  $i$  - го компонента в розчині;

$\sum n_i$  - загальне число молей всіх компонентів в розчині.

Сума молярних часток всіх компонентів в розчині дорівнює одиниці:

$$\sum x_i = 1$$

4) Молярний відсоток:

$$p_i(\text{мол}) = 100x_i,$$

де  $p_i(\text{мол})$  - молярний відсоток  $i$  - го компонента в розчині.

Очевидно, що

$$\sum p_i(\text{мол}) = 100$$

5) *Молярність* - число молей  $i$  - го компонента в 1л розчину.

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

де  $C_i$  - молярна концентрація  $i$  - го компонента в розчині,  $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ;

$V$  - об'єм розчину, л;

$n_i$  - число молей  $i$  - го компонента в розчині, моль.

б) *Моляльність* - число молей  $i$  - го компонента, що припадає на 1000 г розчинника (води):

$$b_i = \frac{1000n_i}{g_1},$$

де  $b_i$  - моляльна концентрація  $i$ -го компонента в розчині,  $\frac{\text{моль}}{1000\text{гH}_2\text{O}}$ ;

$g_1$  - маса розчинника, г;

$n_i$  - число молей  $i$  - го компонента, розчиненого в  $g_1$  грамах розчинника.

## РОЗЧИНЕННЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

*Розчинність* – це здатність речовин утворювати гомогенні системи. Кількісно вона виражається у вигляді концентрації насиченого розчину. Розчин вважається за насичений, якщо він знаходиться в рівновазі з надміром речовини, що розчиняється.

Рідкі розчини можуть бути утворені розчиненням в рідкому розчиннику твердої речовини, газу або рідини.

На розчинність будь-яких речовин, перш за все, впливає природа розчинника і розчиненої речовини. Ідеальні розчини утворюються речовинами, схожими за хімічним складом і за фізичними властивостями. Часто схожість і відмінність виражається у вигляді полярності молекул і

відбивається на розчинності: полярні речовини краще розчиняються в полярних розчинниках, а неполярні речовини - в неполярних розчинниках.

На розчинність чинить вплив такий фактор як температура. При цьому розрізняють три варіанти впливу: із зростанням температури – розчинність збільшується (основна частка неорганічних та органічних сполук); не змінюється (натрій хлорид), або зменшується (кальцій оксалат).

Процес розчинення твердого тіла можна записати у вигляді рівняння:

$$M_{(тв)} = M_{(розч.)}$$

Для умови рівноваги процесу розчинення можна записати:

$$\mu_{M(тв)} = \mu_{M(розч.)}$$

Оскільки тверда фаза являє собою чистий компонент, то її хімічний потенціал не залежить від концентрації, а буде визначатися тільки стандартним станом компонента і температурою:

$$\mu_{M(тв)} = \mu_{M(тв)}^0$$

Тоді рівняння можна записати у виді:

$$\mu_{M(тв)}^0 = \mu_{M(роз)}^0$$

Якщо при розчиненні речовина в розчині буде розчиненою речовиною розведеного розчину, з урахуванням рівняння хімічного потенціалу для розчиненої речовини можна записати:

$$\mu_{M(тв)}^0 = \mu_{M(роз)}^0 + RT \ln C_M$$

Після перетворень рівняння можна привести до виду:

$$\ln C_M = \frac{\mu_{M(роз)}^0 - \mu_{M(тв)}^0}{RT}$$

Оскільки права частина рівняння залежить тільки від температури, то при  $T = \text{Const}$  можна записати:

$$\ln C_M = \text{Const}$$

або

$$C_M = K$$

Величину  $C_M = K$  в рівнянні називають розчинністю твердого тіла. Як і будь-яка константа рівноваги, розчинність твердого тіла залежить від температури. Ця залежність визначається рівнянням ізобари

Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln C_M}{dT} = \frac{\Delta H_{(роз)}}{RT^2},$$

де  $\Delta H_{(роз)}$  - тепловий ефект процесу розчинення.

З рівняння видно, що якщо розчинення супроводжується виділенням тепла ( $\Delta H_{(роз)} < 0$ ), то з підвищенням температури розчинність твердого тіла буде зменшуватися. Якщо процес розчинення супроводжується поглинанням тепла ( $\Delta H_{(роз)} > 0$ ), то з підвищенням температури розчинність твердого тіла буде збільшуватися.

Якщо при розчиненні розчиняється тверде тіло утворює з розчинником ідеальний розчин, то з урахуванням рівняння хімічного потенціалу для компонента ідеального розчину рівняння можна записати у виді:

$$\mu_{M(тв)}^0 = \mu_{M(роз)}^0 + RT \ln X_M$$

Роблячи аналогічні перетворення, як і в попередньому випадку отримаємо:

$$X_M = K$$

У цьому випадку залежність розчинності твердого тіла від температури буде описуватися рівнянням:

$$\frac{d \ln X_M}{dT} = \frac{\Delta H_{(рас)}}{RT^2}$$

Оскільки  $\Delta H_{(роз)} = \Delta H_{(тв)} + \Delta H_{(утв)}$  і  $\Delta H_{(утв)} = 0$ , то рівняння прийме вид:

$$\frac{d \ln X_M}{dT} = \frac{\Delta H_{(пл)}}{RT^2}$$

де  $\Delta H_{(пл)}$  - теплота плавлення розчиненої речовини.

Якщо при розчиненні твердого тіла утворюється реальний розчин, то з урахуванням рівняння хімічного потенціалу для компонента реального розчину рівняння можна записати у вигляді:

$$\mu_{M(m\epsilon)}^0 = \mu_i^{cm} (poz) + RT \ln a_M$$

де  $a_M$  - активність компонента в реальному розчині.

Після перетворень рівняння закону діючих мас для процесу розчинення твердого тіла буде мати вигляд:

$$a_M = K.$$

Залежність розчинності твердого тіла від температури в цьому випадку буде виражатися рівнянням:

$$\frac{d \ln a_M}{dT} = \frac{\Delta H_{(poz)}}{RT^2}$$

Таким чином, при розчиненні твердого тіла константа рівноваги процесу розчинення виражається через розчинність твердого тіла. Вибір вираження концентрації розчиненого речовини визначається тим, який розчин з розчинником утворює розчинена речовина.

## РОЗЧИНИ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

Газова суміш називається ідеальним розчином, якщо кожен її компонент підпорядковується рівнянню Менделєєва-Клапейрона. Для кожного компонента такої суміші можна записати:

$$d\bar{G}_i = VdP_i - Td\bar{S}_i$$

Для умови  $T = \text{Const}$  рівняння прийме вид:

$$d\bar{G}_i = VdP_i$$

З урахуванням того, що газ є ідеальним, можна записати для одного благаючи газу:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Тоді рівняння прийме вид:

$$d\bar{G}_i = RT \cdot \frac{dP_i}{P_i}$$

Проінтегруємо рівняння у межах стандартний стан, якому відповідає, і даний стан, якому відповідає:

$$\int_{\bar{G}_i^0}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = \int_{P_i^0}^{P_i} RT \frac{dP_i}{P_i}$$

або

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0},$$

де  $P$  - тиск газу і в стандартному стані.

Для нормальних умов тиск газу в стандартному стані дорівнює одній атмосфері. Тоді з рівняння отримаємо:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln P_i$$

З визначення хімічного потенціалу компонента випливає, що  $\mu_i = \bar{G}_i$ . Тоді отримаємо для хімічного потенціалу компонента ідеальної газової суміші при постійній температурі:

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

де  $\mu$  - стандартний хімічний потенціал і-го компонента ідеальної газової суміші, величина якого залежить тільки від температури.

Міркуючи аналогічним чином, можна отримати рівняння для хімічного потенціалу компонента ідеальної газової суміші, виражені через інші концентрації компонента:

$$\mu_i = \mu_i^{0,'} + RT \ln C_i$$

та

$$\mu_i = \mu_i^{0,''} + RT \ln X_i,$$

де  $C_i$  - молярна концентрація і - го компонента суміші;

$X_i$  - концентрація і-го компонента суміші, виражена в молярних частках.

Оскільки хімічний потенціал компонента являє собою парціальну молярну енергію Гіббса, то для газової суміші, що з  $n_1$  молей компонента 1 і  $n_2$  молей компонента 2, справедливе рівняння Гіббса-Дюгема:

$$n_1 d\bar{\mu}_1 + n_2 d\bar{\mu}_2 = 0$$

Диференціювання рівняння хімічного потенціалу при  $T = \text{const}$  дає:

$$d\mu_i = RT \ln P_i$$

Після підстановки рівняння отримаємо:

$$n_1 d \ln P_1 + n_2 d \ln P_2 = 0$$

або для одного моля розчину

$$X_1 d \ln P_1 + X_2 d \ln P_2 = 0$$

Ці рівняння називають рівняннями Гіббса - Дюгема - Маргулеса.

## ІДЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ. УМОВИ УТВОРЕННЯ РОЗЧИНІВ

Рівняння, виведені на основі теорії розбавлених розчинів, справедливі тільки для компонентів розведеного розчину. У металургійній практиці широкого поширення набули концентровані розчини, в яких концентрації компонентів сумірні один з одним. Ідеалізована модель таких розчинів отримала назву скоєних розчинів. В ідеальних концентрованих розчинах відсутня взаємодія між частинками компонентів розчину. Це обумовлює те, що вчинені розчини утворюються без теплового ефекту і зміни обсягу. Для утворення скоєних розчинів справедливо:

$$\Delta V_{\text{обр}} = 0$$

та

$$\Delta H_{\text{обр}} = 0$$

Якщо ідеальний розчин складається з  $n_1$  молей компонента 1 і  $n_2$  молей компонента 2, то ентальпія і об'єм розчину будуть визначатися рівняннями:

$$H = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0 \quad i \quad V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0,$$

де  $H_1^0$  і  $H_2^0$  - молярні ентальпії компонента 1 та компонента 2, відповідно;

$V_1^0$  і  $V_2^0$  - молярні об'єми компонента 1 та компонента 2, відповідно.

З рівняння випливає, що парціальна молярна ентальпія компонентів ідеального розчину дорівнює їх молярним ентальпіям чистих компонентів:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2} = \bar{H}_1 = H_1^0$$

та

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} = \bar{H}_2 = H_2^0$$

При утворенні розчинів змінюється ентропія системи. Зміна ентропії утворення вище зазначеного ідеального розчину визначається рівнянням:

$$\Delta S_{\text{утв}} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

Розділивши обидві частини рівняння  $(n_1 + n_2)$ , отримаємо для одного розчину:

$$\Delta S'_{\text{обр}} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

де  $X_1$  і  $X_2$  - молярні частки компонентів 1 і 2 в розчині, відповідно.

Зміна енергії Гіббса при утворенні відповідних розчинів визначиться рівнянням Гіббса - Гельмгольца:

$$\Delta G_{\text{утв}} = \Delta H_{\text{утв}} - T\Delta S_{\text{утв}}$$

Оскільки  $\Delta H_{\text{утв}} = 0$ , то зміна енергії Гіббса при утворенні даного розчину складе:

$$\Delta G_{\text{утв}} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

або для одномольного розчину

$$\Delta G_{\text{утв}} = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Оскільки  $X_1 < 1$  і  $X_2 < 1$ , то з рівняння випливає, що завжди  $\Delta G_{\text{утв}} < 0$ . Це означає, що ідеальний розчин утворюється мимовільно при будь-яких концентраціях компонентів.



## ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТІВ ІДЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

Розглянемо ідеальний розчин, що складається з  $n_1$  молей компонента 1 і  $n_2$  молей компонента 2. Хімічний потенціал будь-якого компонента розчину визначається парціальною молярною енергією Гіббса даного компонента:

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

Тоді для компонента 1 ідеального розчину можна записати:

$$\mu_i = \bar{G}_1 = \bar{H}_1 - T\bar{S}_1$$

Очевидно, що загальне значення ентропії даного розчину становить:

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \Delta S_{y_{me}}$$

де  $S_1^0$  - ентропія одного моля компонента 1;

$S_2^0$  - ентропія одного моля компонента 2.

З урахуванням рівняння можна записати:

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 - R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

Тоді парціальна молярна ентропія компонента 1 складе:

$$\bar{S}_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = S_1^0 + 0 - R \ln X_1 - 0$$

Звідки отримаємо:

$$\bar{S}_1 = S_1^0 - R \ln X_1$$

З урахуванням того, що  $\bar{H}_1 = H_1^0$ , рівняння можна записати у вигляді:

$$\mu_1 = H_1^0 - TS_1^0 + RT \ln X_1$$

Позначивши  $H_1^0 - TS_1^0 = \mu_1^0$ , отримаємо:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1,$$

де  $\mu_1$  - хімічний потенціал компонента 1 у розчині;

$\mu_1^0$  - стандартний хімічний потенціал компонента 1 (хімічний потенціал чистого компонента 1).

Міркуючи аналогічним чином, можна вивести рівняння хімічного потенціалу для компонента 2 розчину:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2,$$

Таким чином, для будь-якого компонента ідеального розчину рівняння хімічного потенціалу має вид:

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

### ТИСК ПАРИ КОМПОНЕНТІВ НАД ІДЕАЛЬНИМ РОЗЧИНОМ

Розглянемо рівновагу ідеальний розчин - пар. Для умов рівноваги такої гетерогенної системи справедливо для будь-якого компонента розчину:

$$\mu_{i,(роз)} = \mu_{i,(газ)}$$

Вважаючи, що газова фаза над розчином представляє з себе ідеальну газову суміш, можна записати:

$$\mu_{i,(роз)}^0 + RT \ln X_i = \mu_{i,(газ)}^0 + RT \ln P_i$$

Після перетворень отримаємо:

$$\ln \frac{P_i}{X_i} = \frac{\mu_{i,(газ)}^0 - \mu_{i,(роз)}^0}{RT}$$

Права частина рівності залежить тільки від температури. Якщо температура постійна, то права частина рівняння також буде постійною величиною. Тоді при  $T = \text{const}$  рівняння можна записати у виді:

$$\ln \frac{P_i}{X_i} = \text{Const}$$

або

$$\frac{P_i}{X_i} = \text{Const}$$

З'ясуємо фізичний зміст постійної величини в рівнянні. Якщо в нашій системі  $X_i = 1$ , то ми будемо мати чистий компонент  $i$ . Цьому стану буде відповідати тиск пари чистого компонента  $P_i = P_i^0$ . Це означає, що  $\text{Const} = P_i^0$ .

Тоді рівняння прийме вид:

$$\frac{P_i}{P_i^0} = X_i$$

або

$$P_i = X_i P_i^0$$

Рівняння являє собою закон Рауля для компонента ідеального розчину. Це означає, що кожен компонент ідеального розчину підпорядковується закону Рауля. Тоді визначення ідеального розчину може бути сформульовано і таким чином: розчин називається ідеальним, якщо кожен його компонент підпорядковується закону Рауля.

Розглянемо ідеальний розчин, що складається з  $n_1$  молей компонента 1 і  $n_2$  молей компонента 2, з молярними частками компонентів  $X_1$  і  $X_2$  відповідно. Тоді загальний тиск пари над таким розчином складе:

$$P = P_1 + P_2 = X_1 P_1^0 + X_2 P_2^0 = (1 - X_2) P_1^0 + X_2 P_2^0$$

Після перетворень можна записати:

$$P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) X_2$$

З рівняння випливає, що при постійній температурі тиск пари над ідеальним розчином являє собою лінійну залежність від складу розчину. Крім того, із закону випливає, що парціальні тиску компонентів також лінійно залежать від складу розчину. Це видно з Рис. 1, на якому представлена діаграма тиск пари - склад для бінарного ідеального розчину.

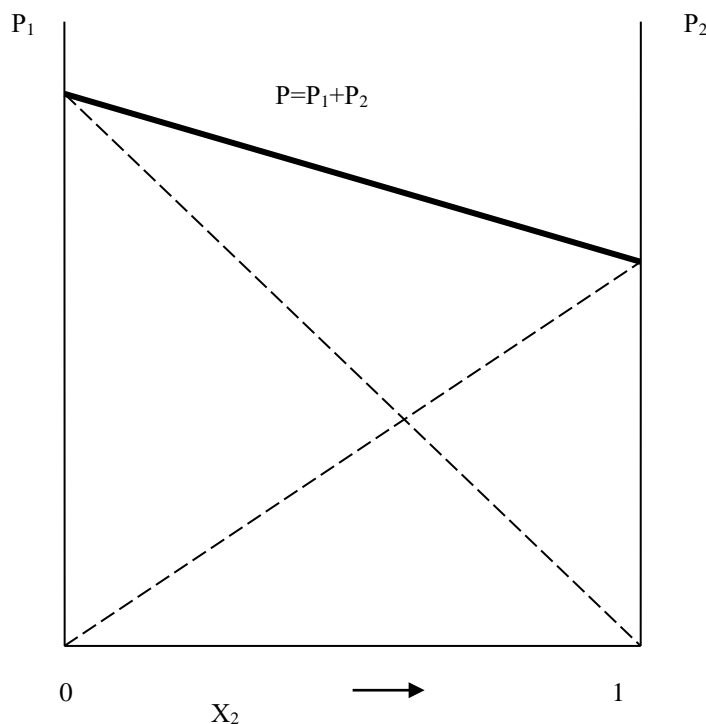


Рис. 1. Залежність тиску насиченої пари над ідеальним розчином від його складу

### ПАРЦІАЛЬНІ МОЛЯРНІ ВЕЛИЧИНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОНЕНТІВ ІДЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

Екстенсивні властивості компонентів розчину характеризуються парціальними молярними величинами. Під парціальною молярною величиною якої-небудь властивості компоненту розчину розуміють збільшення цієї властивості при додаванні до великої кількості розчину, що знаходиться при постійних тиску, температурі, одномольного даного компонента.

Позначимо через  $Z$  яку-небудь екстенсивну властивість  $i$ -го компонента розчину ( $C, P, V, H, S, F, G$  і т.д.). Тоді парціальна молярна величина будь-якого з цих властивостей  $i$ -го компонента розчину виражається рівнянням:

$$\bar{Z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (i \neq j)}$$

У рівнянні  $n_j$  в індексі означає сталість числа молей всіх компонентів розчину, тобто сталість складу розчину при додаванні до нього 1 моль  $i$ -го компонента. Це досягається додаванням 1 моль компонента до дуже великої

кількості розчину або додавання до кінцевого кількістю розчину нескінченно малої кількості і-го компонента з подальшим перерахунком ефекту на 1 моль доданої речовини.

Стосовно до термодинамічних властивостей компонентів розчину рівняння прийме вид:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(i \neq j)} ; \bar{H}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(i \neq j)} ; \bar{S}_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(j \neq i)} ; \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(j \neq i)}$$

Термодинамічні співвідношення, виведені для чистих речовин, справедливі також для парціальних молярних величин термодинамічних властивостей компонентів розчину. наприклад:

$$\left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{P,T,n_j} = \bar{S}, \bar{G} = \bar{H} - T \bar{S}$$

або

$$d\bar{G} = \bar{V} dP - \bar{S} dT$$

Парціальні молярні величини властивостей компонентів розчину пов'язані між собою рівнянням Гіббса - Дюгема:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 + \dots + n_i d\bar{Z}_i = 0$$

Розділивши обидві частини рівняння на суму молей всіх компонентів розчину  $\Sigma n_i$ , отримаємо для одномольного розчину:

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 + \dots + x_i d\bar{Z}_i = 0$$

Модем розчину називається така його кількість, при якій число молей кожного компонента в одномольній частці.

Загальна величина будь-якої властивості розчину визначається через парціальні молярні величини цієї властивості всіх компонентів розчину:

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2 + \dots + n_i \bar{Z}_i$$

Розділивши обидві частини рівняння на  $\Sigma n_i$ , отримаємо для одномольного розчину:

$$Z = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2 + \dots + x_i \bar{Z}_i$$

Для бінарного розчину, який складається з  $n_1$  молей компонента 1 і  $n_2$  молей компонента 2 рівняння матимуть вид:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0$$

$$n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2 = 0$$

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$$

$$Z = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2$$

Парціальна молярна величина будь-якої властивості компонентів розчину є інтенсивною властивістю. Вона не залежить від маси розчину, а залежить тільки від його складу.

## ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТА.

Умова рівноваги фаз у гетерогенній системі

Зміни енергії Гельмгольца  $F$  і енергії Гіббса  $G$  розчину залежать від мас компонентів складових розчину

$$dF = -PdV - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

де  $\sum \mu_i dn_i$  - член рівняння, що враховує зміну величин  $F$  і  $G$  в залежності від зміни мас компонентів розчину;  $\mu_i$  - хімічний потенціал  $i$ -го компонента розчину.

Якщо  $V = \text{Const}$  і  $T = \text{Const}$ , то з рівняння випливає:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, i(i \neq i)}$$

Якщо  $P = \text{Const}$  і  $T = \text{Const}$ , то з рівняння випливає:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, j(j \neq i)}$$

Величини хімічного потенціалу, виражені в рівняннях рівні між собою:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,i(j\neq i)} = \mu_i$$

Для термодинамічної теорії розчинів особливо важливе значення має рівняння хімічного потенціалу, вираженого через енергію Гіббса. З рівняння видно, що хімічний потенціал компонента розчину являє собою парціальну молярну енергію Гіббса компонента.

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

Таким чином, хімічним потенціалом  $i$ -го компонента розчину називається збільшення енергії Гіббса при додаванні до великої кількості розчину, що знаходиться при постійних  $P$  і  $T$ , одномолярного даного компонента.

Хімічний потенціал може служити критерієм рівноваги в гетерогенній системі. Розглянемо гетерогенну систему, що складається з фази 1 і фази 2. Нехай кожна з цих фаз являє собою розчин, в якому є компонент  $i$ . Якщо фази знаходяться в рівновазі один з одним, то для умов рівноваги справедливо:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

Справедливо і зворотне твердження: якщо хімічний потенціал компонента в одній фазі дорівнює хімічному потенціалу цього компонента в іншій фазі, то фази знаходяться в рівновазі одна з одною.

Це правило поширюється на будь-яку гетерогенну систему, що складається більш ніж з двох фаз.

## РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ. ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС

Розглянемо в загальному вигляді хімічну реакцію, яка в розчині:



Якщо всі учасники хімічної реакції є компонентами розчину розчині, то для умови рівноваги хімічної реакції можна записати:

$$\Delta \bar{G} = m\bar{G}_M - \bar{G}_A - b\bar{G}_B = 0$$

Парціальна молярна енергія Гіббса компонента являє собою його хімічний потенціал. Тоді умова рівноваги хімічної реакції можна записати у вигляді:

$$\mu_A + b\mu_B = m\mu_M$$

Якщо учасники реакції є розчиненими речовинами розведеного розчину, то рівняння хімічного потенціалу розчиненої  $i$ -ї речовини в розведеному розчині має вид:

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

Підставляючи, отримаємо:

$$\mu_A^0 + RT \ln C_A + b\mu_B^0 + bRT \ln C_B = m\mu_D^0 + mRT \ln C_M$$

Після перетворень можна записати:

$$\ln \frac{C_M^m}{C_A C_B^b} = \frac{\mu_A^0 + b\mu_B^0 - d\mu_D^0}{RT}$$

Права частина рівняння включає стандартні потенціали і залежить тільки від температури, При постійній температурі вона буде також постійною величиною. Якщо  $T = \text{const}$ , то і ліва частина рівняння буде постійною величиною:

$$\ln \frac{C_M^m}{C_A C_B^b} = \text{Const}$$

або

$$\frac{C_M^m}{C_A C_B^b} = K,$$

де  $K$  - константа рівноваги хімічної реакції, що протікає в розбавленому розчині.

Таким чином, константа рівноваги хімічної реакції, що протікає в розбавленому розчині, дорівнює добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції, поділеній на добуток рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин, у ступенях, відповідних стехіометричним коефіцієнтів учасників реакції.



Рівняння виражає закон діючих мас для хімічної реакції, що протікає в розбавленому розчині.

Якщо учасники реакції є компонентами ідеального розчину, то рівняння хімічного потенціалу для будь-якого компонента розчину має вид:

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

Підставляючи рівняння і роблячи перетворення, аналогічні при виводі рівняння закону діючих мас для реакції, що протікає в розбавленому розчині, одержимо рівняння закону діючих мас для реакції, що протікає в розчині:

$$\frac{X_M^m}{X_A^a X_B^b} = K$$

У цьому випадку константа рівноваги хімічної реакції виражається точно так само, як і для реакції, що протікає в розбавленому розчині, тільки рівноважні концентрації учасників реакції виражаються через молярні частки.

Якщо ж учасники реакції є компонентами реального розчину, то хімічний потенціал компонента такого розчину виражається рівнянням:

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln a_i$$

Тоді закон діючих мас для реакції, що протікає в реальному розчині, виразиться рівнянням:

$$\frac{a_M^m}{a_A^a a_B^b} = K$$

Таким чином, константа рівноваги хімічної реакції, що протікає в розчині завжди дорівнює добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції, поділеній на твір рівноважних концентрацій вихідних речовин, у ступенях, відповідних стехіометричних коефіцієнтах учасників реакції. Вибір рівноважних концентрацій учасників реакції залежить від того, компонентом якого розчину є кожен учасник реакції.

## ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНУ

До розведених розчинів відносяться розчини, які задовольняють вимогу:

$$X_1 \rightarrow 1 \text{ та } X_i \rightarrow 0 \text{ або } X_1 \gg X_2$$

де  $X_1$  - молярна частка розчинника;

$X_i$  - молярна частка розчиненої речовини.

У розбавленому розчині молекули розчиненої речовини відокремлені один від одного великим числом молекул розчинника. Тому в такому розчині відсутня взаємодія між молекулами розчиненої речовини, а має місце взаємодія тільки між молекулами розчиненої речовини і молекулами розчинника. Якщо до розведення розчину додавати розчинник при постійній температурі, то процес розбавлення буде протікати точно так само, як при додаванні розчинника до чистого розчинника. У цьому випадку зі збільшенням об'єму розчину внутрішня енергія і ентальпія взаємодії в системі розчинник - розчинена речовина не змінюватиметься, тобто:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

Як було показано раніше, рівняння справедливо для ідеального газу. Це означає, що між розведеним розчином і ідеальним газом існує аналогія. Так мимовільне поширення розчиненої речовини по всьому об'єму розчинника аналогічно розширенню ідеального газу у вакуум. Тоді при розчиненні одного моля розчиненої речовини його парціальна молярна ентропія складе:

$$\bar{S}_i = S_i^0 + R \ln V = S_i^0 + R \ln \frac{1}{C_i} = S_i^0 - R \ln C_i,$$

де  $S_i^0$  - член рівняння, що враховує величини, не залежні від  $C_i$ ;

$V$  - об'єм розчину;

$C_i$  - молярна концентрація розчиненої речовини.

Внаслідок того, що в розбавленому розчині молекули розчиненої речовини відокремлені один від одного великим числом молекул розчинника

і не взаємодіють один з одним, то при додаванні молекул розчиненої речовини до розведених розчинах процес супроводжується таким же зміною ентальпії, як і при додаванні молекул розчиненої речовини до чистого розчинника. У цьому випадку парціальна молярна ентальпія розчиненої речовини залишатиметься постійною величиною і визначиться рівнянням:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,j(j\neq i)} = \bar{H}_i = H_i^0$$

Тоді хімічний потенціал розчиненої речовини в розчині становитиме:

$$\mu_i = \bar{G}_i - T \bar{S}_i = H_i^0 - T(S_i^0 - R \ln C_i) = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln C_i$$

або

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

де  $\mu_i$ - хімічний потенціал розчиненої речовини;

$\mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$ - величина, що залежить тільки від температури, що

має сенс хімічного потенціалу розчиненого речовини при його концентрації в розчині, що дорівнює одиниці, за умови, що розчин зберігає властивості розведеного або стандартного потенціалу розчиненої речовини.

Рівняння Гіббса-Дюгема для одномолярного розведеного розчину, що складається з  $n_1$  молей розчинника і  $n_2$  молей розчиненої речовини, має вид:

$$X_1 d\bar{G}_1 + X_2 d\bar{G}_2 = 0$$

С урахуванням цього можна записати:

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0$$

Якщо концентрація будь-якої речовини мала, то його концентрації, виражені через різні величини, пропорційні один одному. Тоді для розчиненої речовини справедливо:

$$C_2 = kX_2$$

С урахуванням цього рівняння хімічного потенціалу для розчиненої речовини можна записати у виді:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln(kX_2) = \mu_2^0 + RT \ln k + RT \ln X_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2$$

де  $\mu_2^0 = \mu_2^0 + RT \ln k$  - постійна, не залежна від концентрації розчиненої речовини.

Тоді рівняння можна записати у виді:

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d(\mu_2^0 + RT \ln X_2) = X_1 d\mu_1 + X_2 RT \frac{dX_2}{X_2} = X_1 d\mu_1 + RT dX_2$$

Так як  $X_1 + X_2 = 1$ , то  $dX_1 = -dX_2$ , тоді рівняння можна представити у вигляді:

$$X_1 d\mu_1 - RT dX_1 = 0$$

Звідки отримаємо

$$d\mu_1 = RT \frac{dX_1}{X_1} = RT d \ln X_1$$

Певне інтегрування рівняння дає:

$$\int_{\mu_1^0}^{\mu_1} d\mu_1 = \int_{X_1=1}^{X_1} RT d \ln X_1$$

або

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1$$

де  $\mu$  - хімічний потенціал чистого розчинника ( $X_1 = 1$ ).

Рівняння являє собою рівняння хімічного потенціалу розчинника в розбавленому розчині.

## ЗАКОН ГЕНРІ. ЗАКОН СІВЕРТСА

Розглянемо рівновагу розбавлений розчин - пар. Для умов рівноваги такої системи справедливо:

$$\mu_{i(\text{роз})} = \mu_{i(\text{газ})},$$

де  $\mu_{i(\text{роз})}$  - хімічний потенціал розчиненої речовини в розчині;

$\mu_{i(\text{газ})}$  - хімічний потенціал розчиненої речовини в газовій фазі.

Вважаючи пар розчиненої речовини ідеальним газом, можна записати:

$$\mu_{i(\text{роз})}^0 + RT \ln C_i = \mu_{i(\text{газ})}^0 + RT \ln P_i,$$

де  $P_i$  - тиск пари розчиненої речовини над розчином.

Після перетворення рівняння отримаємо:

$$\ln \frac{C_i}{P_i} = \frac{\mu_{i(\text{газ})}^0 - \mu_{i(\text{роз})}^0}{RT}$$

Величини, що входять в праву частину рівняння не залежать ні від концентрації розчиненого речовини ні від тиску його пари над розчином, а залежать тільки від температури. Тому, якщо температура постійна, то можна записати:

$$\ln \frac{C_i}{P_i} = \text{Const}$$

або

$$\frac{C_i}{P_i} = \text{Const} = \Gamma_i$$

або

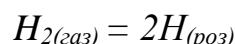
$$C_i = \Gamma_i \cdot P_i$$

де  $\Gamma_i$  - постійна Генрі.

Рівняння виражають закон Генрі. Закон Генрі говорить: концентрація розчиненої речовини в рідині пропорційна тиску пара розчиненої речовини над розчином.

Слід зазначити, що закон Генрі справедливий для розчинення газу в молекулярних рідинах.

При розчиненні багатоатомних газів в твердих або розплавлених металах і сплавах, розчинені в розплаві гази знаходяться в атомарному стані. Наприклад, процес розчинення водню в рідкому металі можна виразити рівнянням:



Для умови рівноваги в такій системі можна записати:

$$\Delta \bar{G} = 2\bar{G}_H - \bar{G}_{H_2} = 0$$

або

$$2\mu_H^0 + 2RT \ln C_H = \mu_{H_2}^0 + RT \ln P_{H_2}$$

Після перетворення отримаємо:

$$\ln \frac{C_H^2}{P_{H_2}} = \frac{\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0}{RT}$$

Величини, що входять в праву частину рівняння не залежать ні від концентрації розчиненої речовини ні від тиску його пари над розчином, а залежать тільки від температури. Тому, якщо температура постійна, то можна записати:

$$\ln \frac{C_H^2}{P_{H_2}} = Const$$

або

$$\frac{C_H^2}{P_{H_2}} = Const = \Gamma_{H_2}$$

або

$$C_H = (P_{H_2} \Gamma_{H_2})^{\frac{1}{2}}$$

Таким чином, для розчинності, водню в розплавленому металі можна записати:

$$C_H = \varepsilon_{H_2} (P_{H_2})^{\frac{1}{2}}$$

де  $\varepsilon_{H_2} = \Gamma_{H_2}^{\frac{1}{2}}$  - постійна Генрі.

Рівняння виражає закон Сівертса. Він говорить: *розчинність газу в металах і сплавах пропорційна кореню квадратному з тиску газу над металом.*

У такому вигляді він справедливий для розчинення двохатомних газів в твердих і розплавлених металах і сплавах.

## ЗАКОН РАУЛЯ

Розглянемо рівновагу розбавлений розчин - газ. Для умови рівноваги такої системи справедливо:

$$\mu_{1(\text{роз})} = \mu_{1(\text{газ})}$$

або

$$\mu_{1(\text{роз})}^0 + RT \ln X_1 = \mu_{1(\text{газ})}^0 + RT \ln P_1$$

Після перетворення отримаємо:

$$\ln \frac{P_1}{X_1} = \frac{\mu_{1(\text{роз})}^0 - \mu_{1(\text{газ})}^0}{RT}$$

Величини, що входять в праву частину рівняння не залежать ні від концентрації розчиненої речовини ні від тиску його пари над розчином, а залежать тільки від температури. Тому, якщо температура постійна, то можна записати:

$$\ln \frac{P_1}{X_1} = \text{Const}$$

або

$$\frac{P_1}{X_1} = \text{Const}$$

З'ясуємо фізичний зміст постійної величини. Якщо  $X_1 = 1$ , то наша система буде представляти собою чистий розчинник. Тоді тиск пари  $P_1$  буде представляти собою рівноважний тиск пари чистого розчинника  $P$  або  $\text{Const} = P_1^0$ . Тоді рівняння прийме вид:

$$P_1 = X_1 P_1^0,$$

де  $P_1$  - тиск пари розчинника над розчином;

$P_1^0$  - тиск пари розчинника над чистим розчинником;

$X_1$  - молярна частка розчинника в розчині.

Оскільки для  $X_1$  завжди справедливо  $X_1 < 1$ , то з рівняння випливає, що  $P_1 < P$ . Рівняння виражає закон Рауля для розчинника у розведеному розчині. Закон Рауля говорить: тиск пари розчинника над розчином завжди менше тиску пари розчинника над чистим розчинником і пропорційно молярній частці розчинника в розчині.

Розглянемо розбавлений розчин, що складається з  $n_1$  молей розчинника і  $n_2$  молей розчиненої речовини. Тоді атомні частки розчинника і розчиненої речовини в розчині складуть  $X_1$  і  $X_2$  відповідно. Оскільки  $X_1 + X_2 = 1$  і  $X_1 = 1 - X_2$ , то рівняння можна записати у виді:

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^0$$

Перетворюючи, отримаємо

$$X_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$$

Рівняння також являє собою закон Рауля. В даному випадку він формулюється так: *відносне зниження пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини.*

## ПІДВИЩЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ КИПІННЯ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН

Будь-яка рідина закипає при температурі, при якій тиск її насичених парів дорівнює зовнішньому тиску. Якщо розбавлений розчин містить нелетку розчинену речовину, то тиск пари над розчином буде визначатися тільки тиском пари розчинника. Такий розчин закипить при температурі, при якій тиск насиченої пари розчинника буде дорівнювати зовнішньому тиску.

Наслідком закону Рауля є те, що розбавлений розчин нелетючої речовини буде кипіти при більш високій температурі, ніж чистий розчинник. Якщо чистий розчинник при нормальних умовах закипає при температурі  $T_0$ , то це означає, що при даній температурі тиск пари розчинника дорівнює одній атмосфері. Розчин нелетючої речовини при цій температурі не буде закипати, так як відповідно до закону Рауля тиск пари розчинника над розчином буде менший, ніж тиск пари розчинника над розчином при даній температурі, тобто менший, ніж одна атмосфера.

Для того щоб розчин закипів, його необхідно нагріти до температури  $T$ , при якій тиск пари розчинника над розчином дорівнював би одній атмосфері.



Тоді підвищення температури кипіння розчину складе:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0$$

Закон Рауля для умов кипіння розчину при нормальних умовах можна записати у виді:

$$l = X_1 P_1^0,$$

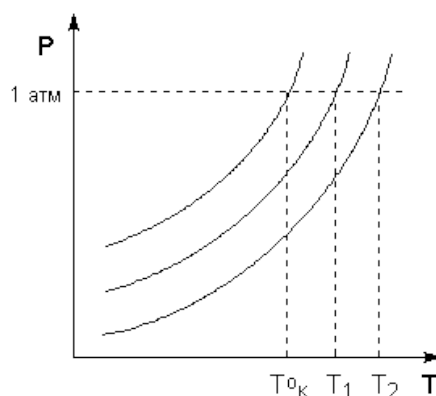
де  $l$  - тиск пари розчинника над розчином в умовах кипіння, дорівнює одній атмосфері.

Логарифмування рівняння дає:

$$\ln P_1^0 + \ln X_1 = 0$$

Повторне диференціювання рівняння по температурі дає:

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} + \frac{d \ln X_1}{dT} = 0$$



$T_0$  - температура кипіння чистого розчинника;

$T_1, T_2$  - температури кипіння розчинів.

Рис. 2. Підвищення температури кипіння розчину

Рівняння Клаузіуса-Клапейрона для процесу кипіння чистого розчинника буде у виді:

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2},$$

де  $\Delta H_{\text{вип}}$  - теплота випаровування чистого розчинника.

Після підстановки у рівняння отримаємо:

$$\frac{d \ln X_1}{dT} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}$$

Після розділення змінних в рівнянні отримаємо:

$$d \ln X_1 = - \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Проінтегрувавши рівняння в межах станів чистий розчинник - розчин:

$$\int_{X=1}^{X_1} d \ln X_1 = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Звідки отримаємо:

$$\ln X_1 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Після перетворень можна записати:

$$\ln X_1 = - \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{T - T_0}{T T_0} = - \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{вип}}}{T T_0}$$

Якщо молярна частка розчиненої нелетючої речовини в розведеному розчині дорівнює  $X_2$ , то повинна виконуватись нерівність  $X_1 \gg X_2$ . Оскільки  $X_1 + X_2 = 1$ , то рівняння можна записати у виді:

$$- \ln(1 - X_2) = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T T_0}$$

Оскільки  $T_0$  незначно відрізняється від  $T$ , то без великої похибки можна допустити, що  $T \cdot T_0 = T^2$ . Тоді рівняння можна записати у виді:

$$- \ln(1 - X_2) = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T^2}$$

Величина  $\ln(1 - X_2)$  може бути розкладена в ряд:

$$\ln(1 - X_2) = - X_2 - \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_2^3}{3} - \dots$$

Якщо  $X_2 \leq 0,02$ , то з точністю до 1% в рівнянні можна обмежитись тільки першим членом. Тоді рівняння прийме вид:

$$X_2 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T^2}$$

Перетворюючи, отримаємо рівняння для підвищення температури кипіння розведеного розчину нелетючої речовини:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot X_2$$

Якщо розбавлений розчин складається з  $n_1$  молей розчинника і  $n_2$  молей розчиненої речовини, то молярна частка розчиненої речовини визначиться рівнянням:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

або

$$X_2 = \frac{n_2}{\frac{g_1}{M_1}} = \frac{n_2 M_1}{1000}$$

де  $g_1$  - маса розчинника;

$M_1$  - молекулярна вага розчинника.

Якщо  $g_1 = 1000$  г, то  $n_2$  представлятиме число молей розчиненої речовини, що припадають на 1000 г розчинника, тобто моляльну концентрацію ( $b_2$ ) розчиненої речовини. Тоді зв'язок між моляльною концентрацією і молярною часткою розчиненої речовини в розчині буде виражатися рівнянням:

$$X_2 = \frac{b_2 M_1}{1000}$$

З урахуванням цього рівняння прийме вид:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot \frac{b_2 M_1}{1000}$$

Після перетворень отримаємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{1000 \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{M_1}} \cdot b_2 = \frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{\text{вип}}} \cdot b_2,$$

де  $\lambda_{\text{вип}}$  - питома теплота випаровування чистого розчинника,  $\frac{\text{Дж}}{\text{г}}$ ;

$b_2$  - моляльна концентрація розчиненої речовини.

Вираз  $\frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{\text{вип}}}$  є ебуліоскопічною постійною  $K_{\text{еб}}$  розчинника:

$$K_{e\delta} = \frac{RT_0^2}{1000\lambda_{\text{кин}}}$$

Ебуліоскопічна постійна характеризує природу розчинника, так як в неї входять властивості фізичні чистого розчинника: температура кипіння і питома теплота випаровування. Ебуліоскопічна постійна представляє собою підвищення температури кипіння розчину, в якому молярна концентрація розчиненої речовини дорівнює одиниці, за умови, що розчин зберігає властивості розведеного розчину.

З урахуванням рівняння маємо:

$$\Delta T_{\text{кин}} = K_{e\delta} b_2$$

У рівнянні не враховані фізико-хімічні властивості розчиненої речовини. Це означає, що підвищення температури кипіння не повинно залежати від природи розчиненої речовини.

Таким чином, підвищення температури кипіння розбавлених розчинів нелетких речовин залежить від природи розчинника, концентрації розчиненої речовини і не залежить від природи розчиненої речовини.

Молярну концентрацію розчиненої речовини можна уявити у виді рівняння:

$$b_2 = \frac{1000g_2}{M_2g_1},$$

де  $g_2$  - маса розчиненої речовини;

$g_1$  - маса розчинника;

$M_2$  - молекулярна вага розчиненої речовини.

Поєднуючи рівняння, отримаємо:

$$M_2 = \frac{1000K_{e\delta}g_2}{\Delta T_{\text{кин}}g_1}$$

Таким чином, вимірювання підвищення температури кипіння розведеного розчину дозволяє визначити молекулярну масу нелетючої розчиненої речовини. Метод визначення молекулярної маси розчиненої

речовини з вимірювання підвищення температури кипіння розчину називається ебуліоскопією.

### ЗНИЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАМЕРЗАННЯ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН

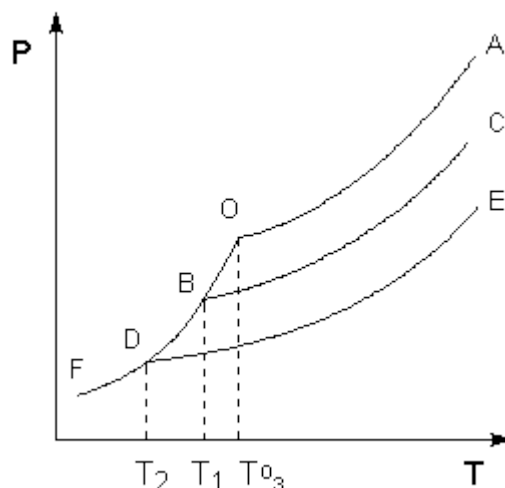
Будь-яка речовина в рідкому стані твердне при температурі, при якій тиск насиченої пари над твердою і рідкою фазами цієї речовини однаково. Якщо розбавлений розчин містить нелетку розчинену речовину, то тиск пари над розчином буде визначатися тільки тиском пари розчинника. У цьому випадку розчин буде укріплятися при температурі, при якій тиск насиченої пари розчинника над рідкою і твердою фазами однаковий.

Наслідком закону Рауля є те, що розбавлені розчини нелетких речовин тверднуть при більш низькій температурі, ніж чистий розчинник. Оскільки тиск пари над розчином при інших рівних умовах завжди менший, ніж тиск пари над чистим розчинником, то він буде менший за тиск пари над розчинником при температурі замерзання або тиску пари над твердою фазою. Тому розчин не затвердіє при температурі замерзання чистого розчинника  $T_0$ .

Для того щоб тиск пари над розчином стало рівним тиску пари над чистим твердим розчинником, необхідно охолодити розчин до температури  $T$ .

Тоді зниження температури замерзання розчину складе:

$$\Delta T_{зам} = T_0 - T$$



$T_0$  - температура замерзання чистого розчинника;

$T_1, T_2$  - температури замерзання розчинів.

Рис. 3. Зниження температури замерзання розчину.

Рівняння Клаузіуса-Клапейрона для процесу сублімації і випаровування розчину можна записати у виді:

$$\frac{d \ln P_{i(m\epsilon)}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{суб}}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P_{i(p)}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}$$

де  $\Delta H_{\text{суб}}$  - тепловий ефект процесу сублімації розчинника;

$\Delta H_{\text{вип}}$  - тепловий ефект процесу випаровування розчинника.

Для температури замерзання розчину, коли при замерзанні в тверду фазу переходить чистий розчинник, можна записати:

$$P_{l(p)} = P_{l(p)}^0 = P_1^0$$

та

$$P_{l(m\epsilon)} = P_1$$

де  $P$  - тиск розчину над чистим рідким розчинником;

$P_1$  - тиск пари розчинника над розчином.

$$\frac{d \ln \frac{P_1}{P_1^0}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{суб}} - \Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}$$

де  $\Delta H_{\text{суб}} - \Delta H_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{пл}}$  - теплота плавлення чистого розчинника.

Із закону Рауля для розчинника випливає, що

$$\frac{P_1}{P_1^0} = X_1,$$

де  $X_1$  - молярна частка розчинника в розчині.

Тоді рівняння прийме вид:

$$\frac{d \ln X_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}$$

або

$$d \ln X_1 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Проінтегруємо рівняння в межах станів чистий розчинник - розчин:

$$\int_{X_1=1}^{X_1} d \ln X_1 = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Звідки отримаємо:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Після перетворень можна записати:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{TT_0} = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{TT_0}$$

Якщо молярна частка розчиненої нелетючої речовини в розведеному розчині дорівнює  $X_2$ , то повинна виконуватись нерівність  $X_1 \gg X_2$ . Оскільки  $X_1 + X_2 = 1$ , то рівняння можна записати у виді:

$$\ln(1 - X_2) = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{TT_0}$$

Оскільки  $T_0$  незначно відрізняється від  $T$ , то без великої погрішності можна допустити, що  $T \cdot T_0 = T$ . Тоді рівняння можна записати у виді:

$$\ln(1 - X_2) = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{T_0^2}$$

Величина  $\ln(1 - X_2)$  може бути розкладена в ряд:

$$\ln(1 - X_2) = -X_2 - \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_2^3}{3} - \dots$$

Якщо  $X_2 \leq 0,02$ , то з точністю до 1% в рівнянні можна обмежитися тільки першим членом. Тоді рівняння прийме вид:

$$X_2 = \frac{\Delta H_{nl}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{nl}}{T_0^2}$$

Перетворюючи, отримаємо рівняння для підвищення температури кипіння розведеного розчину нелетючої речовини:

$$\Delta T_{зам} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{nl}} \cdot X_2$$

Якщо розбавлений розчин складається з  $n_1$  молей розчинника і  $n_2$  молей розчиненої речовини, то молярна частка розчиненої речовини визначається рівнянням:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

або

$$X_2 = \frac{n_2}{\frac{g_1}{M_1}} = \frac{n_2 M_1}{1000}$$

де  $g_1$  - маса розчинника;

$M_1$ - молекулярна маса розчинника.

Якщо  $g_1 = 1000$ г, то  $n_2$  представлятиме число молей розчиненої речовини, що припадають на 1000 г розчинника, тобто молярну концентрацію ( $b_2$ ) розчиненої речовини. Тоді зв'язок між молярною концентрацією і молярною часткою розчиненої речовини в розчині буде виражатися рівнянням:

$$X_2 = \frac{b_2 M_1}{1000}$$

З урахуванням вищезначеного рівняння прийме вид:

$$\Delta T_{зам} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{nl}} \cdot \frac{b_2 M_1}{1000}$$



Після перетворень отримаємо:

$$\Delta T_{зам} = \frac{RT_0^2}{1000 \frac{\Delta H_{пл}}{M_1}} \cdot b_2 = \frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{пл}} \cdot b_2,$$

де  $\lambda_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{M_1}$  - питома теплота плавлення чистого розчинника,  $\frac{Дж}{г}$ ;

$b_2$  - моляльна концентрація розчиненої речовини.

Вираз  $\frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{пл}}$  є криоскопічною сталою  $K_{зам}$  розчинника:

$$K_{зам} = \frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{пл}}$$

Криоскопічна стала характеризує природу розчинника, так як в неї входять властивості фізичні чистого розчинника: температура плавлення і питома теплота плавлення. Криоскопічна стала являє собою зниження температури замерзання розчину, в якому моляльна концентрація розчиненої речовини дорівнює одиниці, за умови, що розчин зберігає властивості розведеного розчину.

З урахуванням вищезначеного рівняння прийме вид:

$$\Delta T_{зам} = K_{зам} b_2$$

У рівнянні не враховано фізико-хімічні властивості розчиненої речовини. Це означає, що зниження температури замерзання не повинно залежати від природи розчиненої речовини.

Таким чином, зниження температури замерзання розбавлених розчинів нелетких речовин залежить від природи розчинника, концентрації розчиненої речовини і не залежить від природи розчиненої речовини.

Моляльну концентрацію розчиненої речовини можна уявити у вигляді рівняння:

$$b_2 = \frac{1000 g_2}{M_2 g_1},$$

де  $g_2$  - маса розчиненої речовини;

$g_1$  - маса розчинника;

$M_2$  - молекулярна маса розчиненої речовини.

Зіставляючи рівняння, отримаємо:

$$M_2 = \frac{1000K_{зам} g_2}{\Delta T_{зам} g_1}$$

Таким чином, вимірювання зниження температури замерзання розведеного розчину дозволяє визначити молекулярну масу нелетючої розчиненої речовини. Метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за допомогою вимірювання температури замерзання розчину називається кріоскопією.

## ОСМОТИЧНИЙ ТИСК

Пояснимо поняття осмосу в розчинах. Помістимо в судину (А) чистий розчинник. Трубка (В) закінчується розширенням. Широкий кінець цієї трубки закривається напівпроникною перегородкою (С). У трубку (В) наливається розчин до рівня рідини в судині (А). Через напівпроникну перегородку розчинник з судини (А) переходить в розчин в судині (В).

Мимовільний перехід розчинника через напівпроникну перегородку в розчин називається *осмосом*.

Частки розчиненої речовини через напівпроникну перегородку перейти при цьому не можуть. Об'єм розчину в трубці (В) збільшується. Через деякий час підйом рівня розчину припиниться. Цьому стану відповідає рівність двох протилежних сил: сили осмотичного тиску, сприяючі всмоктуванню розчинника в розчин, і гідростатичного тиску стовпа рідини (h), що перешкоджає осмосу.

Якщо в судину (А) помістити розчин з концентрацією більшою, ніж в (В), то розчинник переходитиме з (В) в (А) (зворотній осмос). Зворотній осмос спостерігається і при створенні тиску в трубці В більше осмотичного. При цьому виникає міграція молекул розчинника з розчину в судину А. За цим методом опріснюють морську воду.

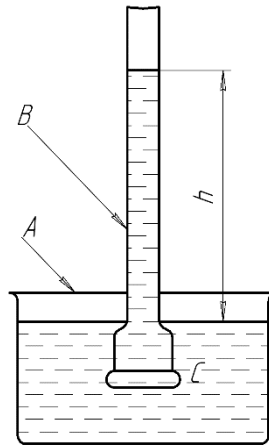


Рис. 4. Простий прилад для вимірювання осмотичного тиску

*A* – зовнішня судина, *B* – внутрішня судина, *З* – напівпроникна мембрана

Осмотичний тиск залежить від концентрації розчиненої речовини і температури за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT ,$$

де  $\pi$  - осмотичний тиск, Па;

$C$  - концентрація розчиненої речовини в розчині, моль/м<sup>3</sup>;

$R$  - газова постійна, Дж/(моль К);

$T$  - температура, К.

Рівняння справедливе для розбавлених розчинів неелектролітів. У розчинах електролітів із-за дисоціації на іони, число часток буде більше, ніж в розчинах неелектролітів, при тій же концентрації. Внаслідок цього, осмотичний тиск буде більший:

$$\pi = iCRT ,$$

де  $i$  - ізотонічний коефіцієнт,  $i > 1$ .

Явище осмосу і осмотичний тиск грають важливу роль в життєдіяльності живих і рослинних організмів, в технологічних процесах - скрізь, де є напівпроникні перегородки.

Нормальний осмотичний тиск клітинного соку у людини 7,5 -7,9 атм. Будь-яке порушення осмотичного тиску викликає захворювання або свідчить

про захворювання. У вогнищі запалення осмотичний тиск збільшується до 15-20 атм.

Наприклад, дріжджова клітина, поміщена у дистильовану воду набухатиме і стане пружною і еластичною. В деяких випадках надмірна вода може привести до розриву оболонки і загибелі клітин (наприклад, червоні кров'яні тільця гинуть під час потрапляння води всередину, відбувається, так званий, *гемоліз*).

Якщо клітина поміщена в концентрований розчин, то відбувається перехід води з соку клітини в розчин, зневоднення клітин, зморщування їх, це так званий, **плазмоліз**, який викликає порушення нормального перебігу фізичних і хімічних процесів.

В процесі консервації і цукор, і сіль викликають плазмоліз клітин мікроорганізмів і, тим самим, знезаражують систему. Крім того, плазмоліз рослинних клітин в розчині солі порушує напівпроникні клітинні оболонки. При цьому виділяється клітинний сік, що містить цукор, який є основою молочно-кислого бродіння. Отримана молочна кислота є антисептиком і надає специфічного смаку продукту.

## ПОНЯТТЯ ПРО АКТИВНІСТЬ КОМПОНЕНТА

Розглянуті вище розбавлені розчини відносяться до класу ідеальних розчинів. Рівняння, виведені для опису цих розчинів, не придатні для термодинамічного аналізу реальних металургійних систем: сплавів, шлаків, штейнів та ін. Особливістю таких є наявність в них взаємодії між частками компонентів розчину.

Саме наявність цієї взаємодії обумовлює відхилення в поведінці компонентів розчину від поведінки компонентів в ідеальних розчинах. Термодинамічні рівняння, виведені для ідеальних розчинів, дозволяють на основі властивостей компонентів передбачати властивості розчину в цілому і

навпаки. Тому виникло завдання знайти таку характеристику розчинів, яка могла б зв'язати властивості реальних розчинів, і на підставі якої можна було хоча б наближено передбачати властивості реального розчину на основі відомих властивостей компонентів. Із загальних міркувань ця характеристика повинна відповідати наступним вимогам:

- Через неї повинні легко виражатися термодинамічні властивості розчину;
- У граничних випадках, коли реальний розчин стає ідеальним, вона повинна збігатися з концентрацією;
- За допомогою цієї характеристики бажано зберегти форму рівнянь, що виражають закони ідеальних розчинів.

Усім цим вимогам відповідає термодинамічна активність. Під термодинамічної активністю розуміють величину, після підстановки якої в рівняння для ідеальних розчинів замість концентрації компонента, стає можливим використовувати ці рівняння для термодинамічного аналізу реальних розчинів.

Одним з основних термодинамічних рівнянь теорії розчинів є рівняння хімічного потенціалу. Це рівняння має вигляд:

- Для розчиненої речовини розведеного розчину

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i;$$

- Для розчинника розведеного розчину

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1;$$

- Для будь-якого компонента ідеального розчину

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

З урахуванням визначення термодинамічної активності рівняння хімічного потенціалу компонента реального розчину буде мати вид:

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln a_i,$$

де  $\mu_i$  - хімічний потенціал  $i$  - го компонента реального розчину;

$\mu$  - стандартний потенціал  $i$  - го компонента реального розчину;

$a_i$  - термодинамічна активність  $i$  - го компонента реального розчину.

З рівняння видно, що  $\mu_i = \mu_i^{cm}$ . Таким чином, в стандартному стані активність компонента реального розчину дорівнює одиниці. Очевидно, що для компонентів ідеальних розчинів  $\mu_i^{cn} = \mu_i^0$ .

Термодинамічна активність є безрозмірною величиною і визначається тиском насиченої пари компонента. Розглянемо рівновагу розчин - пар. Для умов рівноваги справедливо:

$$\mu_i = \mu_{i(\text{газ})} = \mu_{i(\text{газ})}^0 + RT \ln P_i$$

З іншого боку для стандартного стану, як і для будь-якого, можна записати:

$$\mu_i^{cm} = \mu_{i(\text{газ})}^0 + RT \ln P_i^{cm}$$

Віднімаючи рівняння, отримаємо:

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{cm}}$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}}$$

Таким чином, термодинамічна активність визначається як відношення тиску пари компонента над реальним розчином до тиску пара цього компонента в стандартному стані.

## ВИБІР СТАНДАРТНОГО СТАНУ

Для розрахунку активності компонента реального розчину крім тиску пари компонента над реальним розчином необхідно знати стандартний стан цього компонента для визначення тиску його пари у цьому стані. Зазвичай в якості стандартного вибирається такий стан компонента, при якому поведінка реального розчину стає таким же, як і ідеального. У такому стані активність компонента збігається з його концентрацією.

Виберемо стандартний стан для компонентів реального розчину, близької до скоєного розчину. Для будь-якого компонента ідеального розчину справедливий закон Рауля:

$$X_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

Для активності компонента реального розчину можна записати:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}}$$

Для стандартного стану компонента реального розчину справедливо:

$$a_i = X_i$$

або

$$\frac{P_i}{P_i^0} = \frac{P_i}{P_i^{cm}}$$

звідки видно, що

$$P_i^{cm} = P_i^0$$

Оскільки  $P$  являє собою тиск пари компонента над чистим рідким компонентом, то в якості стандартного стану для будь-якого компонента реального розчину близького до ідеального розчину приймається чистий компонент. Тоді активність компонента такого розчину буде виражатися рівнянням:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

а закон Рауля для кожного компонента розчину виражається рівнянням:

$$P_i = a_i P_i^0,$$

де  $a_i$  - активність  $i$  - го компонента розчину;

$P_i$  - тиск пари  $i$  - го компонента над реальним розчином;

$P$  - тиск пари  $i$  - го компонента над чистим рідким компонентом.

Міркуючи аналогічним чином, можна показати, що в якості стандартного стану для розчинника в реальному розбавленому розчині приймається чистий рідкий розчинник.

Розглянемо стандартний стан для розчиненої речовини реального розведеного розчину. Для розчиненої речовини ідеального розбавленого розчину справедливий закон Генрі:

$$C_i = \Gamma_i P_i$$

Активність розчиненої речовини в розведеному розчині визначається рівнянням:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}}$$

Для стандартного стану розчиненої речовини реального розведеного розчину справедливо:

$$a_i = C_i$$

або

$$\Gamma_i P_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}}$$

З порівняння видно, що

$$P_i^{cm} = \frac{1}{\Gamma_i}$$

Рівняння відповідає такому стану реального розчину при якому починає дотримуватися закон Генрі. Тоді закон Генрі для розчиненої речовини буде мати вид:

$$a_i = \Gamma_i P_i$$

Кількісною мірою відхилення в поведінці компонентів реального розчину від поведінки компонентів в ідеальних розчинах служить коефіцієнт активності компонента. Для розчинника в реальному розбавленому розчині і будь-якого компонента реального розчину, близької до ідеального розчину, коефіцієнт активності виражається рівнянням:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i},$$

а для розчиненої речовини реального розведеного розчину рівнянням:



$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i},$$

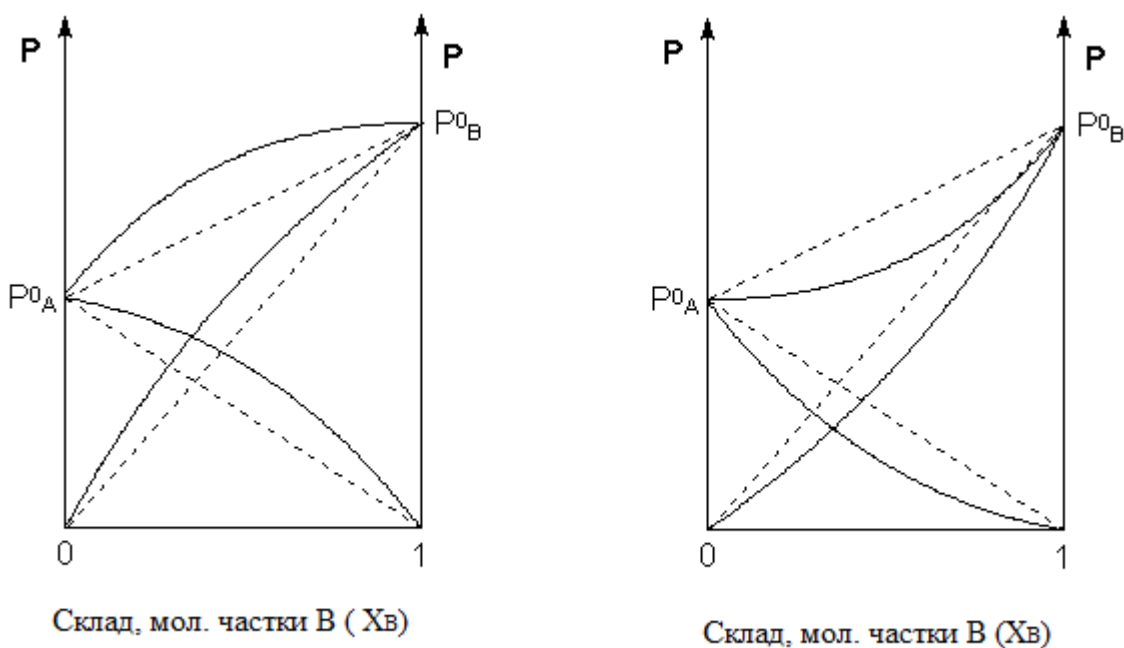
де  $\gamma_i$  - коефіцієнт активності і-го компонента розчину.

Якщо  $\gamma_i > 1$ , то говорять про позитивне відхилення в поведінці компонента від законів ідеальних розчинів. Якщо  $\gamma_i < 1$ , то говорять про негативне відхилення в поведінці компонента від законів ідеальних розчинів. І якщо  $\gamma_i = 1$ , то має місце ідеальний розчин.

### ВІДХИЛЕННЯ ВІД ЗАКОНУ РАУЛЯ В РЕАЛЬНИХ РОЗЧИНАХ.

Більшість реальних розчинів відхиляється від закону Рауля. Ці відхилення бувають двох типів: *позитивні* — відхилення тиску пари від лінійної залежності в бік більших значень і *негативні* — відхилення в бік менших значень.

Головними причинами відхилень є розпад асоціатів одного із компонентів, хімічна взаємодія між компонентами, зміна сил міжмолекулярної взаємодії при утворенні розчину.



Прикладом систем, в яких відбувається *розпад асоціатів*, є система спирт – насичений вуглеводень. Асоціати спирту розпадаються, компоненти

між собою не взаємодіють, тому утворення розчину супроводжується утворенням теплоти, теплота випаровування зменшується, розчин має значні позитивні відхилення тиску пари від лінійної залежності, пов'язані з тим, що виділення поодиноких молекул потребує меншої затрати енергії, ніж молекул, поєднаних в асоціати.

Якщо в системі утворюються сполуки між молекулами компонентів (ефір–хлороформ), утворення розчину супроводжується значним відхиленням теплоти, теплота випаровування більша, ніж для чистих (неасоційованих) компонентів, і тиск пари дає негативні відхилення від лінійної залежності.

Якщо в системі утворюються сполуки між молекулами компонентів (ефір-хлороформ), утворення розчину супроводжується інакшим відхиленням теплоти, теплота випаровування більша, ніж для чистих (неасоційованих) компонентів, і тиск пари дає негативні відхилення від лінійної залежності.

Третій фактор пов'язаний із зміною сил міжмолекулярної взаємодії при утворенні розчину. В системах з компонентів, близьких за молекулярними властивостями, сили взаємодії між молекулами різних компонентів мало відрізняються від сил взаємодії однакових молекул, тому при утворенні розчину умови існування молекул даного компонента істотно не змінюються і розчини поводять себе як ідеальні.

Якщо ж розчин утворюється з несхожих компонентів, то сили взаємодії між молекулами різних компонентів відрізняються від сил взаємодії однакових молекул. І умови існування молекул даного компонента в розчині будуть відрізнятися від умов існування їх в чистому компоненті. Це призведе до відхилення від ідеальності.

Третій фактор ніколи не викликає таких сильних відхилень, як перші два, але він діє в більшості систем і при відсутності впливу перших двох факторів.

## ЗАКОНИ КОНОВАЛОВА

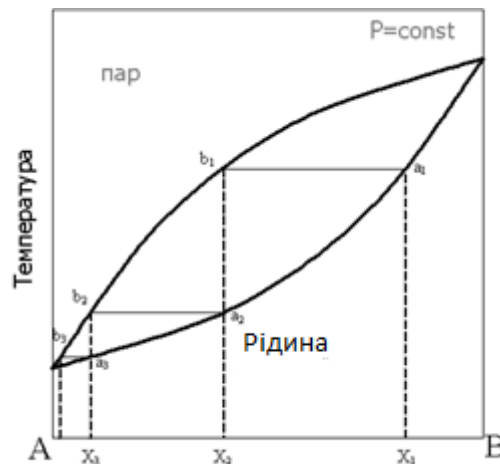
Закони Коновалова описують процеси, що протікають в рівноважних системах "рідкий розчин - пар" під дією температури або тиску.

### *Перший закон Коновалова*

Перший закон Коновалова (1881 р.) описує процес фракційної перегонки:

*насичений пар у порівнянні з рівноважним розчином збагачений компонентом, додавання якого до системи підвищує загальний тиск пари*

Розглянемо фазову діаграму при постійному тиску для бінарної системи в координатах складу - температура:



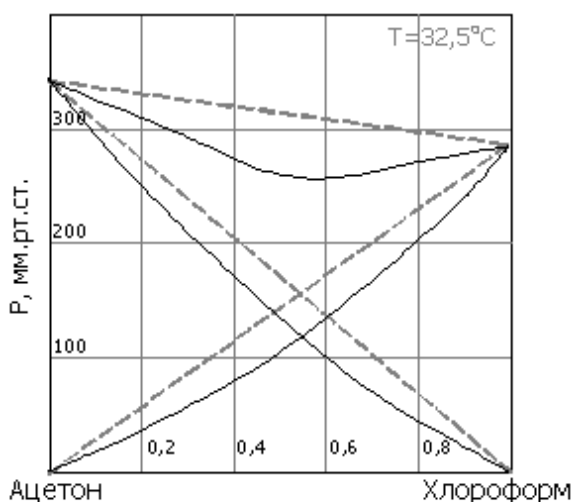
При нагріванні вихідної суміші складу  $X_1$  кипіння почнеться в точці  $a_1$ . При цьому склад перших порцій пара відповідає точці  $b_1$ . При конденсації цього пара утворюється суміш складу  $X_2$ , в якій частка компонента А вище, порівняно з вихідною сумішшю. Нагрівання цієї суміші призведе до отримання конденсату складу  $X_3$  і так далі, аж до виділення чистого компонента А. Відзначимо, що при кипінні суміші складу  $X_1$  склад рідини буде збагачуватися компонентом В, відповідно температура киплячої рідини буде підвищуватися до тих пір, поки в рідині не залишиться тільки компонент В.

Послідовні перегонки в промислових умовах об'єднані в один автоматизований процес в дефлегмаційних і ректифікаційних колонах.

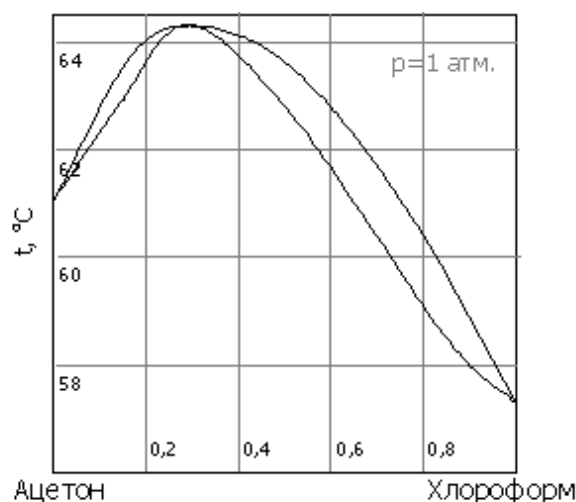
### *Другий закон Коновалова*

Другий закон Коновалова (1881 р.) описує розчини з відхиленнями від властивостей ідеальних розчинів і пояснює існування азеотропних розчинів, склад яких при перегонці не змінюється:

*Екстремуми на кривих повного тиску пари відповідають такій рівновазі розчину і насиченої пари, при якому склад обох фаз однаковий*



Тиск пари в системі ацетон-хлороформ



Температура кипіння суміші в системі ацетон-хлороформ

### *Доказ другого закону Коновалова*

Згідно рівняння Дюгема-Маргулес, яке описує рівновагу в ідеальних бінарних розчинах газів або тиск насиченої пари над ідеальним бінарним рідким розчином

$$(1 - x)d \ln p_1 = -x d \ln p_2$$

або

$$(1 - x) \frac{dp_1}{p_1} = -x \frac{dp_2}{p_2}$$

де  $x$  - мольна частка другого компонента в розчині,

$p_1$  і  $p_2$  - парціальні тиски першого і другого компонента.

Звідси випливає, що

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2$$

За законом Дальтона

$$p_2 = yp$$

$$p_1 = (1-y)p$$

де  $(1-y)$  і  $y$  - молярні частки першого і другого компонента в насиченому парі,

$p$  - загальний тиск в системі.

Тоді

$$dp_1 = -\frac{x(1-y)}{(1-x)y} dp_2$$

Оскільки загальний тиск є сума парціальних, то  $dp = dp_1 + dp_2$  .

Підставивши в цей вираз значення  $dp_1$  з попереднього отримаємо

$$dp = \left(1 - \frac{x(1-y)}{(1-x)y}\right) dp_2$$

Розділивши обидві частини на  $dx$  і розкривши дужки отримаємо, що

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(y-x)}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx}$$

У екстремуму  $dp/dx = 0$  , Отже

$$\frac{(y-x)}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = 0$$

Оскільки  $dp_2/dx > 0$  , так як з ростом концентрації другого компонента зростає і його парціальний тиск, то рівняння може дотримуватися тільки якщо  $x = y$  - Коли склад пари і розчину однаковий, що й доводить другий закон Коновалова.

Розчини, склад яких відповідає точці екстремуму, киплять при постійній температурі, а їх склад при перегонці не змінюється. Такі розчини називаються "азеотропними розчинами" або "азеотропи". Поділ азеотропу

методом фракційної перегонки неможливо. Для поділу таких розчинів використовують хімічні методи, перегонку з третім компонентом або фракційну перегонку при іншому тиску.

### ЗАКОН РОЗПОДІЛУ

Розглянемо процес переходу будь-якої речовини з фази 1 у фазу 2. При встановленні стану рівноваги ця речовина певним чином розподілиться між цими фазами. Умовою рівноваги такої гетерогенної системи буде рівність хімічних потенціалів речовини в обох фазах:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

де  $\mu_i^1$  - хімічний потенціал компонента у фазі 1;

$\mu_i^2$  - хімічний потенціал компонента у фазі 2.

Якщо розподіляюча речовина утворює з фазами розбавлений розчин і є в них розчиненою речовиною, то хімічні потенціали речовини у фазах будуть виражатися рівняннями:

$$\mu_i^1 = \mu_i^{0,1} + RT \ln C_i^1$$

та

$$\mu_i^2 = \mu_i^{0,2} + RT \ln C_i^2$$

Підставляючи, отримаємо:

$$\mu_i^{0,1} + RT \ln C_i^1 = \mu_i^{0,2} + RT \ln C_i^2$$

Після перетворень можна записати:

$$\ln \frac{C_i^2}{C_i^1} = \frac{\mu_i^{0,1} - \mu_i^{0,2}}{RT}$$

Права частина рівняння, що включає стандартні потенціали, залежить тільки від температури. Якщо температура постійна, то права частина рівняння являє собою постійну величину. Тоді, якщо  $T = \text{const}$ , то й

$$\ln \frac{C_i^2}{C_i^1} = \text{Const}$$

або

$$\frac{C_i^2}{C_i^1} = K.$$

де  $K$  - константа рівноваги.

Константа рівноваги в рівнянні називається константою розподілу або коефіцієнтом розподілу, а саме рівняння носить назву закону розподілу.

Якщо розподіляюча речовина утворює з фазами ідеальний розчин, то з урахуванням рівняння хімічного потенціалу у ідеальному розчині, рівняння можна записати у виді:

$$\mu_i^{0,1} + RT \ln X_i^1 = \mu_i^{0,2} + RT \ln X_i^2$$

Роблячи перетворення, аналогічні попередньому випадку, отримаємо рівняння закону розподілу, коли речовина утворює з фазами ідеальний розчин:

$$\frac{X_i^2}{X_i^1} = K.$$

Якщо при розподілі твердого тіла утворюється реальний розчин, то з урахуванням рівняння хімічного потенціалу для компонента реального розчину рівняння можна записати у виді:

$$\mu_i^{cu1} + RT \ln a_i^1 = \mu_i^{cm2} + RT \ln a_i^2$$

де  $a_i^1$  - активність компонента фазі 1;

$a_i^2$  - активність компонента у фазі 2.

Після перетворень отримаємо рівняння закону розподілу, коли розподіляється між фазами речовина і утворює з ними реальний розчин:

$$\frac{a_i^2}{a_i^1} = K$$

Таким чином, константа розподілу речовини між двома фазами визначається як відношення концентрацій цієї речовини у фазах в умовах рівноваги. Спосіб вираження концентрації речовини в фазах залежить від того, який розчин з фазами утворює розподіляюча речовина.

## РОЗДІЛЕННЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ШЛЯХОМ ПЕРЕГОНКИ

Відмінність у складі рідкої суміші і її насиченої пари дозволяє розділити ці суміші перегонкою. Розглянемо принципову схему розділення суміші складу «а».

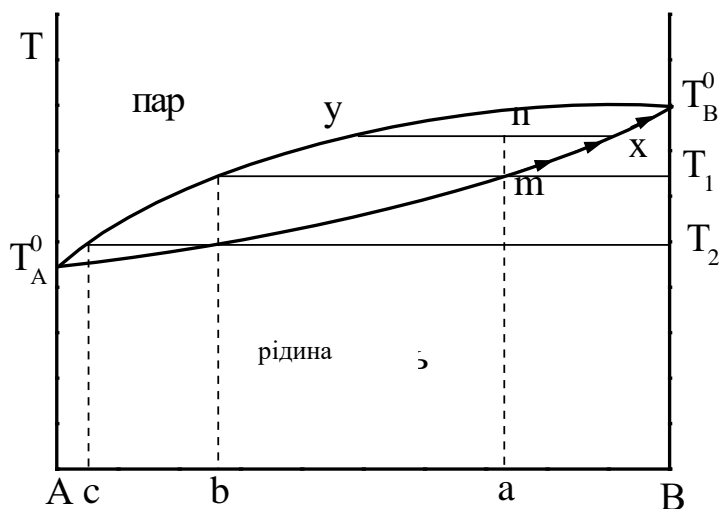


Рис. 5. Залежність складу рідини і пари від температури

Суміш закипає при температурі  $T_1$ , і дає насичений пар складу  $b$ , збагачений в порівнянні з початковою рідиною компонентом  $A$ . Якщо сконденсувати отриманий насичений пар, то отримаємо рідину складу  $b$ . Ця рідина кипить за температури  $T_2$  і дає насичений пар складу  $c$ , ще більш збагачений компонентом  $A$ . Повторюючи ці операції, можна отримати компоненти суміші в індивідуальному стані, з парової фази компонент  $A$ , а компонент  $B$  - з початкової суміші, склад якої при кипінні збагачується менш летким компонентом, досягаючи врешті-решт складу  $B$  (лінія  $mT_B^0$ )

У техніці розрізняють декілька типів перегонки: перегонка в рівновазі, проста перегонка, фракційна перегонка і ректифікація.

Перегонка в рівновазі характеризується тим, що вся пара знаходиться в рівновазі з рідиною. Якщо звернутися до Рис. 5, то в точці  $m$  при  $T_1$ , (початок кипіння), пари складу  $b$  дуже мало. Тому нагрівають систему до вищої температури, наприклад, до точки  $n$ . В цьому випадку в рівновазі знаходяться пара  $u$  і рідина  $x$ . Кількість пари визначається відрізком  $pn$ , кількість рідини



пу. Отриману пару відокремлюють від рідини і конденсують. Вочевидь цей метод не дає повного розділення сумішей, а лише збагачує конденсат одним з компонентів.

При простій перегонці пари, що утворюється, безперервно віддаляється і конденсується. Склад початкової рідини в перегінному кубі при цьому безперервно змінюється.

Якщо отриману пару конденсувати в певних інтервалах температур, то вийде проста фракційна перегонка.

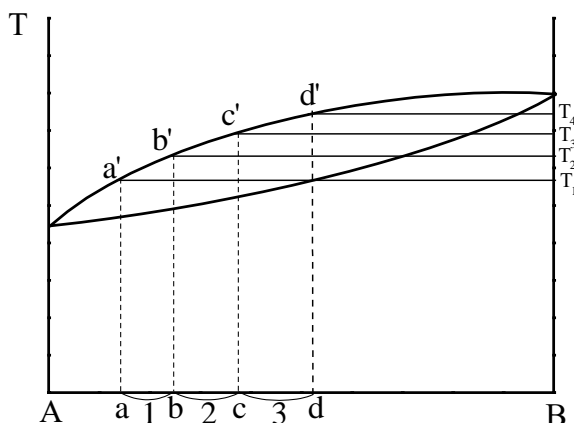


Рис. 6. Схема фракційної перегонки

Так, якщо при перегонці розчину «d» відводити пару в інтервалі температур кипіння від  $T_1$  до  $T_2$ , то отримаємо першу фракцію конденсату, склад якої є усередненим по відношенню до граничних значень  $a$  і  $b$ . При конденсації пари в інших інтервалах температур отримують фракції іншого складу: від  $T_2$  до  $T_3$  фракцію 2 ( $b - c$ ), від  $T_3$  до  $T_4$  фракцію 3 ( $c - d$ ).

Найбільш ідеальним процесом розділення є ректифікація, об'єднує послідовний ряд перегонки в рівновазі в один автоматизований процес. Апарат складається з куба з початковою сумішшю і колонки з рядом "тарілок".

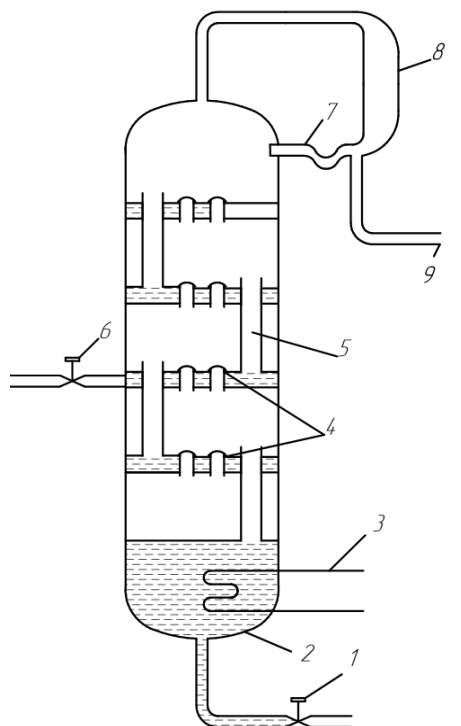


Рис. 7. Схема ректифікаційної установки

- 1 – спусковий кран;
- 2 – казан;
- 3 – нагрівач;
- 4 – трубки для пари, що підіймається;
- 5 – переливи для стікаючої рідини;
- 6 – кран живлення колони;
- 7 – подача флегми;
- 8 – конденсатор;
- 9 – спуск конденсату.

Рідина складу «а» закипає при  $T_1$  і пар 1, що утворюється, з великим вмістом компоненту А в порівнянні з початковою рідиною, піднімається на нижню тарілку, де знаходиться конденсат, що містить дещо більше летючого компоненту, чим початкова суміш (так звана флегма).

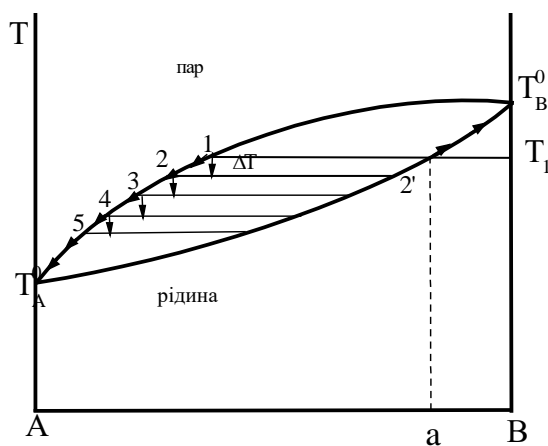


Рис. 8. Зміна складу пари і кубової рідини при ректифікації

Пар, барботуючи через флегму, примушує її кипіти, а сам частково охолоджується на  $\Delta T$ . При цьому він частково конденсується в рідину  $2^1$ , а нова пара 2 піднімається на наступну тарілку, де процес повторюється. У міру підняття пари в колонці він все більш і більш збагачується летючим компонентом А (пара 3, 4, 5 ...), і якщо число тарілок достатньо велике, на виході з колонки виходить чистий компонент А. Рідина на тарілках при їх переповнюванні стікає вниз, і кубова рідина збагачується компонентом В (менш летючим), її температура кипіння поступово підвищується від  $T_1$  до  $T_B^0$ , а склад змінюється від А до В.

При ректифікації розчинів з азеотропами в чистому вигляді може бути отриманий тільки один з компонентів і азеотроп, який поводить себе як чиста рідина, високо- або низькокипляча.

Так, при перегонці розчину «а», системи, створюючої азеотроп з мінімумом, пар по складу поступово наближається до азеотропу (1, 2, 3, 4...С) і пройшовши по всіх тарілках, виходить з колони (відганяється) у вигляді рідини складу  $C^1$  (азеотроп). Кубова рідина збагачується менш летючим компонентом (в порівнянні з азеотропом – це компонент А). Температура кипіння її підвищується і після закінчення перегонки в кубі буде чистий компонент А.

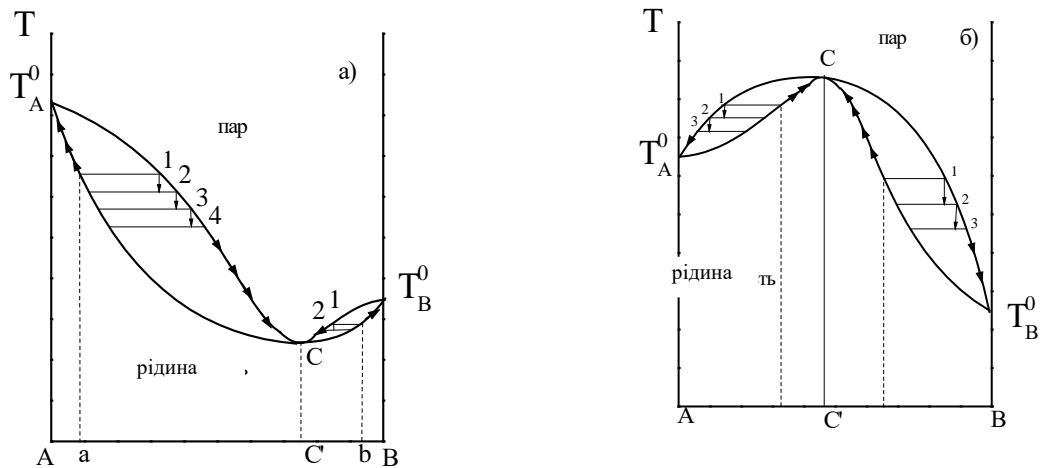


Рис. 9. Розділення азеотропних сумішей

При перегонці розчину складу «b» на ділянці  $C^1 - B$  більш летючим буде азеотроп, менш летючим компонент B. При перегонці пари змінює склад від точки 1 до C. Відганяється буде азеотроп. Кубова рідина збагачується компонентом B, температура кипіння її підвищується. Після закінчення дистиляції кубовий залишок складатиметься з чистого компоненту B.

Аналогічно можна розглянути перегонку систем з максимумом температури кипіння (Рис. 9). При перегонці розчинів складу від A до  $C^1$  більш летючим буде компонент A і він буде відганяється, а азеотроп залишатиметься в кубі. На ділянці  $C^1 - B$  буде отгоняється компонент B, а в кубовому залишку буде азеотроп, як більш висококипляча система.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Змішення двох рідин супроводжується виділенням теплоти і зменшенням об'єму. Який тип відхилення від закону Рауля в даній системі?
2. Розчинність твердої речовини в рідині є ідеальною. Як зміниться розчинність при зниженні температури?
3. Чи однакові величини осмотичного тиску  $KCl$  і цукру у воді, якщо їх молярності дорівнюють?

4. Зобразити діаграму двох рідин в координатах ( $T_{\text{кип.}}$ - склад.) для системи з позитивним відхиленням від закону Рауля, що має азеотроп складу  $x_A = 0,5$ ; причому  $P_A^0 > P_B^0$ .

5. Система, що складається з рідин А і В, має максимум на діаграмі ( $T_{\text{кип.}}$ - склад). Провести перегонку розчинів з  $x_A = 0,8$  і  $x_B = 0,8$ . Що відгоняється і що залишається в кубі?

6. У якій воді –дистильованій або морській більше розчиняється кисню? Дайте пояснення.

7. Які з перерахованих речовин можна перегнати з водяною парою:  $C_6H_6$ ,  $NaCl$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $C_{10}H_8$ ? Дайте пояснення.

8. Коефіцієнт розподілу йоду між:

водою і чотирхлористим вуглецем- 0,0117;

водою і сірковуглецем- 0,0017;

водою і хлороформом- 0,0074.

Яким з перерахованих екстрагентів найефективніше витягувати йод з водного розчину? Дайте пояснення.

9. Що називається термодинамічною активністю?

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### Лабораторна робота 1

#### „Визначення молекулярної маси лікарської речовини методом криометрії”

Метод дослідження властивостей розведених розчинів, заснований на вимірюванні пониження температури їх замерзання, називається криометрією.

Вимірюють температури замерзання розчинника і розчину електроліту (за вказівкою викладача).

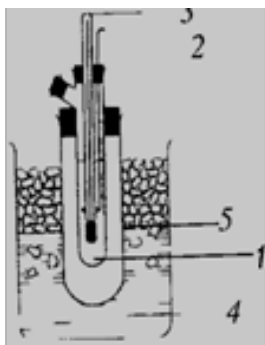


Рис. 1. Прилад для визначення температури замерзання

Для визначення температури замерзання розчинника  $t_{0,3}$  і розчину  $t_{l,3}$  збирають систему для кріометричних вимірів (Рис. 1).

Склянку (4) заповнюють охолоджуючою сумішшю, приготованою з льоду (чи снігу), солі і невеликої кількості води (температура  $-5$ – $-7^{\circ}\text{C}$ ). У пробірку (7) наливають дистильовану воду і охолоджують до температури, близької до температури замерзання розчинника (контроль за технічним термометром). Після цього в неї опускають попередньо налаштований на  $0^{\circ}\text{C}$  термометр Бекмана (3), при чому нижній резервуар термометра Бекмана повинний бути цілком занурений у воду.

Увага! При проведенні кріометричних вимірів:

- а) термометр Бекмана настроїти при температурі  $0^{\circ}\text{C}$  по рівноважній системі вода – лід. При цьому рівень ртуті в капілярі повинний бути у верхній частині шкали;
- б) між вимірами термометр Бекмана повинний знаходитися у вертикальному положенні в посудині з льодом (при  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Потім пробірку (7) з термометром (3) і мішалкою (2) опускають у стакан (5) і поміщають в охолоджуючу суміш. Перемішуючи розчинник мішалкою, спостерігають за показами термометра. Внаслідок переохолодження температура падає нижче температури замерзання розчинника, але після появи кристалів виділяється теплота кристалізації і ртуть починає швидко підніматися по капіляру термометра Бекмана і встановлюється на постійному рівні. Досягнута в цьому випадку максимальна постійна температура приймається за  $t_{0,3}$ .

Потім виймають внутрішню пробірку разом з термометром з охолоджуючої суміші, розплавляють кристали, нагріваючи пробірку рукою і повторюють визначення  $t_{0,3}$  кілька разів (не менш трьох) до одержання

відтворених результатів. Розбіжність між окремими вимірами  $t_{0,3}$  не повинна перевищувати  $\pm 0,005^\circ\text{C}$ . Аналогічно визначають температуру замерзання досліджуваного розчину  $t_3$  (за вказівкою викладача). Результати досліду заносять у таблицю.

Таблиця

Температура замерзання $t_3$ , град.		$Dt_3$ , град.
Розчинник	Досліджуваний розчин	

### Обробка експериментальних даних

1. На підставі експериментальних даних розраховують значення

$$Dt_3 = t_{0,3} - t_3.$$

2. Розраховують молярну масу неелектроліту.
3. Розраховують відносну похибку вимірювання.

## Лабораторна робота 2

### Перегонка бінарних сумішей

Техніка безпеки при роботі:

1. Проверіть герметичність збірки перегінній установки.
2. Підігрів під колбу Вюрцем підводити після включення холодильника.
3. Слідкувати за рівномірністю кипіння розчинів у перегінній колбі.
4. Всі роботи проводити у витяжній шафі

Методика експерименту:

- а) Зібрати установку для перегонки бінарної суміші.
- б) Знявши пробку з термометром з колби для перегонки, залити 1/3 її об'єму кислотою (розчин № 1). Вставити пробку і підвести під колбу газовий пальник, запалити газ і проводити дослід (перегонку) .
- в) Зібрати близько 3 мл дистилляту, злив перші 0,5 - 1 мл .
- г) Визначити:

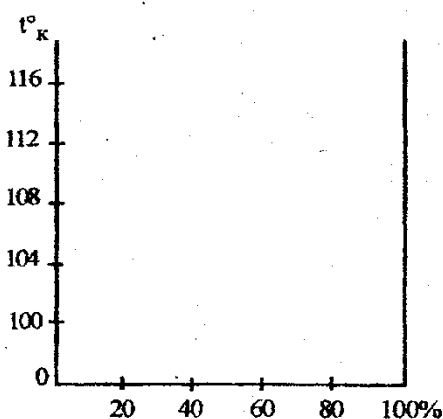
- склад вихідного розчину ;

- склад дистилляту методом об'ємного титрування. Для цього беруть 1 мл досліджуваного розчину, вносять в колбу для титрування і додають 2-3 краплі фенолфталеїну. Потім титрують з бюретки 0,5 н розчином NaOH до переходу забарвлення розчину в блідо - рожеве. Розрахунок ведуть за рівнянням  $N_1V_1 = N_2V_2$  де індекси 1 і 2 відносяться до кислоти і лугу відповідно.  $N_1$ ,  $N_2$  - нормальність,  $V_1$ ,  $V_2$  – об'єми, взяті для титрування і які пішли на титрування до точки еквівалентності.

д) Операції , б, г провести з кожним з розчинів (№ 1 , № 2 , № 3)

е) Дані про температуру кипіння, склад вихідних розчинів і дистилляту занести в таблицю:

№ з/п	Рідина	Температура кипіння	Склад	
			до перегонки у %	Після перегонки у %
1.	H <sub>2</sub> O	100°C		
2.	розчин № 1			
3.	Розчин № 2			
4.	Розчин № 3			
5.	CH <sub>3</sub> COOH	118°C		



ж) за даними таблиці побудувати діаграму температура кипіння - склад для системи оцтова кислота - вода.

Розрахунок складів вихідних розчинів та їх дистиллятів у %:



## ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Розчинність газів у рідинах підвищується

- A. при зниженні температури та підвищенні тиску
- B. при зниженні температури та зниженні тиску
- C. при підвищенні температури та підвищенні тиску
- D. при підвищенні температури та зниженні тиску
- E. при підвищенні температури

2. Який вираз має концентрація в рівнянні закону Рауля

- A. Мольна частка
- B. Масова
- C. Молекулярна
- D. Молярна
- E. Нормальна

3. Гіпертонічний розчин – це

- A. розчин, який має більший осмотичний тиск у порівнянні зі стандартом
- B. розчин, осмотичний тиск якого дорівнює 1
- C. розчин, який має однаковий осмотичний тиск у порівнянні зі стандартом
- D. розчин, який має менший осмотичний тиск у порівнянні зі стандартом
- E. розчин, осмотичний тиск якого не змінюється

4. Як впливає присутність електроліту на розчинність газів у рідинах

- A. знижує розчинність
- B. газ у присутності електроліту взагалі не розчиняється

- C. не впливає
- D. підвищує розчинність
- E. розчинність залежить від ступеня дисоціації електроліту

5.Ізотонічність – це обов’язкова вимога, яку ставлять до інфузійних розчинів. Вкажіть значення, неможливе для ізотонічного коефіцієнта.

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4
- E. 4,5

6.Розчини, що використовуються для ін’єкцій, мають бути ізотонічними. Ізотонічними розчинами називають такі, у яких:

- A. однаковий осмотичний тиск
- B. однаковий онкотичний тиск
- C. однаковий рН розчинів
- D. однакова полярність молекул розчинених речовин
- E. однакова масова частка розчинених речовин

7.Дібазол характеризується спазмолітичною та гіпотензивною дією. Для розрахунку об’єму хлороформу потрібного для екстракції дібазолу з водного розчину необхідно знати:

- A. коефіцієнт розподілу
- B. температуру кипіння хлороформу
- C. коефіцієнт дифузії
- D. температуру плавлення дібазолу
- E. ебуліоскопічну сталу води

8. Обчислення температури фазових перетворень при різних тисках має важливе практичне значення для сучасного фармацевтичного виробництва і здійснюється відповідно до:

- A. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса
- B. Правила Трутона
- C. Правила фаз Гіббса
- D. Рівняння Менделєєва-Клапейрона
- E. Законів Коновалова рівняння Клапейрона-Клаузіуса

9. Ізотонічність - це вимога, яку ставлять до ін'єкційних розчинів та очних крапель. Розчин якої речовини має найбільший осмотичний тиск при однаковій молярній концентрації і температурі.

- A.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- B.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- C.  $\text{CuSO}_4$
- D.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- E.  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

10. Для кількох 1% водних розчинів нелетких речовин визначили експериментально зниження температури кристалізації. Розчин якої речовини кристалізується при найнижчій температурі, якщо молярна маса речовин така:

- A. 60
- B. 342
- C. 180
- D. 142
- E. 166

11. Розчини електролітів є лікарськими препаратами. Яке максимальне значення ізотонічного коефіцієнта для розчину  $\text{MgSO}_4$ ?

- A. 2
- B. 4
- C. 3
- D. 5
- E. 7

12. Кріоскопічні сталі бензолу, оцтової кислоти, води, фенолу, камфори дорівнюють відповідно 5,12; 3,9; 1,86; 7,39; 40,00. Який з розчинників слід обрати для визначення молярної маси кріоскопічним методом?

- A. Камфору
- B. Оцтову кислоту
- C. Воду
- D. Фенол
- E. Бензол

### ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

1. Розрахуйте тиск водяної пари над 25%-вим (по масі) розчином глюкози  $C_6H_{12}O_6$  при 298 К, з огляду на те, що тиск насиченої пари над чистою водою при даній температурі дорівнює  $3,721 \cdot 10^3$  Па.

2. Тиск насичених парів дибромпропану  $C_3H_6Br_2$  і диброметану  $C_2H_4Br_2$  при 360 К відповідно рівні 130 і 172 мм рт. ст. Розчини цих речовин підкоряються закону Рауля. Розрахуйте, який загальний тиск парів над 50%-вим розчином.

3. Тиск насиченої пари тетрахлорметану при 318,5 К дорівнює  $0,348 \cdot 10^5$  Па. При розчиненні в 89 моль  $CCl_4$  в 1,5 молях стеаринової кислоти тиск пари зменшується, на  $3,3 \cdot 10^2$  Па. Користаючись цими даними, визначите молекулярну масу стеаринової кислоти.

4. Тиск насиченої пари бензолу при 299,2 К дорівнює 100 мм рт. ст. Тиск пари над 50%-вим бензольним розчином бензойної кислоти  $C_6H_5COOH$  зменшується до 98,35 мм.рт. ст. Обчисліть, яким повинний бути тиск пари, якщо його визначати за законом Рауля. Чим обумовлюється в даному випадку відхилення від закону Рауля?

5. Тиск насиченої водяної пари при нормальній температурі кипіння води (373 К) дорівнює  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Розрахуйте, наскільки нижче буде тиск пари над 1%-вим розчином хлориду натрію при 373 К, припускаючи, що цей розчин є ідеальним.

6. Теплоти випаровування бензолу і толуолу дорівнюють 30,8 і 32,6 кДж/моль. Нормальна температура кипіння (при тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па) бензолу дорівнює 353,3 К, а толуолу - 374 К. Приймаючи, що пари бензолу і толуолу є ідеальними газами, знайдіть тиск пари над рівноважним розчином, що містить 30% (по масі) толуолу при 420 К.

7. Порівняйте ебуліоскопічні постійні в гомологічному ряду бензолу, використовуючи наступні дані:

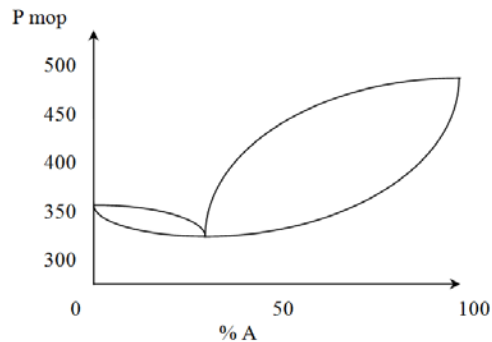
Вуглеводень	Температура кипіння, К	Теплота випару, кДж/моль
1. Бензол	353,3	30,68
2. Толуол	383,8	33,4
3. Етилбензол	410,0	35,8
4. Пропілбензол	432,4	38,3
5. Бутилбензол	456,5	40,0

8. Теплота випаровування води при 373 К дорівнює 40,5 кДж/моль. Теплоємності води і водяної пари можна прийняти рівними 75,5 і 34,2 кДж/(моль·К). Розрахуйте ебуліоскопічні константи для води при температурі 343, 373, 403 К.

9. Температура кипіння диетилового ефіру дорівнює 34,6°C. Користаючись правилом Трутона, розрахуйте температуру кипіння 1%-ного розчину бензойної кислоти.

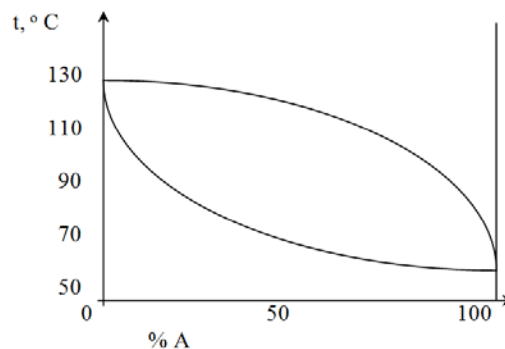
10. Розрахуйте теплоту випаровування етилового спирту, якщо відомо, що етиловий спирт кипить при температурі 351,4 К, а його 0,5 моляльний розчин - при 352,0 К.

11. Укажіть початок кипіння суміші, що містить 30 г речовини *A* і 170 г речовини *B*, і склад пари, рівноважного з рідиною зазначеного складу, користаючись діаграмою, приведеною на рисунку.



Суміші якого складу відповідає тиск рівноважного з нею пари більше на 50 мм рт. ст.?

12. На рисунку приведена діаграма: температура кипіння - склад бінарного розчину.



Розрахуйте, яку мінімальну кількість речовини необхідно додати до розчину, отриманого змішенням 160 г речовини *B* і 40 г речовини *A*, щоб при температурі 110° С в системі не містилася рідка фаза.

13. Суміш бензолу і толуолу є ідеальним розчином. При температурі 80,1° С тиск насиченої пари чистого бензолу дорівнює  $1,013 \cdot 10^3$  Па, а чистого толуолу -  $0,4776 \cdot 10^5$  Па. Користаючись цими даними, розрахуйте склад пари при 80,1° С, що знаходиться в рівновазі з розчином, що містить 20% по масі бензолу.

14. Обчисліть криоскопічні постійні для розчинників води і бензолу. Температура плавлення відповідно дорівнює 0 і 5,5° С, а питома теплота плавлення - 332 кДж/кг і 125 кДж/кг.

15. Розрахуйте температуру початку кристалізації 8%-вого розчину глюкози  $C_6H_{12}O_6$  у воді, якщо при нормальній температурі плавлення (0° С) питома теплота плавлення льоду дорівнює 332 кДж/кг.

16. Відомі емпірично встановлені закономірності, що зв'язують між собою теплоту випару і температуру кипіння органічних рідин, а також їхню теплоту плавлення і температуру плавлення:

$$H_{\text{випару}}/T_{\text{кип}} \approx 89,12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град});$$

$$H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}} \approx 54,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Покажіть з їхньою допомогою, що при одній і тій же точності виміру температури криоскопія дає більш точні результати при визначенні молекулярних мас у порівнянні з ебуліоскопією.

17. Розрахуйте ентальпії плавлення сечовини й оцтової кислоти, знаючи, що температури плавлення відповідно дорівнюють 132,1° С і 16,65° С, а криоскопічні постійні - 21,5 і 3,9.

18. Для визначення ентальпії плавлення тимолу був проведений наступний експеримент. До 20 моль тимолу  $HO-C_6H_3(CH_3)C_3H_7$  додали 0,5 моль бурштинового ангідриду  $(CH_2CO)_2O$ , у результаті чого температура плавлення тимолу знизилася від 321,2 К до 319,2 К. Розрахуйте ентальпію плавлення тимолу.

19. Користуючись даними розподілу речовин, між рідкими фазами, визначите середнє значення коефіцієнтів розподілу.  $C_1$ -концентрація речовини у воді, а  $C_2$ -концентрація речовини в другій фазі:

а) розподіл піроксиду водню в системі «вода( $C_1$ )-аміловий спирт ( $C_2$ )»

$$C_1-0,0940; 0,6700; 0,9110; C_2-0,00134; 0,0945; 0,1300.$$

б) розподіл діметиламіну в системі «вода ( $C_1$ )-бензол ( $C_2$ )»

$$C_1-0,0726; 0,1979; 0,2652; C_2-0,0653; 0,1877; 0,2501$$

20. Визначте коефіцієнти асоціації речовин в органічних розчинниках по наступним даним:

а) розподіл пікринової кислоти в системі «вода ( $C_1$ )-хлороформ ( $C_2$ )»:

$$C_1-0,0207; 0,0488; 0,0588; C_2-0,0254; 0,109; 0,153;$$

б) розподіл мурашиної кислоти в системі «вода ( $C_1$ )-хлороформ( $C_2$ )»:

$$C_1-2,25; 17,82; C_2-0,0174; 1,131.$$

21. Коефіцієнт розподілу бромиду ртуті між водою і бензолом

$$K_{розпод} = C_{(Hg_2Br_2)} / C_{(C_6H_6)}$$

дорівнює 0,90. З 0,012 м<sup>3</sup> вказаного водного розчину концентрації 0,015 кмоль/м<sup>3</sup> змішали 0,02 м<sup>3</sup> бензолу. Визначте, наскільки змінилася концентрація ртуті у воді при досягненні рівноваги.

22. Коефіцієнт розподілу масляної кислоти між водою та аміловим спиртом:

$$K_{розпод} = C_{(H_2O)} / C_{(ам. сп.)}$$

дорівнює 0,09. Вихідна концентрація кислоти у водному розчині дорівнює 0,05 кмоль/м<sup>3</sup>. З яким об'ємом амілового спирту необхідно змішати 1 м<sup>3</sup> вихідного водного розчину, щоб її залишкова концентрація склала 0,012 кмоль/м<sup>3</sup>?

23. Екстракцію йодиду ртуті з водяного розчину проводять рівними порціями бензолу. Для цього змішували 1 м<sup>3</sup> водяного розчину  $Hg_2I_2$  з 0,01 м<sup>3</sup> бензолу і після досягнення рівноваги рідини відокремлювали. Потім водяний розчин  $Hg_2I_2$  знову змішували з 0,01 м<sup>3</sup> бензолу і т.д. Скільки необхідно провести таких операцій, щоб знизити вміст йодиду ртуті з 0,001 кмоль/м<sup>3</sup> до 0,00001 кмоль/м<sup>3</sup>, якщо коефіцієнт розподілу дорівнює 0,026 ( $K_{розпод} = C_{(H_2O)} / C_{(C_6H_6)}$ )?

24. У водяному розчині містяться йод і йодціан у молярному співвідношенні 1:1. Для зменшення цього співвідношення до 1:10 проводять екстракцію речовин тетрахлорметаном. З огляду на те, що коефіцієнти розподілу такі:



$$K^{(I2)}_{розпод} = C(\text{CCl}_4)/C(\text{H}_2\text{O}) = 86$$

і

$$K^{(ICN)}_{розпод} = C(\text{H}_2\text{O})/C(\text{CCl}_4) = 0,18$$

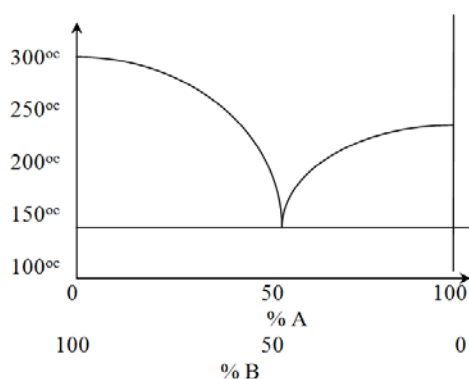
Розрахуйте, який об'єм тетрахлорметану необхідно змішати з 1 м<sup>3</sup> водного розчину.

25. Коефіцієнт розподілу йоду всистемі «гліцерин-хлороформ»

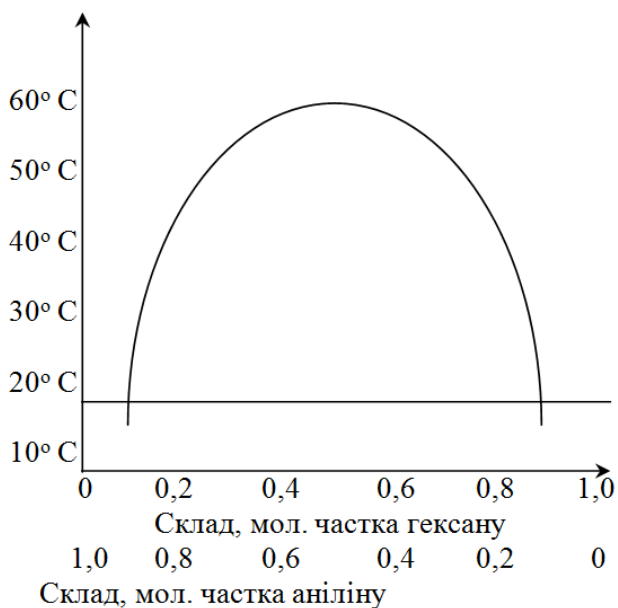
$$K_{розпод} = C_1/C_x$$

при 313 К дорівнює 0,349, а при 323 К - 0,330. Визначте які стандартні зміни енергії Гіббса, ентальпії й ентропії при переході йоду з хлороформу в гліцерин.

26. На рисунку приведена діаграма двокомпонентної системи. Користаючись нею, визначте, який склад мають рідка і тверда фази, якщо система отримана змішанням 60 г речовини А і 140 г речовини В при 200° С. Яка маса рідкої і твердої фаз?



27. На рисунку приведена діаграма: температура - склад обмежений розчинних рідин (анілін-гексан). Встановіть, з чого складається система, отримана зсувом 186 г аніліну і 258 г гексану, при 30° С. До якої температури необхідно нагріти суміш, що містить 0,8 моль гексану і 0,2 моль аніліну, щоб суміш стала гомогенною?



## ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАВДАНЬ

### Задача 1

50 грам водного розчину  $FeCl_2$  з молярністю 1,97 моль/кг з щільністю  $1,332 \text{ г/см}^3$  змішали з 150 мл 5 мас. % розчину  $FeCl_2$  з щільністю  $1,038 \text{ г/см}^3$ . Виразити склад отриманого розчину всіма можливими способами.

Дано:

Розчин 1:

$$m_{1\text{р-ну}} = 50\text{г}$$

$$b_{FeCl_2} = 1,97 \text{ моль/кг}$$

$$\rho_{1\text{р-ну}} = 1,332 \text{ г/см}^3$$

$$b_3 = ? \quad W_3 = ? \quad X_3 = ?$$

Розчин 2:

$$V_{2\text{р-н}} = 150 \text{ мл}$$

$$W_{FeCl_2} = 5\%$$

$$\rho_{2\text{р-ну}} = 1,038 \text{ г/см}^3$$

**Розв'язок:**

Для кожного розчину знайдемо масу  $FeCl_2$  і  $H_2O$ .

**Розчин 1:  $b = 1,97$  моль/кг, тобто на 1 кг води доводиться 1,97 моль**

**$FeCl_2$**

$$m_{FeCl_2} = 1,97 \cdot M_{FeCl_2} = 1,97 \cdot 127,5 = 251 \text{ г}; \quad m_{H_2O} = 1000 \text{ г}; \quad m_{p-на} = 1251 \text{ г}$$

1251 г (р-ну)- 251г  $FeCl_2$ ;

50 г р-ну -  $xFeCl_2$

$$x = \frac{50 \cdot 251}{1251} = 10 \text{ г.}$$

Отже, в розчині 1:  $m_{FeCl_2} = 10$  г;

$$m_{H_2O} = 50 - 10 = 40 \text{ г.}$$

**Розчин 2:**  $m_{p-ну} = \rho \cdot V = 1,038 \cdot 50 = 156 \text{ г}; m_{FeCl_2} = \frac{156 \cdot 5}{100} = 7,8 \text{ г}$

$$m_{H_2O} = 156 - 8 = 148 \text{ г}$$

**Розчин 3:**  $m_{p-ну} = 50 + 156 = 206 \text{ г}; m_{FeCl_2} = 10 + 8 = 18 \text{ г}$

$$m_{H_2O} = 40 + 148 = 188 \text{ г}$$

$$W_{FeCl_2} = \frac{m_{FeCl_2} \cdot 100}{m_{p-ну}} = \frac{18}{206} \cdot 100 = 8,7 \%$$

$$b = \frac{18/127,5}{0,188} = 0,75 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

$$X_{FeCl_2} = \frac{n_{FeCl_2}}{n_{FeCl_2} + n_{H_2O}} = \frac{m_{FeCl_2} / M_{FeCl_2}}{(m_{FeCl_2} / M_{FeCl_2}) + (m_{H_2O} / M_{H_2O})} =$$

$$= \frac{18/127}{(18/127) + (188/18)} = 0,013$$

Розрахувати молярну концентрацію немає можливості, оскільки невідома щільність отриманого розчину.

**Задача 2**

При 100 °С тетрахлоретилен має тиск насиченої пари 400 мм.рт.ст., а бромбензол - 196 мм.рт.ст. Знайти склад розчину, киплячого при 100 °С під тиском 360 мм.рт.ст., і склад насиченої пари над розчином. Вважати розчин за ідеальний.

Дано:

$$P_T^o = 400 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_A^o = 196 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{заг}} = 360 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$X_D^{\delta-\delta} = ? \quad X_T^{\text{нар}} = ?$$

### Розв'язок:

Кипіння настає тоді, коли зовнішній тиск і тиск насиченої пари рівні. Отже, 360 мм.рт.ст. - це і зовнішній тиск і загальний тиск насиченої пари над розчином.

$$P_{\text{заг}} = P_T + P_B = P_T^o \cdot X_T^{p-n} + P_B^o \cdot X_B^{p-n} = P_T^o \cdot X_T^{p-n} + P_B^o \cdot (1 - X_T^{p-n})$$

$$360 = 400 \cdot X_T^{p-n} + 196 - 196 \cdot X_T^{p-n}$$

$$X_T^{p-n} = 0,80; \quad X_B^{p-n} = 1 - 0,80 = 0,20$$

$$X_T^{\text{нар}} = \frac{P_T}{P_{\text{заг}}} = \frac{P_T^o \cdot X_T^{p-n}}{P_{\text{заг}}} = \frac{(400 \cdot 0,80)}{360} = 0,89$$

### Задача 3

При 25 °С константа розподілу йоду між водою і аміловим спиртом дорівнює 0,00435. Скільки грамів йоду залишиться в трьох літрах водного розчину ( $C = 1,3$  грам/л) після двократної екстракції аміловим спиртом, якщо на все витрачено 400 мл спирту?

Дано:

$$K = 0,00435 = \frac{C_{J_2}^{H_2O}(\text{рафінат})}{C_{J_2}^{\text{ам.сп.}}(\text{екстракт})};$$

$$C_{J_2}^{0\text{в}H_2O} = 1,3 \text{ г/л}$$

$$n = 2;$$

$$V = 3 \text{ л};$$

$$v = 400/2 = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$$

$$m_{I_2} = ?$$

### Розв'язок:

Екстрагентом є аміловий спирт. Отже, дана константа розподілу є зворотною, та такою, що можна використати в рівнянні для розрахунку ефективності екстракції:

$$x = \left( \frac{V}{KV + V} \right)^n$$

Розраховуємо константу розподілу:

$$K = \frac{C_{J_2}^{ам.сп.}(екстракт)}{C_{J_2}^{H_2O}(рафінат)} = \frac{1}{0,00435} = 230$$

$$X = \left( \frac{3}{230 \cdot 0,2 + 3} \right)^2 = 0,0037 - \text{частка йоду, що залишився в рафінаті.}$$

Маса розчиненого йоду в початковому розчині:

$$m_{J_2}^0 = C \cdot V = 1,3 \cdot 3 = 3,9 \text{ г}$$

$m = m_0 \cdot x = 3,9 \cdot 0,0037 = 0,014$  грама - маса йоду, що залишилася в рафінаті

### Задача 4

Закрита судина об'ємом 5,0 л містить газ  $H_2S$  при температурі  $20^\circ\text{C}$  і тиску 740 мм.рт.ст. Який об'єм води має бути доданий, щоб парціальний тиск  $H_2S$  знизився до 500 мм. рт. ст.? Коефіцієнт абсорбції  $H_2S$  ( $\alpha$ ) дорівнює 2,58.

Дано:

$$V_{H_2S} = 5,0 \text{ л} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$t_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$T_1 = T_2 = 293 \text{ К}$$

$$P = 740 \text{ мм.рт.ст.} = 0,984 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$\alpha = 2,58$$

$V_{H_2O}$  - ?

### Розв'язок:

Зниження тиску відбувається за рахунок розчинення частини  $H_2S$  у воді. Розрахуємо початкову кількість  $H_2S$  і залишкову кількість  $H_2S$  після розчинення його у воді.

$$PV = nRT$$

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{0,984 \cdot 10^5 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293} = 0,202 \text{ моль}$$

Нехтуватимемо зміною об'єму газу за рахунок додавання води, тобто  $V_2 = V_1$ .

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2} = \frac{0,665 \cdot 10^5 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293} = 0,137 \text{ моль}$$

Розрахуємо кількість  $H_2S$ , розчинену у воді:

$$\Delta n = n_1 - n_2 = 0,202 - 0,137 = 0,065 \text{ моль}$$

Розрахуємо  $V_0$ — об'єм  $H_2S$ , приведений до нормальних умов ( $P = 1,0133 \cdot 10^5$  Па,  $T = 273,15$  К), який розчинений у воді:

$$V_0 = \frac{nRT}{P} = \frac{0,065 \cdot 8,31 \cdot 273,15}{1,0133 \cdot 10^5} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,46 \text{ л}$$

$$\alpha = \frac{V_{0(\text{газ})}}{V_{H_2O}} \Rightarrow V_{H_2O} = \frac{V_{0(\text{газ})}}{\alpha} = \frac{1,46}{2,58} = 0,56 \text{ л}$$

### Задача 5

Метан плавиться при температурі 90,5 К, його теплота плавлення дорівнює 70,7 Дж/моль. Визначити розчинність метану в рідкому азоті при температурі 50 К.

Дано:

$$T_{nl}^0 = 90,5 \text{ К}$$

$$\Delta H_{CH_4}^{nl} = 70,7 \text{ Дж/моль}$$

$$T = 50 \text{ К}$$

$$X_{CH_4} - ?$$

**Розв'язок:**

Зазвичай ми знаємо метан як газ, але в даному випадку мова йде про твердий метан (температура нижче за його температуру плавлення). Отже, треба знайти розчинність твердої речовини в рідині, що можна виконати по рівнянню Шредера:

$$\ln X_{CH_4} = -\frac{\Delta H_{nl}}{R} \left( \frac{T^0 - T}{T \cdot T_{nl}^0} \right) = -\frac{70,7(90,5 - 50)}{8,31 \cdot 90,5 \cdot 50} = -0,076$$

$$X = e^{-0,076} = 0,93$$

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *Основна:*

1. Застосування основних положень фізичної і колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів : навчально-методичний посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, І.О. Юрченко [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 478 с.
2. Словник фізико-хімічних термінів для студентів фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, С.О. Похмьолкіна [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 72 с.
3. Тлумачний словник з фізичної хімії / А.Г. Каплаушенко, С.О. Похмьолкіна, Г.В. Чернега [та ін.]. – Запоріжжя, 2015. – 80 с.
4. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.
5. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
6. Каплаушенко А. Г. Фізична та колоїдна хімія [Електронне видання] : навчальний посібник для студентів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак. – Запоріжжя, 2016. (150 Mb).
7. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.



*Додаткова:*

1. Білий О. В., Біла Л. М. Задачі з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. - К. : Фітосоціоцентр, 2010. - 490 с.
2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Збірник тестових завдань для складання ліцензійного іспиту. Фармація "Крок 1" / З. І. Акімова [та ін.]. - Київ : [б. в.], 2016. - 20 с.
4. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. - Львів : Видавництво ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.
5. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2018. – 224 с.
6. Лебідь В. І. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Харків : Гімназія, 2008. - 478 с.
7. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.
8. Медична хімія / під ред. проф. В.О. Калібабчука. – Київ: Інтермед. - 2013.
9. Мороз, А. С. Медична хімія : підруч. для студ. вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації. - Вінниця : Нова книга, 2008. - 776 с.
10. Олексенко, Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ : навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К. : Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270 с.
11. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.
12. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – Москва: Высшая школа, 2001. – 527 с.
13. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.

14. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.

15. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНК ОС, 2007. - 196 с.

16. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.

17. Физическая химия: Учебник. в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / под ред. К.С. Краснова. - 3-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2001. - 512 с.

18. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третьяков О. М., 2018. - 507 с.

19. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.