

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



Фізична та колоїдна хімія
КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Методичний посібник з дисципліни для викладачів

Запоріжжя
2026

УДК 544(072)

Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та
рекомендовано для використання в освітньому процесі
(протокол № 3 від «26» лютого 2026 р.)*

Автори:

*А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк, Д.В. Довбня,
Д.Л. Усенко*

Рецензенти:

Б.С. Бурлака – професор кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор;

Р.О. Щербина – професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор.

Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості
Ф50 **розчинів:** методичний посібник для викладачів спеціальності І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк [та ін]. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2026. – 108 с.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для проведення занять зі студентами вищих фармацевтичних навчальних закладів III-IV рівнів акредитації для спеціальностей І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» затвердженої наказом МОН. Методичний посібник побудовано виходячи із загальних тем фізичної та колоїдної хімії.

Методичний посібник призначений для використання при веденні занять з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

УДК 544(072)

© Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І.,
Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В., Усенко Д.Л.,
2026

©Запорізький державний медико-фармацевтичний університет, 2026

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ	7
НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТЬ	9
ВИХОВНА МЕТА	11
МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ	12
ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ	13
ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ	14
АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ	16
Лабораторна робота 1	16
Обробка експериментальних даних.....	17
Лабораторна робота 2	17
ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ, ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ	19
ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАВДАНЬ	25
ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ	30
ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ЗА ТЕМОЮ ЗАНЯТТЯ	42
Способи вираження концентрації компонентів розчину.....	42
Розчинення твердого тіла.....	45
Розчини ідеальних газів	49
Ідеальні розчини. Умови утворення розчинів	51
Хімічний потенціал компонентів ідеального розчину.....	53

Тиск пари компонентів над ідеальним розчином.....	54
Парціальні молярні величини властивостей компонентів ідеального розчину.....	56
Хімічний потенціал компонента. Умова рівноваги фаз у гетерогенній системі.....	58
Рівновага в розчинах. Закон діючих мас	60
Розбавлені розчини. Загальні поняття та визначення. Хімічний потенціал компонентів розчину	62
Закон Генрі. Закон Сівертса.....	65
Закон Рауля.....	67
Підвищення температури кипіння розбавлених розчинів нелетких речовин	68
Зниження температури замерзання розбавлених розчинів нелетких речовин	74
Осмотичний тиск	81
РЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ	85
Поняття про активність компонента.....	85
Вибір стандартного стану	88
Відхилення від закону Рауля в реальних розчинах.....	92
Закони Коновалова	95
Закон розподілу.....	98
Розділення бінарних сумішей шляхом перегонки	100
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	106

ПЕРЕДМОВА

Речовини, що утворюють розчини, залежно від природи компонентів, їх концентрації та зовнішніх умов (таких як температура і тиск) проявляють характерні фізико-хімічні властивості, зумовлені взаємодією між частинками розчиненої речовини та розчинника. Сукупність закономірностей, що описують зміни фізичних властивостей розчинів залежно від кількості розчиненої речовини, становить зміст вчення про колігативні властивості розчинів, яке є одним із фундаментальних розділів фізичної та колоїдної хімії.

Для фармацевтичної науки й практики вивчення колігативних властивостей має важливе значення, адже воно лежить в основі обґрунтування умов приготування розчинів лікарських речовин, вибору оптимальної концентрації активних фармацевтичних інгредієнтів, забезпечення ізотонічності парентеральних, офтальмологічних і назальних лікарських форм, а також стабільності та біодоступності препаратів. Знання закономірностей зниження тиску насиченої пари розчинника, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання та осмотичного тиску дає змогу раціонально прогнозувати поведінку розчинів у технологічних і біологічних системах.

Особливої ваги колігативні властивості набувають при розробці та виробництві лікарських і парфумерно-косметичних засобів. Вони використовуються для підбору складу водних і неводних розчинів, емульсій та гелів, оцінювання сумісності інгредієнтів у багатокомпонентних системах, а також для обґрунтування умов зберігання готової продукції. У фармацевтичному аналізі явища осмосу та кріоскопії застосовують для визначення молекулярної маси речовин, контролю якості розчинів і оцінювання їх відповідності фізіологічним вимогам.

Навчально-методичний посібник охоплює основні поняття та визначення вчення про колігативні властивості розчинів, розглядає

класифікацію розчинів і способи вираження їх концентрації, а також теоретичні основи ідеальних та реальних розчинів. Значну увагу приділено аналізу зниження тиску пари розчинника, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів, осмотичного тиску та їх кількісному опису відповідними законами і рівняннями.

Авторами детально розглянуто методи розрахунку колігативних властивостей, умови їх застосування та межі справедливості, що дає змогу студентам правильно інтерпретувати експериментальні дані й робити обґрунтовані висновки щодо складу та властивостей розчинів. Окремо подано пояснення впливу електролітної дисоціації та асоціації частинок на колігативні ефекти, що має важливе значення для аналізу розчинів електролітів у фармацевтичній практиці.

Матеріал посібника проілюстровано прикладами з фармацевтичної та парфумерно-косметичної практики, а всі розглянуті явища подано з обґрунтуванням і поясненням їх значення та важливості.

Даний навчально-методичний посібник призначений для викладачів і студентів спеціальностей «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» і може бути використаний при вивченні дисципліни «Фізична та колоїдна хімія» під час аудиторних занять, самостійної роботи студентів і підготовки до підсумкового контролю.

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Колігативні властивості розчинів є одним із фундаментальних розділів фізичної та колоїдної хімії, що має важливе теоретичне й прикладне значення для сучасної фармації та технології парфумерно-косметичних засобів. Більшість процесів, пов'язаних зі створенням, виробництвом, аналізом і зберіганням лікарських та косметичних препаратів, відбувається у розчинах, властивості яких визначаються кількістю розчинених частинок і проявляються через колігативні ефекти.

Знання закономірностей колігативних властивостей дає змогу глибше зрозуміти вплив концентрації розчинених речовин на фізичні характеристики розчинів, передбачати зміни тиску насиченої пари розчинника, температур кипіння та замерзання, а також величину осмотичного тиску. Це є особливо важливим при обґрунтуванні складу та концентрації розчинів фармацевтичних субстанцій, забезпеченні ізотонічності парентеральних і офтальмологічних лікарських форм, оптимізації процесів екстракції, стабілізації та зберігання препаратів.

Актуальність теми зумовлена також широким застосуванням кількісних закономірностей колігативних властивостей у фармацевтичній практиці. Аналіз змін фізичних параметрів розчинів залежно від їх складу дає змогу оцінювати сумісність компонентів у багатокомпонентних лікарських формах, обґрунтовувати вибір допоміжних речовин у розчинах, гелях, емульсіях і суспензіях, а також прогнозувати фізичну стабільність препаратів у процесі зберігання.

Особливе значення вчення про колігативні властивості має для контролю якості лікарських засобів. Визначення осмотичного тиску, кріоскопічні та ебуліоскопічні методи широко використовуються для встановлення молекулярної маси речовин, оцінювання чистоти фармацевтичних субстанцій, виявлення домішок і перевірки відповідності розчинів фармакопейним вимогам.

Вивчення та розуміння теми «Колігативні властивості розчинів» є необхідною складовою професійної підготовки майбутніх фахівців фармацевтичного та парфумерно-косметичного напрямку. Засвоєння цього розділу формує у студентів системне розуміння фізико-хімічних закономірностей поведінки розчинів, що лежать в основі створення ефективних, безпечних і стабільних лікарських та косметичних засобів, а також створює наукове підґрунтя для подальшого вивчення спеціальних і технологічних дисциплін.

НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТЬ

- дати визначення розчинів, їх класифікацію та властивості;
- оволодіти теоретичним матеріалом за колігативними властивостями розбавлених розчинів;
- навчитися готувати розчини та проводити відповідні розрахунки;
- навчитися оперувати формулами і використовувати їх для вирішення ситуаційних завдань за темою заняття;
- оволодіти методиками визначення молекулярної маси кріоскопічним методом;
- отримати практичні навички експериментальної роботи з розчинами та найпростішими кріоскопічними установками.
- навчитися давати оцінку достовірності отриманих результатів;
- засвоїти тестовий матеріал за темою заняття.

Студент повинен знати:

- класифікацію розчинів;
- теорії, що описують процес розчинення;
- чинники, що впливають на розчинність газів і твердих речовин;
- формули для розрахунку концентрацій розчину;
- закон Рауля і колігативні властивості розчинів, закон Вант-Гоффа;
- область застосування розчинів в медицині.

Студент повинен вміти:

- готувати розчини із заданою концентрацією;
- відтворювати математичні вирази, що зв'язують параметри розчину і його компонентів;

- практично застосовувати навички розрахунків параметрів (маси, об'єму, концентрації, густини) розчину;
- відтворювати формулювання та математичні вирази законів, що описують колігативні властивості, для розрахунку параметрів розчинів (температури замерзання і кипіння, осмотичного тиску);
- визначати молекулярну масу речовини кріоскопічним методом;
- визначати осмотичний тиск розчинів;
- визначати достовірність проведених вимірювань і розрахунків.

ВИХОВНА МЕТА

Виховна мета заняття полягає у формуванні в студентів наукового світогляду та відповідального ставлення до майбутньої професійної діяльності шляхом усвідомлення ролі колігативних властивостей розчинів у фармацевтичній науці й практиці.

У процесі проведення заняття передбачається:

- формування системного та логічного мислення щодо колігативних властивостей розчинів у хімічних і біофармацевтичних системах;
- розвиток уміння користуватися навчальною, довідковою та науковою літературою, працювати з розрахунковими формулами, таблицями фізико-хімічних констант і нормативною документацією;
- виховання навичок самостійного розв'язання теоретичних, розрахункових і ситуаційних задач, пов'язаних із визначенням осмотичного тиску, зміною температури кипіння та замерзання розчинів, зниженням тиску насиченої пари розчинника;
- формування відповідального ставлення до точності експериментальних досліджень під час визначення колігативних властивостей, правильного ведення лабораторних записів і обробки результатів вимірювань;
- розвиток здатності грамотно аналізувати експериментальні дані, робити науково обґрунтовані висновки щодо властивостей розчинів та коректно оформляти результати досліджень відповідно до вимог навчального процесу і професійних стандартів.

МІЖПРЕДМЕТНА ІНТЕГРАЦІЯ

Дисципліни	Знати	Вміти
Попередні: Фізика	Основи молекулярно-кінетичної теорії, уявлення про тепловий рух частинок, тиск газів і рідин, явища дифузії та осмосу.	Пояснювати фізичні властивості розчинів на основі поведінки частинок, аналізувати вплив температури та концентрації на стан системи.
Неорганічна хімія	Основні положення фізико-хімічної теорії розчинів, поняття концентрації розчинів, електролітна дисоціація, хімічна рівновага та фактори, що на неї впливають.	Розв'язувати задачі, пов'язані з розрахунком концентрацій розчинів, ураховувати вплив дисоціації на властивості розчинів.
Подальші: Технологія лікарських та парфумерно-косметичних препаратів	Закономірності прояву колігативних властивостей у багатокомпонентних розчинах, принципи забезпечення ізотонічності та стабільності лікарських форм.	Підбирати концентрацію та співвідношення компонентів розчинів з урахуванням осмотичного тиску, температури замерзання та кипіння для запобігання осадженню й розшаруванню.
Фармацевтична хімія	Кріоскопічні, ебуліоскопічні та осмометричні методи визначення властивостей розчинів і молекулярної маси речовин.	Використовувати колігативні властивості для контролю якості розчинів, оцінювання чистоти фармацевтичних субстанцій і правильності складу лікарських форм.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

1. Способи вираження концентрації компонентів розчину
2. Розчинення твердого тіла
3. Розчини ідеальних газів
4. Ідеальні розчини. Умови утворення розчинів
5. Хімічний потенціал компонентів ідеального розчину
6. Тиск пари компонентів над ідеальним розчином
7. Парціальні молярні величини властивостей компонентів ідеального розчину
8. Хімічний потенціал компонента. Умова рівноваги фаз у гетерогенній системі
9. Рівноваги в розчинах. Закон діючих мас
10. Розбавлені розчини. Загальні поняття та визначення. Хімічний потенціал компонентів розчину
11. Закон Генрі
12. Закон Рауля
13. Підвищення температури кипіння розбавлених розчинів нелетких речовин
14. Зниження температури замерзання розбавлених розчинів нелетких речовин
15. Осмотичний тиск
16. Реальні розчини. Поняття про активність компонента
17. Вибір стандартного стану
18. Відхилення від закону Рауля в реальних розчинах.
19. Закони Коновалова
20. Закон розподілу
21. Розділення бінарних сумішей шляхом перегонки

ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№п.п.	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постанова навчальної мети і мотивацій	5 хв.		
1в	Контроль початкового рівня знань	7 хв.	Усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, абораторне обладнання
2а	Визначення молекулярної маси лікарської речовини методом криометрії.	20 хв.	Послідовність виконання лабораторної роботи, фіксування результатів досвіду	
2б	Перегонка бінарних сумішей	15 хв.	Послідовність виконання лабораторної роботи, фіксування результатів досвіду	
2д	Контроль кінцевого рівня знань	15 хв.	Комп'ютерне тестування	
2е	Вирішення задач	22 хв.	Усне опитування	Підручники, лекції, навчально-методичні посібники
3	Заключний етап	10%		
3а	Перевірка та підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності	5 хв.	Оголошується	

	студента на занятті		загальна оцінка студента	
Зв	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв.		

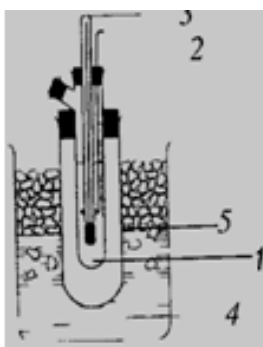
АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ

Лабораторна робота 1

„Визначення молекулярної маси лікарської речовини методом кріометрії”

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

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



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

Рис. 1. Прилад для визначення температури замерзання

Склянку (4) заповнюють охолоджуючою сумішшю, приготованою з льоду (чи снігу), солі і невеликої кількості води (температура -5 — 7°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°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°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°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 дослідження 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. Перевірте герметичність збірки перегінної 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:

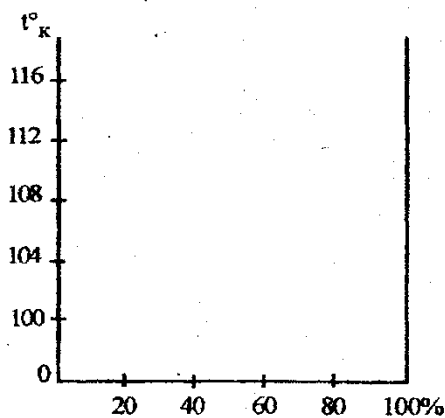
- склад вихідного розчину ;

- 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 ₂ O	100°C		
2.	розчин № 1			
3.	Розчин № 2			
4.	Розчин № 3			
5.	CH ₃ COOH	118°C		



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

Розрахунок складів вихідних розчинів та їх дистилатів у %:

ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ, 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:

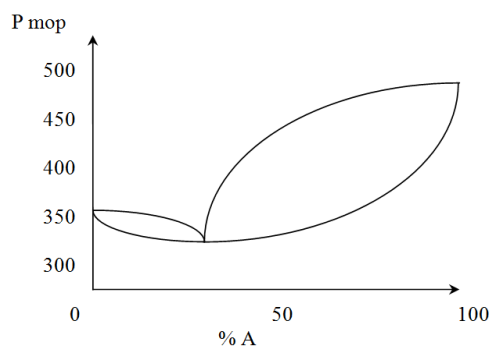
Вуглеводень	Температура кипіння, К	Теплота випару, кДж/моль
1. Бензол	353,3	30,68
2. Толуол	383,8	33,4
3. Етилбензол	410,0	35,8
4. Пропілбензол	432,4	38,3
5. Бутилбензол	456,5	40,0

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%-вого розчину бензойної кислоти.

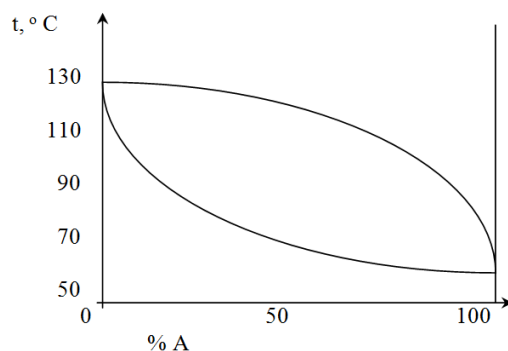
10. Розрахуйте теплоту випаровування етилового спирту, якщо відомо, що етиловий спирт кипить при температурі 351,4 К, а його 0,5 моляльний розчин - при 352,0 К.

11. Укажіть початок кипіння суміші, що містить 30 г речовини А і 170 г речовини В, 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:

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

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

Покажіть з їхньою допомогою, що при одній і тій же точності виміру температури кріоскопія 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 $132,1^{\circ}\text{C}$ і $16,65^{\circ}\text{C}$, а кріоскопічні постійні - 21,5 і 3,9.

18. Для визначення ентальпії плавлення тимолу був проведений наступний експеримент. До 20 моль тимолу $\text{HO}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$ додали 0,5 моль бурштинового ангідриду $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$, 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)»

$$C_1\text{-}0,0940; 0,6700; 0,9110; C_2\text{-}0,00134; 0,0945; 0,1300.$$

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

$$C_1\text{-}0,0726; 0,1979; 0,2652; C_2\text{-}0,0653; 0,1877; 0,2501$$

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

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

$$C_1\text{-}0,0207; 0,0488; 0,0588; C_2\text{-}0,0254; 0,109; 0,153;$$

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

$$C_1\text{-}2,25; 17,82; C_2\text{-}0,0174; 1,131.$$

21. Коефіцієнт розподілу броміду ртуті між водою і бензолом

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

дорівнює 0,90. З 0,012 м³ вказаного водного розчину концентрації 0,015 кмоль/м³ змішали 0,02 м³ бензолу. Визначите, 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/м³. З яким об'ємом амілового спирту необхідно змішати 1 м³ вихідного водного розчину, щоб її залишкова концентрація склала 0,012 кмоль/м³?

23. Екстракцію йодиду ртуті з водяного розчину проводять рівними порціями бензолу. Для цього змішували 1 м³ водяного розчину Hg_2I_2 з 0,01 м³ бензолу і після досягнення рівноваги рідини відокремлювали. Потім водяний розчин Hg_2I_2 знову змішували з 0,01 м³ бензолу і т.д. Скільки необхідно провести таких операцій, щоб знизити вміст йодиду ртуті з 0,001 кмоль/м³ до 0,00001 кмоль/м³, якщо коефіцієнт розподілу дорівнює 0,026 ($K_{розпод} = C_{(H_2O)} / C_{(C_6H_6)}$)?

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

$$K^{(I_2)}_{розпод} = C(CCl_4) / C(H_2O) = 86$$

і

$$K^{(ICN)}_{розпод} = C(H_2O) / C(CCl_4) = 0,18$$

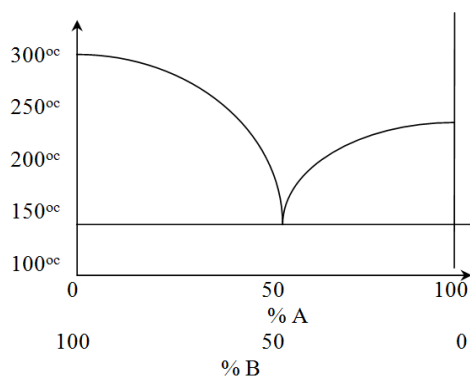
Розрахуйте, який об'єм тетрахлорметану необхідно змішати з 1 м³ водного розчину.

25. Коефіцієнт розподілу йоду всистемі «гліцерин-хлороформ»

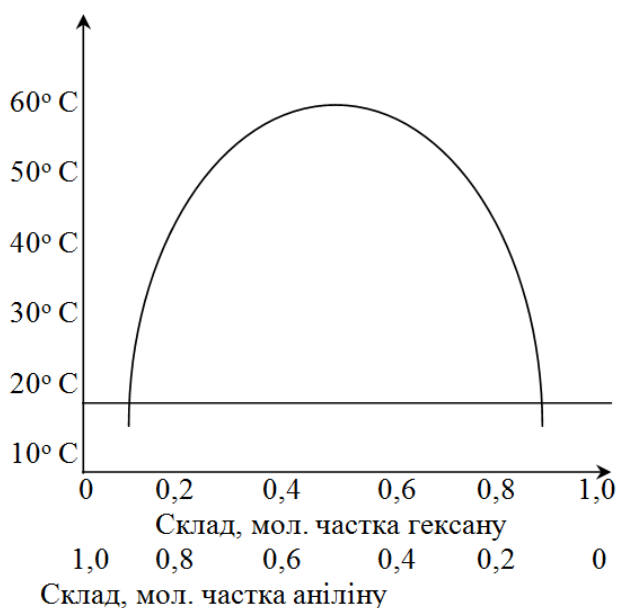
$$K_{розпод} = C_1 / C_x$$

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 *A* і 140 г речовини *B* 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 г/см³ змішали з 150 мл 5 мас. % розчину $FeCl_2$ з щільністю 1,038 г/см³. 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

$FeCl_2$

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

$$1251\text{ г (р-ну)} - 251\text{ г } FeCl_2;$$

$$50\text{ г р-ну} - x FeCl_2$$

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

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

$$m_{H_2O} = 50 - 10 = 40\text{ г.}$$

$$\textbf{Розчин 2: } m_{\text{р-ну}} = \rho \cdot V = 1,038 \cdot 150 = 156\text{ г}; \quad m_{FeCl_2} = \frac{156 \cdot 5}{100} = 7,8\text{ г}$$

$$m_{H_2O} = 156 - 7,8 = 148\text{ г}$$

$$\textbf{Розчин 3: } m_{\text{р-ну}} = 50 + 156 = 206\text{ г}; \quad m_{FeCl_2} = 10 + 7,8 = 17,8\text{ г}$$

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

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

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

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

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

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:

$$P_T^o = 400 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_B^o = 196 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$t = 100 \text{ °С}$$

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

$$X_O^{\delta-\delta} = ? \quad X_T^{nap} = ?$$

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.

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

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

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

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

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:

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

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

$$n = 2;$$

$$V = 3 \text{ л};$$

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

$$m_{I_2} = ?$$

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:

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

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

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 рафінаці

Задача 4

Закрита судина об'ємом 5,0 л містить газ H_2S при температурі 20°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 (α) 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:

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

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

ТЕСТОВИЙ КОНТРОЛЬ

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. Моляльна
 - 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 інекцій, 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 хлороформупотрібного 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. $Al_2(SO_4)_3$
 - B. $Cu(NO_3)_2$
 - C. $CuSO_4$
 - D. $C_6H_{12}O_6$
 - E. $C_{12}H_{22}O_{11}$
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 $MgSO_4$?

- 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

13. У фармацевтичній промисловості для очищення і виділення ряду органічних речовин з високою температурою кипіння і нерозчинних у воді, можна застосувати:

- A. перегонку з водяною парою;
- B. фракційну перегонку;
- C. ректифікацію;
- D. послідовну ректифікацію;
- E. термічний аналіз.

14. Ебуліоскопічний метод кількісного визначення спирту у водно-спиртовій суміші заснований на експериментальному визначенні:

- A. температур кипіння;
- B. температур кристалізації;
- C. опору;

- D. температур розчинення;
- E. осмотичного тиску.

15. Підвищення біодоступності деяких лікарських препаратів, що належать до евтектичних сумішей, пов'язане зі збільшенням:

- A. дисперсності;
- B. Температур кипіння;
- C. температур плавлення;
- D. числа компонентів;
- E. агрегації частинок.

16. Який з наведених нижче розчинів однакової молярної концентрації має максимальний осмотичний тиск:

- A. нітрату алюмінію;
- B. глюкози;
- C. хлориду натрію;
- D. сульфату магнію;
- E. йодиду калію.

17. Розчин нітрату натрію залишили у відкритій колбі в літню спеку. Через кілька діб на дні колби утворилися кристали. Розчин над кристалами називається.

- A. насичений;
- B. ненасичений;
- C. розведений;
- D. нейтральний;
- E. концентрований.

18. Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника (води) буде найбільшим над розчином NaCl:

- A. гіпертонічним, з ω (NaCl) = 20%;
- B. гіпертонічним, з ω (NaCl) = 10%;
- C. фізіологічним, з ω (NaCl) = 0,9%;
- D. гіпотонічним, з ω (NaCl) = 0,1%;
- E. гіпотонічним, з ω (NaCl) = 0,09%.

19. Кріоскопічна постійна дорівнює зниженню температури замерзання розчину, що містить 1 моль речовини в:

- A. 1000г розчинника;
- B. 1 літрі розчинника;
- C. 100г розчина;
- D. 1 літрі розчина;
- E. 1000г розчину.

20. У фармацевтичному виробництві для виділення ефірних масел з рослинної сировини можна використовувати метод:

- A. екстракції;
- B. ректифікації;
- C. кріоскопії;
- D. конденсації;
- E. поляриметрії.

21. Яким має бути тиск пари рідини при кипінні?

- A. рівним атмосферному;
- B. максимальним;
- C. дорівнювати тиску насиченої пари при 273 К;
- D. мінімальним;
- E. дорівнювати тиску насиченої пари при кімнатній температурі.

22. Селективний розчинник, який використовують для добування речовин з лікарської рослинної сировини, називають:
- A. екстрагент
 - B. екстрактор
 - C. екстракт
 - D. рафінат
 - E. елюент.
23. Одним з важливих етапів у вивченні фізико-хімічних властивостей води є аналіз її діаграми стану. Перерахуйте фази які будуть перебувати в рівновазі за умов, відповідних потрійній точці на діаграмі стану води.
- A. рідка вода, лід, пари води;
 - B. рідка вода, лід;
 - C. рідка вода, пари води;
 - D. лід, пари води;
 - E. лід.
24. У стоматологічній практиці використовуються рідкі лікарські форми, що містять камфору і хлоралгідрат. Вкажіть, які фази будуть перебувати в рівновазі за умов відповідних евтектичній точці на діаграмі:
- A. розплав евтектичного складу, кристали хлоралгідрата, кристали камфори ;
 - B. розплав евтектичного складу ;
 - C. кристали камфори і хлоралгідрату ;
 - D. розплав евтектичного складу і кристалічна камфора ;
 - E. розплав евтектичного складу і кристалічний хлоролгідрат .
25. Конденсованою системою називають систему, в якій:

- A. відсутня газоподібна фаза;
- B. відсутня тверда фаза;
- C. відсутня рідка фаза;
- D. є більше двох компонентів.

26. Розчини, які використовуються для ін'єкцій повинні бути ізотонічні плазмі крові. Ізотонічними розчинами називають такі, у яких:

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

27. Тиск насиченої пари розчинника над розчином, до складу якого входить нелетка речовина, прямо пропорційний концентрації розчинника, вираженою:

- A. молярною часткою;
- B. моляльністю;
- C. молярністю;
- D. масовою часткою;
- E. молярною масою еквівалента.

28. Кріоскопічна і ебуліоскопічна постійні залежать від:

- A. природи розчинника;
- B. концентрації розчину;
- C. температури;
- D. природи розчиненої речовини;
- E. наявності каталізатора.

29. Молярна концентрація розчинів становить 0,1. Який з розчинів характеризується найбільшим осмотичним тиском?
- A. хлориду кальцію;
 - B. хлориду літію;
 - C. хлориду калію;
 - D. фенолу;
 - E. етанолу.
30. Розрахувати рН розчину, в якому $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-8}$ моль / л:
- A. 8;
 - B. 6;
 - C. 14;
 - D. 1;
 - E. 4.
31. Термічний аналіз - це різновид фізико-хімічного аналізу, який вивчає залежність:
- A. температури кристалізації бінарних систем від їх складу;
 - B. температури кипіння компонентів системи від їх складу;
 - C. температури кристалізації компонентів в евтектиці;
 - D. температури кипіння сумішей систем від їх складу;
 - E. температури кипіння азеотропних сумішей від їх складу.
32. Для характеристики яких розчинів використовують ізотонічний коефіцієнт?
- A. електролітів;
 - B. неелектролітів;
 - C. високомолекулярних речовин
 - D. колоїдних ПАР;
 - E. золів.

33. Які розчини можна використовувати як інфузійні?
- A. ізотонічні;
 - B. гіпертонічні;
 - C. гіпотонічні;
 - D. колоїдні;
 - E. ідеальні.
34. Стан системи, який не змінюється в часі, при незмінних зовнішніх факторах називається:
- A. рівноважним;
 - B. нерівноважним;
 - C. ізотермічним;
 - D. Ізобарним;
 - E. ізохорним.
35. Для визначення молекулярної маси нових лікарських речовин, а також оцінки ізотонічної концентрації, може бути використаний метод:
- A. кріоскопія;
 - B. рН-метрія;
 - C. полярографія;
 - D. калориметрія;
 - E. потенціометрія.
36. Дибазол характеризує спазмолітичну і гіпотензивну дію. Для розрахунку об'єму хлороформу, необхідного для екстракції дибазола з водного розчину потрібно знати:
- A. коефіцієнт розподілу;
 - B. температуру кипіння хлороформу;

- C. коефіцієнт дифузії;
- D. температуру плавлення дибазола;
- E. ебуліоскопічну константу води.

37. Ізотонічність - обов'язкова вимога що пред'являється до інфузійних розчинів і очних крапель. Чи ізотонічні при однаковій температурі 1% розчини глюкози і йодиду калію?

- A. ні;
- B. так;
- C. так, при 310 K;
- D. так, при 298 K;
- E. так, при 273 K.

38. Ізотонічність - одна з вимог, що пред'являються до ін'єкційним розчинів. Що відбувається з еритроцитами, поміщеними в гіпертонічний розчин?

- A. набухають і лопаються;
- B. зморщуються;
- C. змінюють колір;
- D. набувають заряд;
- E. змін немає.

39. Зниження температури кристалізації розчину пропорційно концентрації розчиненої речовини, вираженої:

- A. молярністю;
- B. молярною часткою;
- C. молярністю;
- D. масовою часткою;
- E. молярною масою еквівалента.

ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ЗА ТЕМОЮ ЗАНЯТТЯ

Способи вираження концентрації компонентів розчину

Розчином називається однорідна суміш двох і більше речовин, у якій усі компоненти рівномірно розподілені по всьому об'єму системи й утворюють єдину фазу. На відміну від механічних сумішей, розчини характеризуються відсутністю меж поділу між складовими частинами та сталістю фізико-хімічних властивостей у будь-якій точці системи.

З точки зору фізичної хімії, розчин є гомогенною, термодинамічно стійкою системою, що складається з двох або більше речовин, співвідношення між якими визначається їх взаємною розчинністю та умовами існування системи (температурою, тиском). Розчином також називають однорідну систему, яка включає розчинник, одну або кілька розчинених речовин, а також продукти їх можливої взаємодії. Усі складові частини розчину називаються компонентами. Компонент, вміст якого є найбільшим за масою або об'ємом, прийнято називати розчинником, тоді як інші компоненти, що містяться в менших кількостях, називають розчиненими речовинами. Водночас з термодинамічної точки зору всі компоненти розчину є рівноправними, оскільки беруть участь у формуванні властивостей системи.

Залежно від агрегатного стану розчинника розрізняють газоподібні, рідкі та тверді розчини. Газоподібні розчини, як правило, являють собою суміші газів, компоненти яких повністю взаємно розчинні за будь-яких співвідношень. Типовим прикладом газоподібного розчину є повітря, що складається з азоту, кисню, аргону, вуглекислого газу та інших газів.

Під рідкими розчинами розуміють системи, отримані внаслідок змішування рідин, розчинення твердих речовин або газів у рідинах, а також при плавленні твердих систем, що містять два і більше компонентів. Саме рідкі розчини набули найширшого застосування у фармацевтичній, медичній і парфумерно-косметичній практиці. Найбільш поширеними є водні розчини,

у яких розчинником виступає вода, що зумовлено її високою полярністю, здатністю утворювати водневі зв'язки та біологічною сумісністю.

Тверді розчини поділяють на розчини заміщення, впровадження та віднімання. Розчини заміщення утворюються на основі кристалічної ґратки розчинника, у вузлах якої атоми або йони розчинника заміщуються атомами чи йонами розчиненої речовини. Такі розчини зазвичай формуються між речовинами з близькими кристалохімічними властивостями, зокрема подібними іонними радіусами та типом кристалічної ґратки. Розчини заміщення є найбільш поширеними серед твердих розчинів і широко представлені в природі та техніці.

Розчини впровадження утворюються внаслідок проникнення атомів розчиненої речовини у міжвузля кристалічної ґратки розчинника. Такі розчини характерні для систем, у яких невеликі атоми неметалів (водню, кисню, вуглецю, бору, кремнію тощо) розчиняються в металах. Утворення розчинів впровадження суттєво впливає на фізичні та механічні властивості матеріалів.

Тверді розчини віднімання формуються при випаданні з кристалічної ґратки частини атомів або йонів, унаслідок чого виникають структурні дефекти. Такі системи іноді називають твердими розчинами з дефектною ґраткою. Вони зустрічаються відносно рідко, проте мають важливе значення для розуміння реальної будови твердих тіл і їхніх властивостей.

Найважливішою характеристикою будь-якого розчину є його склад, який визначається кількісним співвідношенням компонентів і описується за допомогою концентрації. Концентрація компонентів розчину може бути виражена різними способами (масовою часткою, молярною концентрацією, молярністю, об'ємною часткою тощо), що дає змогу найбільш повно й зручно описувати властивості розчинів у теоретичних розрахунках і практичних застосуваннях.

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 однієї речовини (розчиненої) рівномірно розподілятися в іншій речовині (розчиннику) з утворенням однорідної системи - розчину. Розчинність є однією з найважливіших фізико-хімічних характеристик речовин, оскільки вона визначає можливість їх використання в хімічних, фармацевтичних і біологічних процесах. Кількісно розчинність виражається концентрацією насиченого розчину за певних умов, зокрема температури та тиску, і може бути подана у вигляді масової частки, молярної концентрації або інших одиниць.

Насиченим розчином називають такий розчин, який за заданих умов перебуває у динамічній рівновазі з надлишком речовини, що розчиняється. У такому стані швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості її кристалізації або виділення з розчину. Якщо в систему додати додаткову кількість розчиненої речовини, її концентрація не зростатиме, а надлишок залишатиметься у твердій фазі. У певних умовах можливе існування пересичених розчинів, однак вони є термодинамічно нестійкими і легко переходять у насичений стан.

Рідкі розчини можуть утворюватися різними шляхами: унаслідок розчинення твердих речовин у рідкому розчиннику, розчинення газів у

рідинах або змішування двох і більше рідин. У кожному з цих випадків характер розчинності визначається природою взаємодії між частинками розчинника і розчиненої речовини. Розчинення супроводжується руйнуванням міжмолекулярних зв'язків у вихідних речовинах і утворенням нових взаємодій між компонентами розчину, що зумовлює зміну енергії системи.

На розчинність речовин насамперед впливає природа розчинника та розчиненої речовини, зокрема їх хімічна будова, тип міжмолекулярних взаємодій і полярність молекул. Ідеальні розчини зазвичай утворюються речовинами, подібними за хімічною природою і фізичними властивостями. Це правило часто формулюють як принцип «подібне розчиняється в подібному». Полярні речовини краще розчиняються в полярних розчинниках (наприклад, солі, кислоти, основи у воді), тоді як неполярні речовини мають вищу розчинність у неполярних розчинниках (жири та масла в органічних розчинниках).

Суттєвий вплив на розчинність чинить температура, причому характер цього впливу може бути різним. Для більшості твердих неорганічних і органічних сполук зі зростанням температури розчинність збільшується, що пов'язано з підвищенням кінетичної енергії частинок і полегшенням процесу їх переходу в розчин. Водночас для деяких речовин розчинність майже не змінюється в широкому інтервалі температур, як, наприклад, для натрій хлориду. Існують також системи, для яких зі зростанням температури розчинність зменшується; типовим прикладом є кальцій оксалат, що має важливе значення у фармацевтичній та біологічній практиці.

Розчинність є складною функцією природи компонентів і зовнішніх умов та відіграє ключову роль у формуванні складу й властивостей розчинів. Її врахування є необхідним при розробці лікарських форм, виборі умов зберігання препаратів, проведенні аналітичних і технологічних процесів, а також при поясненні колігативних властивостей розчинів.

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 вигляді:

$$\mu_{M(тв)}^0 = \mu_{M(роз)}^0$$

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 вигляду:

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

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 вигляді:

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

Роблячи аналогічні перетворення, як і в попередньому випадку отримаємо:

$$X_M = K$$

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

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

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

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

де $\Delta H_{(nl)}$ - 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:

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

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:

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

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 вигляд:

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

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

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

Тоді рівняння прийме вигляд:

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

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 μ - 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:

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

та

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

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 лише для систем, у яких концентрація розчиненої речовини є малою порівняно з кількістю розчинника. За таких умов взаємодія між частинками розчиненої речовини практично відсутня, а властивості розчину визначаються переважно взаємодією кожної частинки з молекулами розчинника. Саме тому закони Рауля, Вант-Гоффа та інші співвідношення теорії розбавлених розчинів добре описують колігативні властивості лише в області малих концентрацій.

Однак у ряді галузей, зокрема в металургійній, хімічній та матеріалознавчій практиці, широкого застосування набули концентровані розчини, у яких концентрації компонентів є сумірними між собою. У таких системах взаємний вплив частинок різних компонентів стає суттєвим, що призводить до відхилень від закономірностей, характерних для розбавлених розчинів. Для опису поведінки подібних систем було введено ідеалізовану модель, яка отримала назву ідеальних (досконалих) розчинів.

Ідеальними концентрованими розчинами називають такі системи, в яких взаємодія між частинками різних компонентів є однаковою за енергією з взаємодією між частинками кожного з компонентів у чистому стані. За цієї умови відсутні додаткові енергетичні ефекти, пов'язані зі змішуванням речовин. Саме тому утворення ідеальних розчинів відбувається без теплового ефекту (теплота змішування дорівнює нулю) і без зміни об'єму системи.

Відсутність теплового ефекту та зміни об'єму пояснюється тим, що процес змішування в ідеальних розчинах не супроводжується ні посиленням, ні ослабленням міжмолекулярних взаємодій. Енергія зв'язків «розчинник-розчинник», «розчинена речовина-розчинена речовина» і «розчинник-розчинена речовина» є однаковою. У результаті змішування не призводить до енергетично вигідніших або менш вигідних станів, а система поводить себе як проста сума властивостей її компонентів.

Для утворення ідеальних розчинів справедливим є принцип хімічної та структурної подібності компонентів. Найчастіше такі розчини утворюються між речовинами з близькою молекулярною будовою, подібними розмірами частинок і характером міжмолекулярних взаємодій. Класичними прикладами ідеальних розчинів є суміші ізотопів, а також деякі рідкі органічні системи, наприклад бензен-толуен або гексан-гептан.

Ідеальні розчини відіграють важливу роль у фізичній хімії, оскільки слугують еталонною моделлю для аналізу реальних систем. Саме на їх основі формулюються теоретичні залежності, які згодом узагальнюються для неідеальних розчинів шляхом введення поправкових коефіцієнтів, зокрема активностей та коефіцієнтів активності. Порівняння поведінки реальних розчинів з ідеальними дозволяє оцінити характер і силу міжчастинкових взаємодій у системі.

Для утворення скоєних розчинів справедливо:

$$\Delta V_{обр} = 0$$

та

$$\Delta H_{обр} = 0$$

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 $X_1 < 0$ і $X_2 < 0$, 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:

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \Delta S_{\text{умв}}$$

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 μ_1 - хімічний потенціал компонента 1 у розчині;

μ_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 вигляд:

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

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:

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

Після перетворень отримаємо:

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

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 вигляді:

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

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 вигляд:

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

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:

$$P = P_1 + P_2 = X_1P_1^0 + X_2P_2^0 = (1-X_2)P_1^0 + X_2P_2^0$$

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.

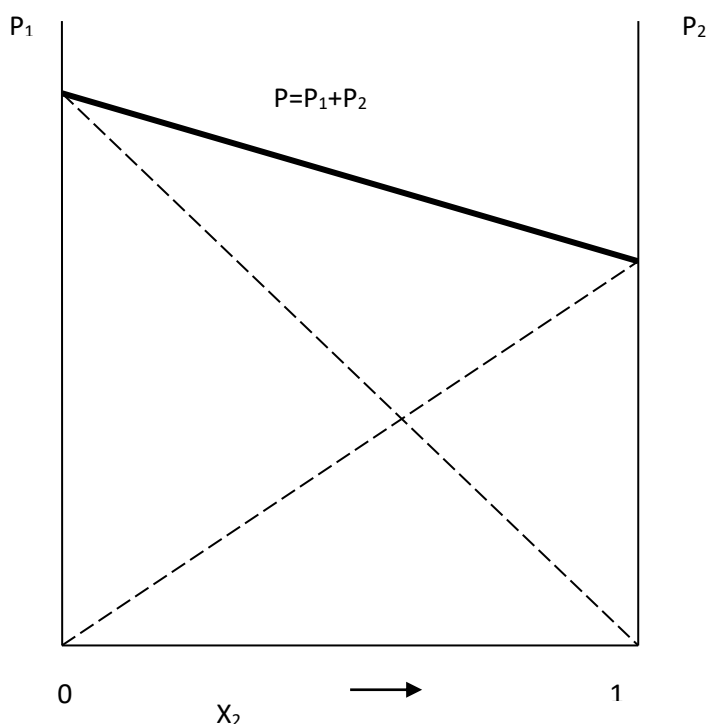


Рис. 1. Залежність тиску насиченої пари над ідеальним розчином від його складу (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ : Академперіодика, 2014. 456 с.)

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 кількості розчину нескінченно малої кількості i -го компонента з подальшим перерахунком ефекту на 1 моль доданої речовини.

Стосовно до термодинамічних властивостей компонентів розчину рівняння прийме вигляд:

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

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 Σn_i , отримаємо для одномольного розчину:

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

Молям розчину називається така його кількість, при якій число молей кожного компонента в одномолярній 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 Σn_i , отримаємо для одномолярного 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 вигляд:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 і-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 і. Якщо фази знаходяться в рівновазі один з одним, то для умов рівноваги справедливо:

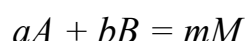
$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

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 вигляд:

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

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:

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

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:

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

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 вигляд:

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

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:

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

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 концентрації учасників реакції залежить від того, компонентом якого розчину є кожен учасник реакції.

Розбавлені розчини. Загальні поняття та визначення.

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 розчинів 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 μ_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 розчиненої речовини при її 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 вигляд:

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

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 вигляді:

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

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

Тоді рівняння можна записати у вигляді:

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

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 μ - 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 Γ_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:

$$H_{2(\text{газ})} = 2H_{(\text{роз})}$$

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:

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

або

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

або

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

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

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

де $z_{H_2} = \Gamma_{H_2}^{\frac{1}{2}}$ - 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 двоатомних 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 вигляд:

$$P_1 = X_1 P_1^0,$$

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 вигляді:

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

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 такій температурі, за якої тиск її насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску. До цього моменту процес

випаровування відбувається лише з поверхні рідини, однак при досягненні температури кипіння інтенсивне утворення пари відбувається по всьому об'єму рідини. Температура кипіння є характерною фізичною величиною, яка залежить як від природи самої рідини, так і від зовнішнього тиску.

Якщо розбавлений розчин містить нелетку розчинену речовину, тобто таку, що практично не переходить у парову фазу, то тиск пари над таким розчином визначається виключно тиском пари розчинника. Молекули нелеткої речовини не роблять безпосереднього внеску в парціальний тиск, але їх присутність у розчині зменшує кількість молекул розчинника на поверхні рідини, здатних випаровуватися. Унаслідок цього тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди є меншим, ніж над чистим розчинником за тієї самої температури.

Такий розчин закипає лише при тій температурі, за якої тиск насиченої пари розчинника над розчином зрівнюється із зовнішнім тиском. Оскільки при заданій температурі тиск пари над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, для досягнення рівності з зовнішнім тиском необхідне підвищення температури. Це призводить до зміщення температури кипіння розчину в бік вищих значень.

Безпосереднім наслідком закону Рауля є те, що розбавлений розчин нелеткої речовини кипить при більш високій температурі, ніж чистий розчинник. Якщо чистий розчинник за нормального атмосферного тиску закипає при температурі T_0 , це означає, що за цієї температури тиск його насиченої пари дорівнює одній атмосфері. Для розчину нелеткої речовини за тієї ж температури T_0 кипіння не відбувається, оскільки, відповідно до закону Рауля, тиск насиченої пари розчинника над розчином є меншим, ніж над чистим розчинником, тобто меншим за одну атмосферу.

Для того щоб розчин почав кипіти, необхідно підвищити температуру до такого значення, при якому тиск насиченої пари розчинника над розчином стане рівним зовнішньому тиску. Різницю між температурою кипіння

розчину та температурою кипіння чистого розчинника називають підвищенням температури кипіння розчину. Ця величина є однією з колігативних властивостей розчинів і залежить лише від кількості частинок розчиненої речовини в розчині, а не від їхньої хімічної природи.

Для розбавлених розчинів підвищення температури кипіння прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини і може бути кількісно описане відповідним рівнянням ебуліоскопії. Додавання навіть невеликої кількості нелеткої речовини до розчинника неминуче призводить до зростання температури його кипіння, що має важливе практичне значення у фармацевтичній, хімічній та технологічній практиці.

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 вигляді:

$$l = X_1 P_1^0,$$

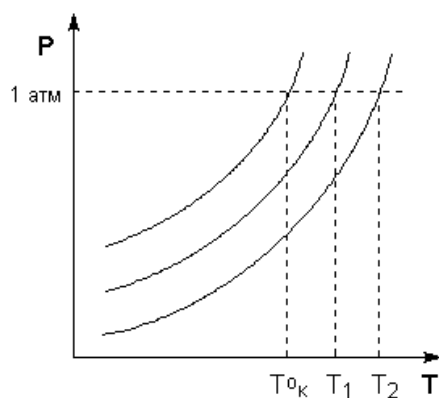
де l - тиск пари розчинника над розчином в умовах кипіння, дорівнює одній атмосфері.

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 (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ : Академперіодика, 2014. 456 с.)

Рівняння Клаузіуса-Клапейрона для процесу кипіння чистого розчинника буде має вигляд:

$$\frac{dnP_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2},$$

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:

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

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 вигляді:

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

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 вигляді:

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

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 вигляд:

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

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

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

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 вигляд:

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

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:

$$K_{\text{еб}} = \frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{\text{вип}}}$$

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 моляльна концентрація розчиненої речовини дорівнює одиниці, за умови, що розчин зберігає властивості розведеного розчину.

З урахуванням рівняння маємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} b_2$$

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 вигляді 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:

$$M_2 = \frac{1000K_{\text{еб}}g_2}{\Delta T_{\text{кип}}g_1}$$

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 чиста речовина в рідкому стані переходить у твердий стан при певній температурі, яка відповідає умовам термодинамічної рівноваги між рідкою та твердою фазами. За цієї температури тиск насиченої пари над рідкою фазою дорівнює тиску насиченої пари над відповідною твердою

фазою. Саме ця температура є температурою замерзання (кристалізації) речовини і є сталою величиною для чистої системи за фіксованого зовнішнього тиску. Рівновага між фазами встановлюється тоді, коли хімічні потенціали речовини в рідкому та твердому станах є однаковими.

У випадку розчинів ситуація ускладнюється наявністю розчиненої речовини. Якщо розбавлений розчин містить нелетку розчинену речовину, тобто таку, що практично не переходить у газову фазу, то тиск насиченої пари над таким розчином визначається виключно парціальним тиском пари розчинника. Наявність розчиненої речовини зменшує мольну частку розчинника в рідкій фазі, внаслідок чого знижується його тиск насиченої пари порівняно з чистим розчинником за тієї ж температури. Це зниження тиску пари є прямим наслідком міжмолекулярних взаємодій у розчині та зміни термодинамічних властивостей системи.

Згідно із законом Рауля, для ідеальних розбавлених розчинів відносне зниження тиску насиченої пари розчинника пропорційне мольній частці розчиненої речовини. Таким чином, тиск пари над розчином за будь-якої температури завжди менший, ніж тиск пари над чистим розчинником за тих самих умов. Унаслідок цього при температурі замерзання чистого розчинника T_0 тиск пари над розчином є меншим, ніж тиск пари над твердою фазою розчинника, і рівновага між рідкою та твердою фазами не може бути досягнута.

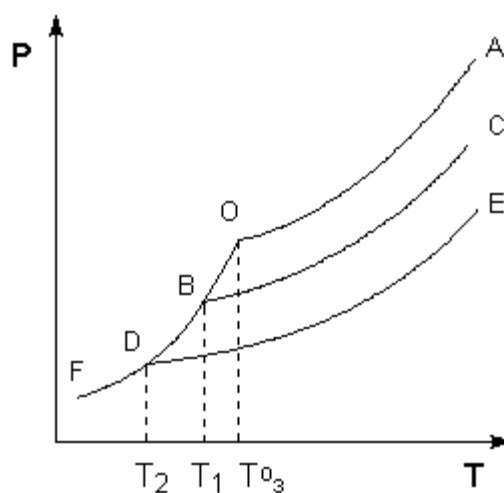
Це означає, що розчин не може затвердіти при температурі замерзання чистого розчинника. Для встановлення фазової рівноваги між рідкою фазою розчину та твердим розчинником необхідно знизити температуру системи. При охолодженні тиск насиченої пари над рідкою фазою зменшується швидше, ніж над твердою фазою, і лише за певної нижчої температури тиск пари над розчином стає рівним тиску пари над твердим чистим розчинником. Саме ця температура і є температурою замерзання розчину.

Отже, наслідком закону Рауля є явище зниження температури замерзання розчинів порівняно з чистим розчинником. Це явище належить до колігативних властивостей розчинів, оскільки величина зниження температури замерзання залежить не від хімічної природи розчиненої речовини, а від кількості її частинок у розчині. Чим вища концентрація нелеткої розчиненої речовини, тим більшим є зниження температури замерзання.

Додавання навіть невеликої кількості нелеткої речовини до розчинника призводить до зміни його фазових переходів. Зниження температури кристалізації розчинів має важливе практичне значення у фармації, хімічній технології та біології, оскільки дозволяє регулювати фізико-хімічні властивості систем, забезпечувати стабільність лікарських форм і пояснювати поведінку біологічних рідин за умов охолодження.

Зниження температури замерзання розчину складає:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T$$



T_0 - температура замерзання чистого розчинника;

T_1, T_2 - температури замерзання розчинів.

Рис. 3. Зниження температури замерзання розчину (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія: навчальний

посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ : Академперіодика, 2014.
456 с.)

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

$$\frac{d \ln P_{i(m\grave{e})}}{dT} = \frac{\Delta H_{cy\grave{b}}}{RT^2}$$

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

де $\Delta H_{cy\grave{b}}$ - 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

$$P_{l(m\grave{e})} = P_l$$

де P - тиск розчину над чистим рідким розчинником;

P_l - тиск пари розчинника над розчином.

$$\frac{d \ln \frac{P_l}{P_1^0}}{dT} = \frac{\Delta H_{cy\grave{b}} - \Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}$$

де $\Delta H_{cy\grave{b}} - \Delta H_{\text{вип}} = \Delta H_{nl}$ - теплота плавлення чистого розчинника.

Із закону Рауля для розчинника випливає, що

$$\frac{P_l}{P_1^0} = X_l,$$

де X_l - молярна частка розчинника в розчині.

Тоді рівняння прийме вигляд:

$$\frac{d \ln X_l}{dT} = \frac{\Delta H_{nl}}{RT^2}$$

або

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

Проінтегруємо рівняння в межах станів чистий розчинник - розчин:

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

Звідки отримаємо:

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

Після перетворень можна записати:

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

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 вигляді:

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

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

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

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 вигляд:

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

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 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 вищезначеного рівняння прийме вигляд:

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

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:

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

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

З урахуванням вищезначеного рівняння прийме вигляд:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} b_2$$

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.

Молярну концентрацію розчиненої речовини можна уявити у вигляді рівняння:

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

де g_2 - маса розчиненої речовини;

g_1 - маса розчинника;

M_2 - молекулярна маса розчиненої речовини.

Зіставляючи рівняння, отримаємо:

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

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

Розглянемо та пояснимо явище осмосу, яке є однією з фундаментальних властивостей розчинів і має важливе теоретичне та практичне значення. Для цього уявімо експериментальну установку, що складається з двох частин. У судину (А) наливають чистий розчинник, наприклад воду. У цю ж судину занурюють трубку (В), нижній кінець якої розширений і герметично закритий напівпроникною перегородкою (С). Така перегородка має здатність пропускати молекули розчинника, але є непроникною для частинок розчиненої речовини, іонів або молекул.

У трубку (В) наливають розчин певної концентрації так, щоб початковий рівень рідини в трубці збігався з рівнем чистого розчинника в судині (А). За таких умов між системами відсутня різниця гідростатичних тисків, і єдиним фактором, що зумовлює подальші процеси, стає різниця в термодинамічному стані розчинника по обидва боки напівпроникної перегородки. Оскільки хімічний потенціал розчинника в чистому стані вищий, ніж у розчині, виникає спрямований мимовільний перехід молекул розчинника з судини (А) через напівпроникну перегородку (С) у розчин, що знаходиться в трубці (В).

Цей самодовільний перехід молекул розчинника через напівпроникну перегородку з області з більшою активністю розчинника в область з меншою активністю називається осмосом. Осмос є дифузійним процесом, однак, на відміну від звичайної дифузії, він відбувається лише за наявності напівпроникної мембрани та зумовлений саме різницею хімічних потенціалів розчинника.

Частинки розчиненої речовини при цьому не можуть проникати через напівпроникну перегородку, оскільки її пори є надто малими або мають специфічні властивості, що перешкоджають їх проходженню. Унаслідок безперервного переходу розчинника об'єм розчину в трубці (В) поступово збільшується, що призводить до підвищення рівня рідини над початковою

відміткою. Одночасно зростає гідростатичний тиск стовпа рідини в трубці, який діє в напрямку, протилежному осмотичному потоку.

Через деякий час підйом рівня розчину припиняється. Це означає, що в системі встановлюється динамічна рівновага, якій відповідає рівність двох протилежно спрямованих сил. З одного боку діє осмотичний тиск, що зумовлює прагнення розчинника проникати в розчин і збільшувати його об'єм. З іншого боку діє гідростатичний тиск стовпа рідини висотою h , який перешкоджає подальшому переходу розчинника через мембрану. За цієї умови чистий осмотичний потік розчинника припиняється, хоча на молекулярному рівні рух частинок зберігається.

Тиск, який необхідно прикласти до розчину, щоб повністю зупинити осмос, називається осмотичним тиском розчину. Осмотичний тиск є колігативною властивістю розчинів і залежить лише від кількості частинок розчиненої речовини в об'ємі розчину, а не від їх хімічної природи. Для розбавлених розчинів осмотичний тиск підпорядковується закону Вант-Гоффа і за своїми закономірностями подібний до тиску ідеального газу.

Явище осмосу пояснює низку важливих процесів у природі та техніці, зокрема транспорт речовин через біологічні мембрани, підтримання тургору клітин, ізотонічність розчинів у фармацевтичній практиці та стабільність лікарських форм. Розуміння механізму осмосу є необхідною передумовою для вивчення осмотичних явищ у біологічних, медичних і фармацевтичних системах.

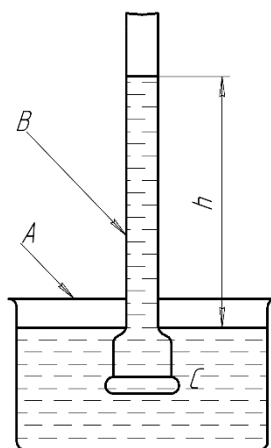


Рис. 4. Простий прилад для вимірювання осмотичного тиску (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія : навчальний посібник. Львів : Світ, 2008. 528 с.)

A – зовнішня судина, B – внутрішня судина, Z – напівпроникна мембрана

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

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

$$\pi = CRT,$$

де π - осмотичний тиск, Па;

C - концентрація розчиненої речовини в розчині, моль/м³;

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.

У процесі консервації додавання таких компонентів, як цукор і сіль, відіграє ключову роль у пригніченні життєдіяльності шкідливої мікрофлори. Ці речовини створюють у середовищі високий осмотичний тиск, який викликає явище плазмолізу в клітинах мікроорганізмів, змушуючи воду виходити назовні, що призводить до зневоднення бактерій і, як наслідок, ефективно знезаражує всю систему продукту. Крім згубного впливу на мікроби, гіпертонічний розчин солі також провокує аналогічний плазмоліз у самих рослинних тканинах, що піддаються консервації. Під дією осмотичних сил відбувається стиснення протопластів та порушення цілісності напівпроникних клітинних оболонок овочів чи фруктів, які через це втрачають свою бар'єрну функцію.

Внаслідок такого руйнування мембран із рослинної сировини назовні активно виділяється клітинний сік, багатий на розчинені поживні речовини, зокрема природні цукри. Саме цей вивільнений цукор стає необхідним живильним субстратом для розвитку корисних бактерій, слугуючи біохімічною основою для запуску процесу молочнокислого бродіння. У результаті цього біологічного перетворення утворюється молочна кислота, яка виконує подвійну функцію в готовому продукті: вона діє як потужний природний антисептик, що пригнічує гнильні процеси та забезпечує тривале зберігання, а також формує характерні органолептичні властивості, надаючи консервації специфічного приємного смаку та аромату.

РЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ

Поняття про активність компонента

Розглянуті вище розбавлені розчини належать до класу ідеальних розчинів, для яких приймається припущення про відсутність або повну компенсацію взаємодії між частинками різних компонентів. У таких системах термодинамічні властивості кожного компонента визначаються виключно його концентрацією, а поведінка розчину в цілому може бути описана рівняннями теорії ідеальних розчинів. Саме тому ці рівняння широко використовуються для опису сильно розбавлених водних розчинів, що часто застосовуються у фармацевтичній практиці як модельні системи.

Однак більшість реальних розчинів, з якими має справу фармацевт і медичний працівник, є неідеальними. До них належать водні розчини лікарських речовин, інфузійні та ін'єкційні препарати, буферні системи, електролітні розчини, біологічні рідини організму (плазма крові, міжклітинна рідина, сеча), а також колоїдні системи та лікарські форми на їх основі. Для таких систем характерна наявність міжмолекулярних і міжіонних взаємодій: електростатичних, водневих, диполь-дипольних, а також гідратаційних ефектів.

Саме ці взаємодії зумовлюють відхилення поведінки реальних фармацевтичних розчинів від законів ідеальних систем. Унаслідок цього фізико-хімічні властивості розчину, а саме осмотичний тиск, температура кипіння і замерзання, розчинність, стабільність лікарської форми, швидкість хімічних і біохімічних реакцій, уже не можуть бути точно описані лише через концентрацію розчиненої речовини. Наприклад, в електролітних розчинах лікарських солей ефективна «активність» іонів суттєво відрізняється від їх аналітичної концентрації, що має принципове значення для правильного розрахунку осмотичності та ізотонічності ін'єкційних препаратів.

Рівняння, виведені для ідеальних розчинів, мають важливу методичну цінність, оскільки дозволяють встановлювати взаємозв'язок між

властивостями компонентів і властивостями розчину в цілому. Проте для коректного термодинамічного аналізу реальних фармацевтичних систем виникла потреба у введенні такої характеристики, яка б урахувала вплив міжчастинкової взаємодії, але водночас дозволяла зберегти формальну структуру рівнянь ідеальної теорії.

З загальнотермодинамічних позицій така характеристика повинна відповідати кільком ключовим вимогам. По-перше, через неї повинні легко виражатися основні термодинамічні функції розчину, зокрема хімічний потенціал компонентів, вільна енергія Гіббса та рівноважні умови перебігу фізико-хімічних процесів. По-друге, у граничних випадках сильно розбавлених розчинів, які за своїми властивостями наближаються до ідеальних, ця величина має збігатися з концентрацією або мольною часткою компонента. По-третє, використання цієї характеристики повинно дозволяти зберегти вигляд рівнянь, що описують колігативні властивості розчинів, такі як осмотичний тиск, підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання.

Усім зазначеним вимогам відповідає поняття термодинамічної активності. Під термодинамічною активністю компонента розчину розуміють ефективну концентрацію, яка враховує реальну участь цього компонента у термодинамічних процесах з урахуванням міжмолекулярних та міжіонних взаємодій. Формально активність вводиться таким чином, що при її підстановці в рівняння, виведені для ідеальних розчинів, замість аналітичної концентрації стає можливим застосування цих рівнянь до реальних фармацевтичних і біологічних систем.

Використання поняття активності має принципове значення у фармацевтичній практиці. Воно дозволяє коректно описувати осмотичні властивості інфузійних розчинів, прогнозувати стабільність лікарських форм, оцінювати біодоступність іонізованих лікарських речовин, а також аналізувати процеси розподілу препаратів між біологічними середовищами організму. Термодинамічна активність є ключовою категорією фізичної та

колоїдної хімії, що забезпечує наукове підґрунтя для розуміння і практичного застосування колігативних властивостей розчинів у медицині та фармації.

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 вигляд:

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

де μ_i - хімічний потенціал i -го компонента реального розчину;

μ - 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 $\mu_i^{cm} = \mu_i^0$.

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 кількісного опису поведінки компонента в реальному розчині недостатньо знати лише його аналітичну концентрацію. Оскільки між частинками розчиненої речовини та розчинника в реальних системах існують міжмолекулярні та міжіонні взаємодії, термодинамічні властивості компонента визначаються не концентрацією, а його ефективною участю у процесах рівноваги. Саме тому для розрахунку активності компонента реального розчину, окрім значення тиску пари цього компонента над розчином, необхідно задати так званий стандартний стан, відносно якого і проводиться термодинамічне порівняння.

Стандартний стан компонента - це умовно обраний стан, у якому термодинамічні властивості речовини вважаються еталонними, а значення її активності приймається за одиницю. Вибір стандартного стану має принципове значення, оскільки саме він визначає числові значення активності та коефіцієнта активності в реальних розчинах. У фізичній та колоїдній хімії стандартний стан зазвичай обирають таким чином, щоб у граничному випадку поведінка реального розчину переходила в поведінку ідеального.

Для розчинених речовин у рідких розчинах найчастіше за стандартний стан приймають стан нескінченно розбавленого розчину. У цьому випадку взаємодія між частинками розчиненої речовини практично відсутня, і розчин підкоряється законам ідеальних розчинів. За таких умов активність компонента чисельно збігається з його концентрацією або мольною часткою, а коефіцієнт активності дорівнює одиниці. Саме такий вибір стандартного

стану є найбільш зручним для аналізу водних розчинів лікарських речовин, які зазвичай використовуються в сильно розбавленому вигляді.

У загальному випадку активність компонента визначається як відношення тиску його пари над реальним розчином до тиску пари цього ж компонента у стандартному стані при тій самій температурі. Таким чином, активність характеризує, наскільки сильно реальна система відхиляється від ідеальної. Якщо активність менша за відповідну концентрацію, це свідчить про наявність міжчастинкових взаємодій, що знижують «ефективність» компонента в термодинамічних процесах.

У фармацевтичній практиці поняття стандартного стану та активності має особливе значення при роботі з електролітами, такими як розчини солей натрію, калію, кальцію та інших іонів, що входять до складу інфузійних і ін'єкційних препаратів. У таких системах аналітична концентрація іонів часто істотно відрізняється від їх активності через іон-іонну взаємодію та гідратацію. Тому при розрахунку осмотичного тиску, ізотонічності або сумісності лікарських форм необхідно оперувати саме активностями, а не лише концентраціями.

Крім того, вибір стандартного стану відіграє ключову роль при аналізі рівноваги між лікарською речовиною та біологічними середовищами організму. Наприклад, активність іонізованої та неіонізованої форм препарату визначає ступінь його проникнення через біологічні мембрани, розподіл між плазмою крові та тканинами, а також біодоступність. У таких випадках стандартний стан дозволяє коректно порівнювати термодинамічні характеристики лікарської речовини в різних середовищах.

Отже, введення стандартного стану є необхідною умовою для визначення термодинамічної активності компонентів реальних розчинів. Саме завдяки цьому поняттю рівняння, виведені для ідеальних розчинів, можуть бути адаптовані для аналізу реальних фармацевтичних і біологічних систем. У граничному випадку, коли взаємодія між частинками стає незначною, активність компонента збігається з його концентрацією, що

забезпечує спадкоємність і зручність застосування теорії ідеальних розчинів у практиці фізичної та колоїдної хімії.

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 вигляд:

$$a_i = \Gamma_i P_i$$

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:

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

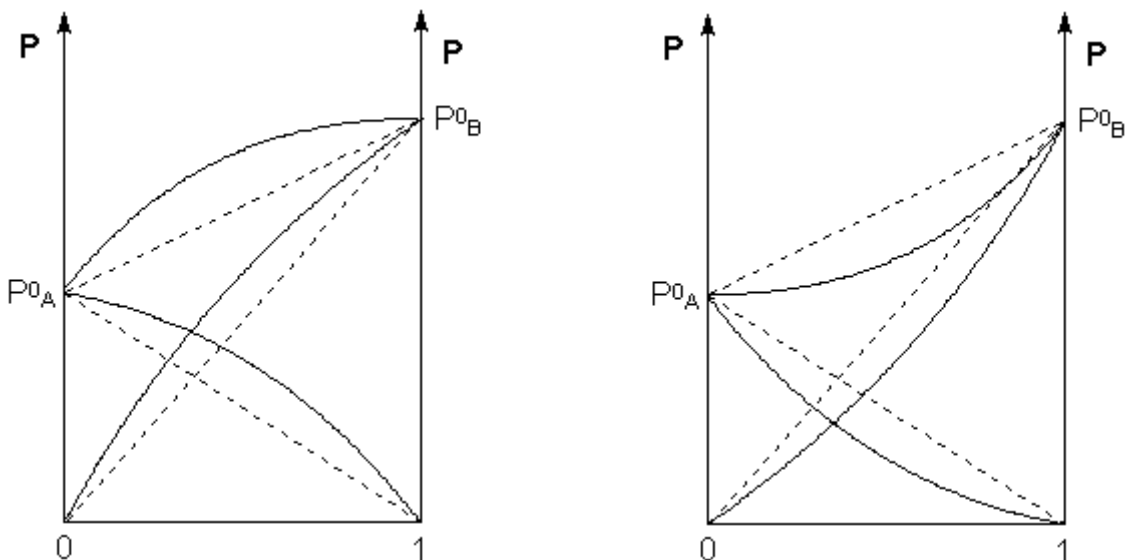
де γ_i - коефіцієнт активності і-го компонента розчину.

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.



Відхилення реальних розчинів від ідеальної поведінки можуть бути зумовлені різними факторами, серед яких важливе місце займають процеси

асоціації та дисоціації молекул, утворення міжмолекулярних комплексів, а також зміна характеру міжмолекулярних взаємодій при змішуванні компонентів. Ці явища істотно впливають на теплові ефекти розчинення, тиск насиченої пари, теплоту випаровування та інші термодинамічні характеристики розчинів.

Прикладом систем, у яких спостерігається розпад асоціатів, є розчини спиртів у насичених вуглеводнях (наприклад, етанол чи гексан). У чистому спирті молекули значною мірою об'єднані в асоціати за рахунок водневих зв'язків. При додаванні неполярного вуглеводню ці асоціати частково або повністю руйнуються, оскільки між молекулами спирту та вуглеводню практично відсутня специфічна взаємодія. У результаті молекули спирту переходять у менш зв'язаний, більш енергетично вигідний стан.

Розпад асоціатів супроводжується виділенням теплоти, оскільки для руйнування асоційованих структур потрібна менша енергія, ніж та, що виділяється при утворенні нових контактів між молекулами різних компонентів. У таких системах теплота випаровування розчину зменшується порівняно з чистим спиртом, оскільки окремі молекули легше переходять у газову фазу, ніж молекули, зв'язані в асоціати. Це зумовлює значні позитивні відхилення тиску насиченої пари від лінійної залежності, передбаченої законом Рауля.

Подібні ефекти мають важливе практичне значення у фармації, наприклад при виборі розчинників для екстракції біологічно активних речовин або при створенні спиртових розчинів лікарських препаратів. Руйнування асоціатів може впливати на леткість компонентів, стабільність препарату та швидкість його випаровування при зберіганні.

Інший тип відхилень спостерігається у системах, де між молекулами різних компонентів утворюються специфічні міжмолекулярні сполуки або комплекси. Класичним прикладом є система ефір - хлороформ. У таких розчинах між молекулами компонентів виникають сильні міжмолекулярні взаємодії, зокрема водневі зв'язки або донорно-акцепторні взаємодії.

Утворення таких комплексів супроводжується значним виділенням теплоти, оскільки нові міжмолекулярні зв'язки є енергетично вигідними.

У результаті теплота випаровування таких розчинів зростає порівняно з чистими, неасоційованими компонентами, оскільки для переходу молекул у газову фазу необхідно розірвати міцні міжмолекулярні зв'язки. Це призводить до зменшення тиску насиченої пари над розчином і появи значних негативних відхилень від лінійної залежності, передбаченої законом Рауля. Аналогічні ефекти можуть спостерігатися в розчинах деяких лікарських речовин, які утворюють комплекси з розчинником або між собою, що істотно впливає на їх розчинність і біодоступність.

Третій фактор, який впливає на відхилення розчинів від ідеальної поведінки, пов'язаний зі зміною характеру міжмолекулярних сил при утворенні розчину. У системах, що складаються з компонентів, близьких за молекулярною будовою, полярністю та розмірами молекул, сили взаємодії між молекулами різних компонентів мало відрізняються від сил взаємодії між однаковими молекулами. У таких умовах енергетичний стан молекул у розчині майже не змінюється порівняно з чистими компонентами, і розчини поведуть себе наближено як ідеальні.

Навпаки, якщо розчин утворюється з компонентів, які істотно відрізняються за полярністю, здатністю до утворення водневих зв'язків або іншими фізико-хімічними характеристиками, сили взаємодії між молекулами різних компонентів можуть значно відрізнятись від сил взаємодії однакових молекул. У цьому випадку умови існування молекул у розчині істотно змінюються, що призводить до відхилень від ідеальної поведінки, зокрема до зміни активності компонентів.

Хоча третій фактор зазвичай не викликає таких значних відхилень, як процеси розпаду асоціатів або утворення міжмолекулярних сполук, він діє в більшості реальних систем. Саме цей фактор часто визначає поведінку водних розчинів лікарських речовин, електролітів і допоміжних компонентів

фармацевтичних форм за відсутності яскраво виражених асоціацій або комплексоутворення.

Відхилення реальних розчинів від ідеальності є наслідком сукупної дії кількох факторів, серед яких ключову роль відіграють руйнування або утворення асоціатів, специфічні міжмолекулярні взаємодії та загальна зміна сил взаємодії між молекулами компонентів. Розуміння цих процесів має принципове значення для фізичної та колоїдної хімії, а також для фармацевтичної науки, оскільки дозволяє прогнозувати властивості розчинів і цілеспрямовано керувати ними при розробці та виробництві лікарських засобів.

Закони Коновалова

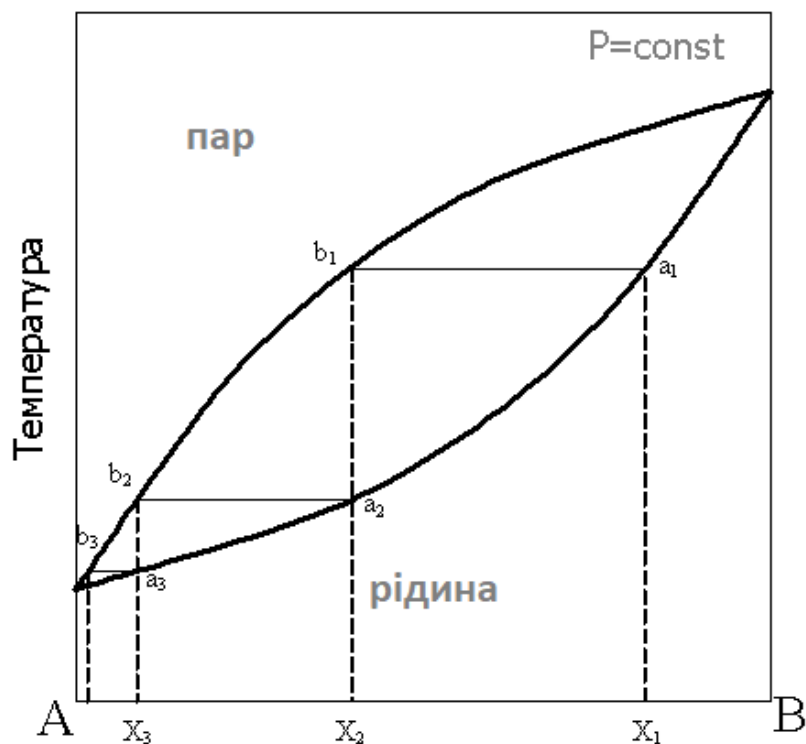
Закони Коновалова описують процеси, що протікають в рівноважних системах "рідкий розчин - пар" під дією температури або тиску.

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:



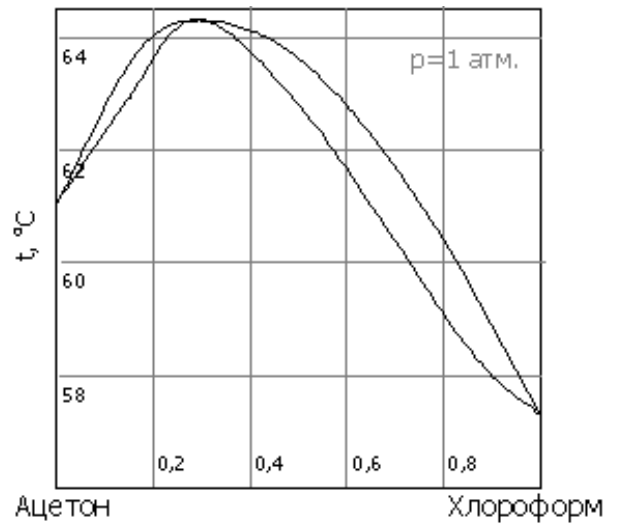
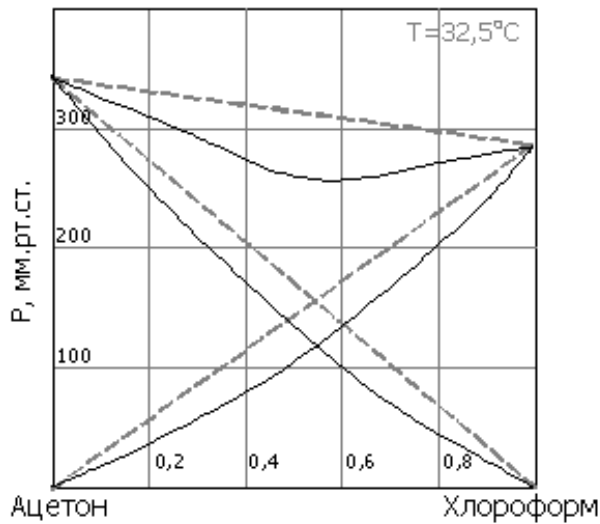
При нагріванні вихідної суміші складу X_1 кипіння почнеться в точці a_1 . При цьому склад перших порцій пара відповідає точці b_1 . При конденсації цього пара утворюється суміш складу X_2 , в якій частка компонента А вище, порівняно з вихідною сумішшю. Нагрівання цієї суміші призведе до отримання конденсату 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



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 μ_i^1 - хімічний потенціал компонента у фазі 1;

μ_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 вигляді:

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

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 вигляді:

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

де a_i^1 - активність компонента фази 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».

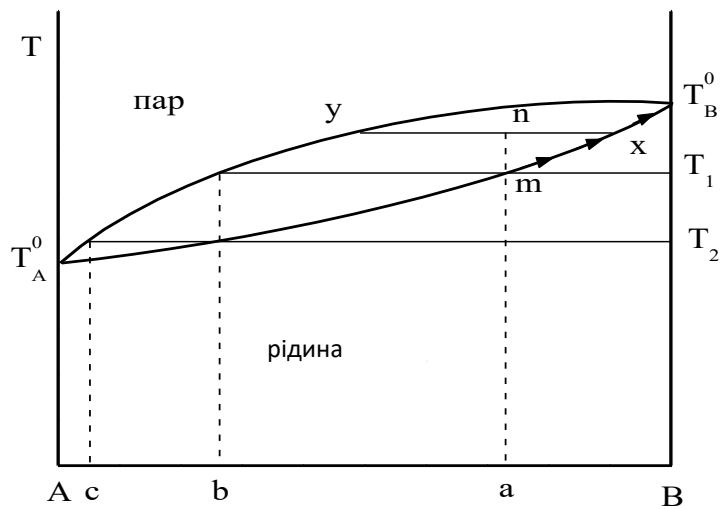


Рис. 5. Залежність складу рідини і пари від температури

Суміш закипає при температурі T_1 , і дає насичений пар складу b , збагачений в порівнянні з початковою рідиною компонентом А. 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 А. Повторюючи ці операції, можна отримати компоненти суміші в індивідуальному стані, з парової фази компонент А, а компонент В - з початкової суміші, склад якої при кипінні збагачується менш летким компонентом, досягаючи врешті-решт складу В (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 y і рідина x . Кількість пари визначається відрізком nx , кількість рідини ny . 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.

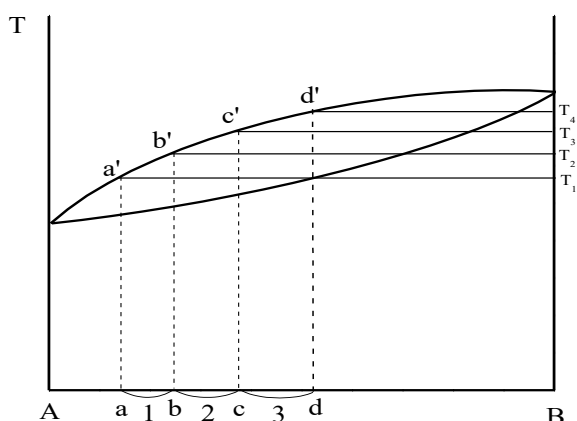


Рис. 6. Схема фракційної перегонки (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія : навчальний посібник. Львів : Світ, 2008. 528 с.)

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".

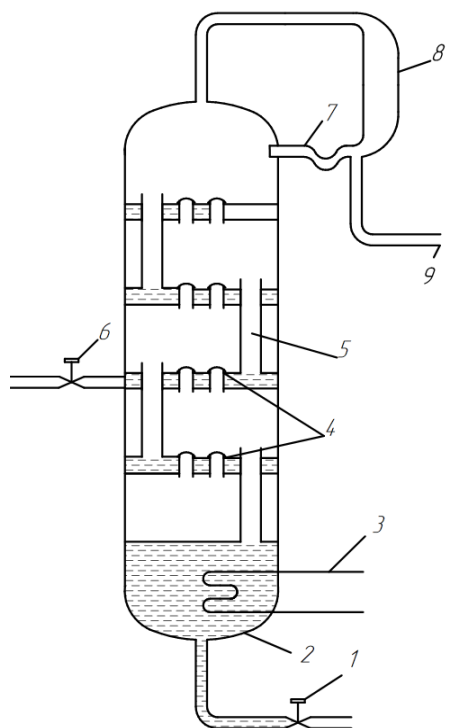


Рис. 7. Схема ректифікаційної установки (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія : навчальний посібник. Львів : Світ, 2008. 528 с.)

- 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).

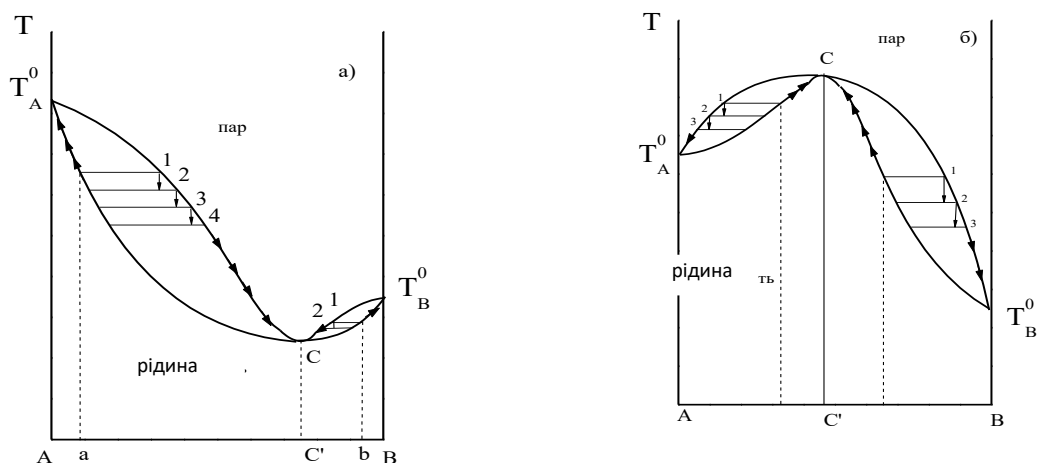


Рис. 9. Розділення азеотропних сумішей (Атрощенко В. І., Мельник О. М. Фізична хімія : навчальний посібник. Львів : Світ, 2008. 528 с.)

При перегонці розчину складу «b» на ділянці C¹ - B більш летючим буде азеотроп, менш летючим компонент B. При перегонці пари змінює склад від крапки 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 C¹ більш летючим буде компонент A і він буде відганяється, а азеотроп залишатиметься в кубі. На ділянці C¹- B буде отгоняється компонент B, а в кубовому залишку буде азеотроп, як більш висококипляча система.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя: [ЗДМФУ], 2023. - 99 с.

2. 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.

3. 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.

4. Тлумачний словник з фізичної хімії / А.Г. Каплаушенко, С.О. Похмьолкіна, Г.В. Чернега [та ін.]. – Запоріжжя, 2015. – 80 с.

5. 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.

6. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.

7. 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).

8. 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.

Допоміжна:

1. Дягілева С. В. Колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро : ДВНЗ «ПДАБА», 2020. 151 с.

2. Грицай О. С., Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Фізична та колоїдна хімія : практикум для здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «бакалавр» / за заг. ред. О. В. Кузнєцової. Київ : НУХТ, 2022. 248 с.

3. Косогоров В. А., Шкавро Л. М., Кузнєцов В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Харків : НТУ «ХП», 2021. 216 с. (Це комплексний посібник, який включає розділ про дисперсні системи).

4. Войтенко О. В., Колісник О. М., Колісник В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Полтава : Полтавська державна аграрна академія, 2020. 273 с.

5. Бабкіна О. С., Смирнова І. М., Колісник В. О. Фізична та колоїдна хімія. Частина І. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 312 с.

6. Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.

7. Ільїн В. В., Прокопова Л. Л. Фізична та колоїдна хімія: Практикум : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 157 с.

8. Благун М. С., Благун Н. С. Фізична хімія : навчальний посібник для самостійної роботи. Львів : Львівський національний університет природокористування, 2021. 142 с.

9. Гусаченко В. В., Романовська О. В., Калабіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Суми : Сумський національний аграрний університет, 2022. 187 с.

10. Карпінська О. В., Куцевол А. В. Фізична та колоїдна хімія. Частина I : навчально-методичний посібник. Київ : НУБіП України, 2021. 307 с.

11. Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015 588 с.)

12. Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)