

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

Тимчук А. Ф., Менчук В. В.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Навчально-методичний посібник

для студентів 2 курсу спеціальності 226
«Фармація, промислова фармація»

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 544.01/.07

T41

Рецензенти:

А. С. Труба, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Ю. М. Пушкарьов, кандидат технічних наук, доцент кафедри органічних та фармацевтичних технологій Одеського національного політехнічного університету.

Рекомендовано науково-методичною радою

ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 9 від 10.12.2020 р.

Тимчук А.Ф.

T41 Фізична хімія : навч.-метод. посіб. для студентів 2 курсу спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація» / А. Ф. Тимчук, В. В. Менчук. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021.– 118 с.; іл., табл.

. ISBN 978-617-689-411-7

Навчально-методичний посібник складено відповідно з програмою дисципліни «Фізична хімія» для студентів 2 курсу спеціальності 226 «Фармація. Промислова фармація». Дисципліна «Фізична хімія» включає курс лекцій, лабораторний практикум, самостійну роботу студентів. Посібник містить теоретичні уявлення; програму курсу, тести, питання для самостійного контролю.

Навчально-методичний посібник може бути використаний також для студентів спеціальностей «Хімія», «Біологія».

УДК 544.01/.07

ISBN 978-617-689-411-7

© Тимчук А. Ф., Менчук В. В., 2021
© Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Зміст навчальної дисципліни.....	6
Розділ 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	10
1.1. Основні поняття термодинаміки.....	10
1.2. Перший закон термодинаміки.....	12
1.3. Застосування першого закону термодинаміки до хімічних процесів	16
1.3.1. Термохімія. Закон Гесса.....	16
1.3.2. Теплоємність речовин. Середня, істинна, ізобарна та ізохорна теплоємність.....	19
1.3.3. Залежність теплового ефекту реакції від температури. Рівняння Кірхгофа.....	21
1.4. Другий закон термодинаміки.....	22
1.5. Термодинамічні характеристичні функції. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца.....	25
1.6. Хімічна рівновага.....	27
Питання до розділу 1.....	32
Розділ 2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ	34
Питання до розділу 2.....	39
Підготовка до тестування за темами «Хімічна термодинаміка», «Фазові рівноваги».....	40
Розділ 3. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ.....	47
3.1. Властивості ідеальних розчинів. Закон Рауля.....	50
3.2. Температури кипіння та замерзання розчинів.....	51
3.3. Осмотичний тиск.....	53
3.4. Відхилення від закону Рауля в реальних розчинах.....	54
3.5. Властивості розчинів електролітів.....	56
Питання до розділу 3.....	59
Підготовка до тестування за темою «Властивості розчинів».....	61

Розділ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЯ.....	69
4.1. Електрична провідність розчинів електролітів.....	69
4.2. Швидкості руху іонів і числа переносу.....	74
4.3. Електродні потенціали.....	77
4.4. Класифікація електродів.....	79
4.5. Типи гальванічних елементів.....	83
Питання до розділу 4.....	86
Підготовка до тестування за темою «Електрохімія».....	87
Розділ 5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА.....	91
5.1. Кінетика простих реакцій.....	93
5.2. Методи визначення кінетичного порядку реакцій.....	96
5.3. Кінетика складних реакцій.....	98
5.4. Залежність константи швидкості реакції від температури...	104
Питання до розділу 5.....	106
Підготовка до тестування за темою «Хімічна кінетика».....	108
Список використаної літератури.....	116

ВСТУП

Навчально-методичний посібник складено на основі базових підручників для студентів вищих навчальних закладів за спеціальністю 226 «Фармація, промислова фармація». Фізична хімія – одна з фундаментальних природничих дисциплін у системі вищої фармацевтичної освіти, яка продовжує хімічну підготовку провізора. Знання з фізичної хімії необхідні для професійної, наукової та творчої діяльності фахівців у галузі фармації. Дисципліна розширює й поглиблює знання про фізичні явища, що супроводжують хімічні процеси, визначає шляхи вирішення прикладних задач у галузі фармації.

Знання з фізичної хімії дозволять майбутньому фахівцю оволодіти найсуттєвішими навичками якісного і кількісного прогнозування вірогідності перебігу хімічних реакцій, знаннями у галузі виготовлення, контролю якості та зберігання ліків, а також їх біотрансформації в організмі людини.

Предметом вивчення навчальної дисципліни є фізичні явища, що супроводжують хімічні процеси. Курс «Фізична хімія» безпосередньо спирається на основи загальної та неорганічної хімії, аналітичної хімії в обсязі вищої фармацевтичної освіти, а також основи математики і фізики. Знання теоретичних основ фізичної хімії необхідні для більш глибокого вивчення студентами біологічної, фармацевтичної та токсикологічної хімії, фармакогнозії і технології ліків.

Мета навчальної дисципліни: надати чітке уявлення про теоретичні основи, сучасний стан та практичне застосування загальних законів фізичної хімії; сформувані вміння і навички для застосування хімічних законів і процесів у майбутній практичній діяльності, грамотного використання хімічних речовин та матеріалів у фармацевтичній галузі.

Завдання навчальної дисципліни – сформувані сучасні уявлення про протікання хімічних та фізіологічних процесів з точки зору хімічної термодинаміки, хімічної та фазової рівноваги; навчити трактувати загальні закономірності перебігу хімічних реакцій у розчинах; надати знання, що потрібні для здійснення обґрунтованого підходу

при застосуванні положень фізичної хімії до пояснення процесів у живих організмах та фізіології людини.

У результаті вивчення даного курсу студент повинен **знати:**

- зміст основних законів і понять фізичної хімії та області їх застосування;
- принципові відмінності та властивості розчинів електролітів та неелектролітів;
- принципові можливості методів дослідження дисципліни для розв'язання конкретних завдань у фармацевтичній галузі;

вміти:

- користуватись сучасними довідниками з термодинамічних величин для розрахунку констант хімічної рівноваги та деяких термодинамічних параметрів;
- застосовувати кінетичні параметри реакцій для розрахунку швидкості протікання біологічних процесів та старіння фармацевтичних препаратів;
- ставити і проводити фізико-хімічний експеримент, оцінювати точність та надійність вимірюваних величин, вміти застосовувати дані дослідів для практичних цілей;
- користуватися сучасною інформацією (Інтернет ресурси, довідники) та класичними уявленнями фізичної хімії для оцінки властивостей лікарських препаратів та продуктів фармацевтичної промисловості.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Змістовий модуль 1. Фізична хімія

Предмет фізичної хімії. Основні етапи розвитку фізичної хімії як сучасної науки. Зв'язок з іншими природничими науками. Використання законів фізичної хімії у фармацевтичній галузі.

Тема 1. Основи хімічної термодинаміки. Термодинамічні системи, їх класифікація. Стан системи. Інтенсивні та екстенсивні параметри системи. Рівняння стану газів. Термодинамічні процеси, їх види. Теплота та робота як форми передачі енергії. Внутрішня енергія, її властивості. Закон Джоуля.

Перший закон термодинаміки, його формулювання та математичний запис. Теплоємність речовин (середня, істинна, ізохорна, ізобарна, зв'язок між ними). Ентальпія. Термохімія. Закон Гесса та наслідки. Ізобарний та ізохорний теплові ефекти. Стандартні теплоти утворення та теплоти згорання речовин. Залежність теплового ефекту реакцій від температури. Рівняння Кірхгофа (диференційна та інтегральна форми). Залежність теплоємності від температури та розрахунки теплових ефектів реакцій. Застосування першого закону термодинаміки до простих систем та живих організмів.

Другий закон термодинаміки, його формулювання та математичний запис. Рівняння другого закону термодинаміки для зворотних та незворотних процесів. Самочинні процеси. Максимальна робота процесу. Ентропія як функція стану системи. Зміна ентропії в різних процесах. Зміна ентропії в ізольованій системі та напрямок процесу. Фізичний зміст ентропії. Термодинамічна імовірність. Рівняння Больцмана. Розрахунок зміни ентропії в різних процесах. Третій закон термодинаміки. Розрахунок абсолютного значення ентропії. Застосування другого закону термодинаміки до живої природи.

Термодинамічні потенціали. Вільна енергія Гіббса та Гельмгольца. Характеристичні функції та їх значення. Зв'язок між зміною вільної енергії та роботою системи. Величини характеристичних функцій як критерії умов рівноваги та самочинного перебігу хімічних та фізіологічних процесів. Розрахунок вказаних величин. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Хімічний потенціал, його визначення, розрахунок та властивості. Умови рівноваги та самочинного перебігу процесів у відкритих системах.

Тема 2. Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Різні види констант рівноваги та зв'язок між ними. Термодинамічне виведення закону діючих мас. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Зміна енергії Гіббса та енергії Гельмгольца в хімічній реакції. Розрахунок констант рівноваги хімічних реакцій з використанням таблиць стандартних величин термодинамічних функцій. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Графічне визначення теплового ефекту реакцій. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє-Брауна. Використання закономірностей гомо-

генної рівноваги для збільшення виходу продуктів у хімічному та фармацевтичному виробництвах. Гетерогенні хімічні рівноваги та особливості їх термодинамічного описання.

Тема 3. Фазові рівноваги. Гетерогенні системи. Рівновага фаз. Фаза, компонент, ступінь свободи. Правило фаз Гіббса. Однокомпонентні системи. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса та його застосування до фазових переходів. Діаграми стану однокомпонентних систем: сірки, вуглецю, води. Фазові діаграми систем з двох компонентів. Фізико-хімічний аналіз (М. С. Курнаков). Діаграми стану двокомпонентних систем. Термічний аналіз, його застосування у фармацевтичній практиці.

Тема 4. Розчини. Рідкий стан речовини, його природа. Роль води як розчинника в життєдіяльності організму. Розчини, їх утворення. Методи виразу концентрації розчинів. Теплові та об'ємні ефекти при утворенні розчинів. Механізм розчинення. Розчинність газів в рідинах. Закон Генрі. Рівняння Сеченова. Розбавлені розчини неелектролітів, їх властивості. Ідеальні розчини. Тиск насиченої пари рідких розчинів. Закон Рауля. Відхилення від закону Рауля.

Обмежена взаємна розчинність рідин. Рівновага рідина-пар в двокомпонентних системах. Рівноважні склади пари та рідини. Різні види діаграм стану. Склад насиченої пари рідких сумішей. Закони Коновалова. Поділення речовин шляхом перегонки. Дистиляція подвійних сумішей. Азеотропні суміші та їх властивості. Неідеальні розчини та їх властивості.

Розподіл речовини між двома незмішуваними розчинниками. Закон розподілу Нернста. Рівняння Шилова-Лепинь. Екстракція, її значення для фармації.

Колігативні властивості розчинів. Температура кипіння та замерзання розчинів. Кріоскопічна та ебуліоскопічна сталі. Визначення молярної маси розчиненої речовини. Процеси, що мають місце в розчинах: дифузія, осмос. Формула Вант-Гоффа для осмотичного тиску. Ізотонічні, гіпотонічні та гіпертонічні розчини. Мембранні рівноваги в розчинах. Рівновага Доннана.

Застосування рівнянь Рауля та Вант-Гоффа для розчинів електролітів. Ізотонічний коефіцієнт, його зв'язок зі ступенем дисоціації електроліту. Слабкі електроліти. Теорія дисоціації Арреніуса. Константа дисоціації (закон розведення Освальда). Активність. Сильні

електроліти. Міжйонна взаємодія у розчинах сильних електролітів. Поняття про йонну атмосферу. Теорія Дебая–Гюккеля. Йонна сила розчину електроліту. Коефіцієнт активності електроліту та його залежність від йонної сили електроліту.

Тема 5. Електрохімія. Розвиток уявлень про будову розчинів електролітів. Питома та молярна електричні провідності, їх залежність від концентрації та температури. Абсолютна швидкість руху іонів та їх рухомість. Закон незалежного руху іонів. Практичне застосування методів визначення електричної провідності (знаходження ступеня та константи дисоціації, коефіцієнта електричної провідності, розчинності важкорозчинних електролітів, кондуктометричне титрування). Метод активності, коефіцієнти активності.

Електрорушійна сила. Рівноважний та стандартний електродні потенціали. Рівняння Нернста. Класифікація електродів. Застосування вимірювання ЕРС гальванічних елементів для визначення термодинамічних величин. Методи вимірювання рН (водневий, хінгідронний та скляний електроди). Потенціометричне титрування. Біопотенціали.

Тема 6. Хімічна кінетика та каталіз. Основні поняття хімічної кінетики. Формальна хімічна кінетика. Швидкість хімічних реакцій та біологічних процесів в живих організмах. Кінетичні криві. Основний постулат хімічної кінетики. Кінетична класифікація реакцій. Константа швидкості. Молекулярність і порядок реакції. Час напівперетворення. Методи визначення порядку реакції (диференціальні та інтегральні). Складні реакції (послідовні, паралельні, спряжені). Принцип незалежності елементарних стадій. Кінетичні криві накопичення окремих продуктів та визначення констант швидкості. Вплив температури на швидкість хімічної реакції. Енергія активації. Рівняння Арреніуса. Основні теорії хімічної кінетики: теорія активних зіткнень та теорія перехідного стану. Вплив температури на швидкість біологічних процесів.

Фотохімічні реакції. Елементарні фотохімічні процеси. Закон фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна. Квантовий вихід, класифікація реакцій за квантовим виходом.

Каталіз. Каталізатори. Каталітичні реакції, їх загальні особливості. Каталітична дія. Механізми каталітичних реакцій. Гомогенний та гетерогенний каталіз. Ферментний каталіз. Рівняння Міхаеліса-Ментен. Застосування каталізаторів у фармацевтичній промисловості.

Розділ 1.

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Хімічна термодинаміка вивчає закономірності взаємних переходів різних форм енергії при протіканні хімічних процесів. Основними питаннями, на які дає відповідь хімічна термодинаміка, є співвідношення між теплотою та роботою в хімічних реакціях; встановлення можливості самочинного протікання хімічного процесу та його напрямку; умови хімічної рівноваги. Термодинаміка базується тільки на експериментально виявлених об'єктивних закономірностях, виражених в основних законах термодинаміки.

Термодинаміка не використовує уявлення про молекулярну будову сполук, не вивчає механізм та швидкість процесів.

1.1. Основні поняття термодинаміки

Термодинамічна система – тіло або група тіл, що знаходяться у взаємодії і відокремлені від навколишнього середовища реальними або умовними поверхнями поділу.

Гомогенна система – система, в середині якої відсутні поверхні поділу. Гетерогенна система – система, в середині якої присутні поверхні поділу між її частинами, які розрізняються за властивостями.

Фаза – сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, однакових за фізичними та хімічними властивостями, відокремлених від інших частин системи поверхнею поділу.

Ізольована система – система, що не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією і має постійний об'єм.

Закрита система – система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюється речовиною.

Відкрита система – система, що обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.

Сукупність всіх фізичних та хімічних властивостей системи характеризує її термодинамічний стан. Параметри стану – всі величини,

що характеризують яку-небудь макроскопічну властивість розглянутої системи (тиск, об'єм, температура, тощо).

Інтенсивні параметри – параметри, незалежні від маси системи (температура, тиск, питома теплоємність, тощо).

Екстенсивні або адитивні параметри – параметри, пропорційні масі системи (об'єм, внутрішня енергія, ентропія, ізохорно-ізотермічний потенціал, ізобарно-ізотермічний потенціал, ентальпія).

Для однозначної характеристики системи необхідно використати деяке число параметрів, які називають незалежними; всі інші параметри розглядаються як функції незалежних параметрів. В якості незалежних параметрів стану звичайно вибирають параметри, що піддаються безпосередньому виміру, наприклад : температура (T), тиск (P) і об'єм (V). Рівняння, які зв'язують між собою основні параметри стану речовини, називають рівняннями стану, наприклад, рівняння Менделєєва-Клапейрона, Ван-дер-Ваальса.

Термодинамічний процес – зміна термодинамічного стану системи, який супроводжується зміною хоча б одного параметру стану.

Круговий процес – процес, при якому термодинамічна система, вирушивши з початкового стану і зазнавши ряд змін, повертається у вихідний стан без того, щоб у навколишньому середовищі або в системі залишилися які-небудь зміни.

Оборотний (рівноважний процес) – процес, при якому система проходить через безперервний ряд рівноважних станів.

Повна енергія системи складається з внутрішньої та зовнішньої енергії.

Під зовнішньою енергією розуміють суму енергії руху системи як цілого і потенціальної енергії системи у полі сил (гравітаційних, електромагнітних, тощо).

Внутрішня енергія системи – сума кінетичної й потенціальної енергії всіх частинок, що становлять систему. Потенціальна енергія частинок системи – це енергія взаємодії їх між собою. Кінетична енергія частинок – енергія руху, яка є сумою складових: кінетичної енергії поступального, обертального та коливального руху частинок. У цей час не існує можливості визначити абсолютну величину внутрішньої енергії якої-небудь системи тому, що невідомим залишається

значення внутрішньої енергії при $T = 0$ К, тому визначають зміну внутрішньої енергії:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.1)$$

Розрізняють дві форми передачі енергії від однієї системи до іншої: теплота (Q) та робота (A). Теплота – форма передачі енергії шляхом неупорядкованого руху молекул. Робота – форма передачі енергії шляхом упорядкованого руху молекул, тобто це переміщення мас, що охоплюють дуже великі кількості молекул (тобто макроскопічних мас), під дією сил (наприклад, підняття тіл у полі тяжіння, перехід деякої кількості електрики від більшого електростатичного потенціалу до меншого та ін.).

Теплота й робота виникають тільки тоді, коли виникає процес, і характеризують тільки процес. У статичних умовах теплота й робота не існують. Відмінність теплоти й роботи, яка прийнята термодинамікою як вихідне положення, і протиставлення теплоти роботі має сенс тільки для тіл, що складаються з безлічі молекул, тому що для однієї молекули або для сукупності декількох молекул поняття теплоти й роботи втрачає зміст. Тому термодинаміка розглядає лише тіла, що складаються з великої, але кінцевої кількості молекул, тобто макроскопічні системи.

1.2. Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки є постулатом – він не може бути доведений логічним шляхом або отриманий з яких-небудь більш загальних положень. Перший закон термодинаміки є математичною формою виразу закону збереження та перетворення енергії: енергія ізольованої системи тіл є величиною незмінною, яка не залежить від характеру процесів, що протікають в системі, хоча ці процеси можуть супроводжуватися переходом енергії від однієї частини системи до другої. Істинність цього постулату підтверджується тим, що жоден з його висновків не суперечить досліду. Перший закон термодинаміки встановлює співвідношення між теплотою (Q), роботою (A) й зміною внутрішньої енергії системи ΔU .

Постійне еквівалентне співвідношення між теплотою й роботою при їхніх взаємних переходах встановлено Джоулем. У круговому процесі:

$$\delta Q = \delta A, \quad (1.2)$$

теплота та робота не являють собою повних диференціалів параметрів стану і є лише нескінченно малими кількостями. В хімічній термодинаміці теплоту і роботу прийнято виражати у Дж/моль.

Рівняння (1.2) являє собою закон збереження енергії для окремого випадку перетворення роботи в теплоту. Для некругового процесу рівність не зберігається.

Рівняння, що є математичним записом першого закону термодинаміки в диференційному та інтегральному вигляді:

$$\delta Q = \delta A + dU \quad (1.3)$$

$$Q = A + \Delta U \quad (1.4)$$

В термодинаміці прийнята така система знаків: $\Delta U > 0$ – енергія системи зростає; $Q > 0$, коли теплота додається до системи; $A > 0$, коли робота виконується системою.

Формулювання першого закону термодинаміки:

Теплота, підведена до системи, витрачається на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил та на зміну внутрішньої енергії системи.

Неможливо побудувати вічний двигун 1-го роду (пристрій, що виконує механічну роботу без витрати енергії).

Розглянемо застосування першого закону термодинаміки для визначення роботи, що здійснюється системою в різних термодинамічних процесах. Робота δA у загальному випадку складається із двох частин: з роботи проти сил зовнішнього тиску P , яка дорівнює PdV (ця робота пов'язана зі зміною об'єму системи V), і корисної роботи δW , куди входять усі інші види роботи (робота проти сил хімічної спорідненості, поверхневих, електричних та інших сил):

$$\delta A = PdV + \delta W \quad (1.5)$$

Якщо корисна робота дорівнює нулю, робота розширення ідеального газу дорівнює:

$$\delta A = PdV \quad \text{або:}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1.6)$$

Ізохорний процес ($V = \text{const}$; $dV = 0$).

Оскільки робота розширення дорівнює добутку тиску на зміну об'єму, для ізохорного процесу одержуємо:

$$\delta A = PdV = 0 \quad \text{або} \quad A = P\Delta V = 0 \quad (1.7)$$

Ізотермічний процес ($T = \text{const}$).

З рівняння Менделєєва-Клапейрона одержуємо:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (1.8)$$

Звідси:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V} \quad (1.9)$$

Проінтегрувавши вираз (1.9) від V_1 до V_2 , одержимо:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.10)$$

Ізобарний процес ($P = \text{const}$).

В ізобарному процесі робота ідеального газу проти зовнішнього тиску дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) \quad (1.11)$$

Застосуємо для виразу (1.11) рівняння стану 1 моля ідеального газу:

$$PV_2 = RT_2, \quad PV_1 = RT_1 \quad (1.12)$$

При підстановці цих значень у вираз (1.11) одержимо:

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (1.13)$$

Адіабатичний процес ($Q = 0$).

В адіабатичному процесі робота розширення відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії ідеального газу (охолодження газу):

$$-dU = \delta A \quad (1.14)$$

Для адіабатичних процесів в ідеальних газах:

$$dU = C_V dT \quad (1.15)$$

Звідси:

$$A = -\int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT \quad (1.16)$$

де C_V – ізохорна теплоємність.

У випадку, якщо C_V не залежить від температури (що справедливо для багатьох реальних газів), робота, здійснена газом при його адіабатичному розширенні, прямо пропорційна різниці температур:

$$A = -C_V \Delta T \quad (1.17)$$

Підставляючи отримані вирази для роботи різних процесів у рівняння (1.3), для теплових ефектів цих процесів одержимо:

$$Q_V = \Delta U \quad (1.18)$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.19)$$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad (1.20)$$

У рівнянні (1.20) згрупуємо змінні з однаковими індексами. Одержуємо:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1.21)$$

Величину, рівну сумі внутрішньої енергії й добутку тиску на об'єм, позначили як нову функцію стану системи – ентальпію:

$$H = U + PV \quad (1.22)$$

Тоді вираз (1.21) можна записати:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.23)$$

Тепловий ефект ізобарного процесу дорівнює зміні ентальпії системи.

1.3. Застосування першого закону термодинаміки до хімічних процесів

1.3.1. Термохімія. Закон Гесса

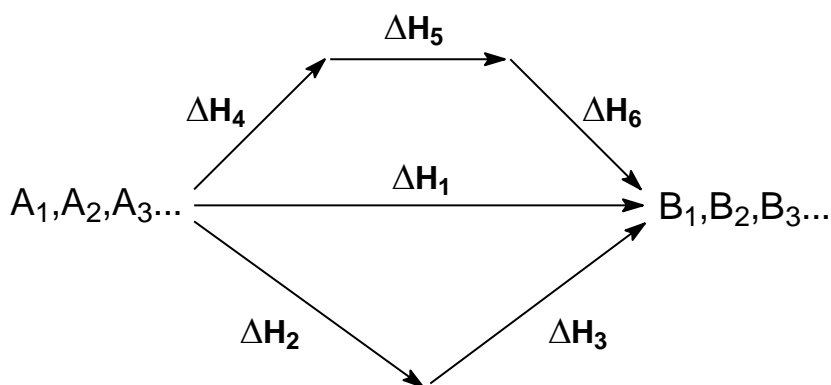
Як відомо, більшість хімічних реакцій супроводжується виділенням (екзотермічні реакції) або поглинанням (ендотермічні реакції) теплоти. Тепловий ефект хімічної реакції – кількість теплоти, що виділилася або поглинулася під час реакції. Перший закон термодинаміки дає можливість розрахувати тепловий ефект хімічної реакції при різних умовах її проведення.

Теплові ефекти, що супроводжують протікання хімічних реакцій, є предметом вивчення одного з розділів хімічної термодинаміки – термохімії. В термохімії тепловий ефект позначають як q , а система знаків протилежна системі знаків у термодинаміці.

Основний закон термохімії – закон Гесса, що є окремим випадком першого закону термодинаміки:

Тепловий ефект хімічної реакції, проведеної в ізобарно-ізотермічних або ізохорно-ізотермічних умовах, залежить тільки від природи вихідних речовин і продуктів реакції, не залежить від характеру і числа проміжних стадій й дорівнює сумі теплових ефектів цих стадій.

Розглянемо узагальнений хімічний процес перетворення вихідних речовин $A_1, A_2, A_3 \dots$ у продукти реакції $B_1, B_2, B_3 \dots$, що може бути здійснений різними шляхами в одну або кілька стадій:



Відповідно до закону Гесса, теплові ефекти всіх цих реакцій зв'язані наступним співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (1.24)$$

В термохімії використовують деякі поняття:

Теплота утворення речовини – тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих. Теплоти утворення простих речовин приймаються рівними нулю. Теплоти утворення записуються $\Delta_f H$.

Теплота згоряння речовини – тепловий ефект реакції окислення 1 моль речовини в надлишку кисню до утворення вищих стійких оксидів. Теплоти згоряння записуються $\Delta_c H$.

Теплота розчинення – тепловий ефект процесу розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчинника. Теплота розчинення складається із двох складових: теплоти руйнування кристалічної ґрати і теплоти сольватації:

$$\Delta H_{роз} = \Delta H_{кр} + \Delta H_{сольв} \quad (1.25)$$

Оскільки $\Delta H_{кр}$ завжди позитивна (на руйнування кристалічних ґраток необхідно затратити енергію), а $\Delta H_{сольв}$ завжди негативна, знак $\Delta H_{роз}$ визначається співвідношенням абсолютних величин $\Delta H_{кр}$ і $\Delta H_{сольв}$:

$$\Delta H_{роз} = |\Delta H_{кр}| - |\Delta H_{сольв}| \quad (1.26)$$

Інтегральна теплота розчинення ΔH_m – кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб вийшов розчин концентрації m .

Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що він дозволяє розраховувати теплові ефекти кінцевих хімічних процесів за тепловими ефектами їх проміжних стадій. У термохімічних розрахунках звичайно використовують наслідки із закону Гесса:

1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції й вихідних речовин, помножених на стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta_r H = \sum_{\text{прод}} n_\gamma \Delta_f H - \sum_{\text{вих}} n_i \Delta_f H \quad (1.27)$$

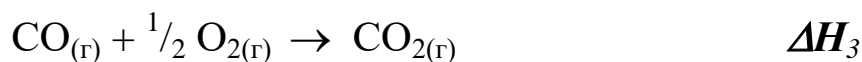
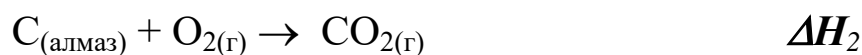
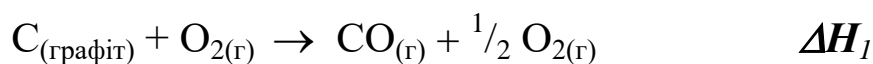
2. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta_r H = \sum_{\text{вих}} n_i \Delta_c H - \sum_{\text{прод}} n_\gamma \Delta_c H \quad (1.28)$$

3. Тепловий ефект розкладу хімічної сполуки дорівнює за абсолютною величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту утворення цієї сполуки.

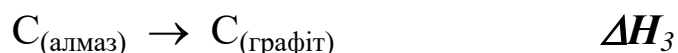
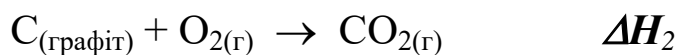
$$\Delta H_{\text{розкл}} = -\Delta H_{\text{утв}} \quad (1.29)$$

4. Для двох реакцій, що мають однакові вихідні, але різні кінцеві стани, різниця теплових ефектів являє собою тепловий ефект переходу з одного кінцевого стану в інший.



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 \quad (1.30)$$

5. Для двох реакцій, що мають однакові кінцеві, але різні вихідні стани, різниця теплових ефектів являє собою тепловий ефект переходу з одного вихідного стану в інший.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (1.31)$$

Величини теплових ефектів хімічних реакцій залежать від умов, у яких проводяться реакції. Тому для співвідношення теплових ефектів реакцій їх табличні значення відносять до стандартних умов – температурі 298 °К и тиску 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); стандартні теплові ефекти, теплоти утворення та згоряння речовин в стандартних умовах записують відповідно – ΔH_{298}^0 , ΔU_{298}^0 , $\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta_c H_{298}^0$.

1.3.2. Теплоємність речовин. Середня, істинна, ізобарна та ізохорна теплоємність

Теплоємністю називають кількість тепла, яку необхідно надати тілу, щоб нагріти його на один градус. Під питомою теплоємністю розуміють кількість тепла, необхідну для нагрівання на один градус одного кілограма (кг) або грама (г) речовини, під молярною – одного моль. Розмірність теплоємності: [Дж/кг·К] або [Дж/моль·К]. Оскільки теплоємність залежить від температури (із збільшенням температури вона збільшується), то розрізняють середню теплоємність (в інтервалі температур від T_1 до T_2) та істинну (при температурі T). Середня теплоємність:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1.32)$$

де Q – кількість тепла, яку необхідно надати системі, щоб нагріти її від температури T_1 до температури T_2 .

Істинна теплоємність:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.33)$$

де $\frac{\delta Q}{dT}$ – відношення нескінченно малої кількості теплоти, наданої 1 моль речовини, до зміни температури. Інтегруючи рівняння (1.33) від T_1 до T_2 , отримаємо:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.34)$$

Підставив значення Q із рівняння (1.34) в рівняння (1.32), отримаємо:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.35)$$

Теплоємність речовин визначають або при постійному тиску, або при постійному об'ємі. У зв'язку з цим розрізняють теплоємності при постійному тиску – ізобарну теплоємність C_p . Теплоємність при постійному об'ємі – ізохорну теплоємність C_v . Якщо система нагрівається при постійному об'ємі, рівняння першого начала термодинаміки приймає вигляд:

$$\delta Q = dU \quad (1.36)$$

Звідси:

$$C_v = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (1.37)$$

або, що теж саме:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.38)$$

Враховуючи рівняння (1.23):

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (1.39)$$

або, що те ж саме:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.40)$$

Теплоємність при постійному тиску C_P завжди більша, ніж теплоємність при постійному об'ємі C_V . Це пояснюється тим, що нагрівання при постійному тиску і змінному об'ємі супроводжується роботою розширення проти сил зовнішнього тиску (при нагріванні при постійному об'ємі теплота витрачається тільки на збільшення внутрішньої енергії тіла).

Зв'язок між C_P і C_V надається рівнянням Майєра:

$$C_P - C_V = R \quad (1.41)$$

1.3.3. Залежність теплового ефекту реакції від температури. Рівняння Кірхгофа

У загальному випадку тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури й тиску, при яких проводиться реакція. Впливом тиску на величину теплового ефекту хімічної реакції звичайно нехтують; вплив температури на величину теплового ефекту визначається за рівнянням Кірхгофа. В диференційному та інтегральному вигляді відповідно:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P, \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V, \quad (1.42)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (1.43)$$

де ΔH_{T_1} та ΔH_{T_2} – теплові ефекти реакції при температурах T_1 та T_2 ; ΔC_p та ΔC_v – зміна ізобарної та ізохорної теплоємності речовин в ході реакції. Якщо вважати ΔC_p незалежною від температури, рівняння приймає вид:

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

1.4. Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки встановлює існування у кожній системі однозначної функції стану системи – ентропії S , яка при будь-яких самочинних (необоротних) процесах всередині термодинамічно замкненої системи завжди збільшується, а при рівноважних (оборотних) – не змінюється. Таким чином, якщо перший закон термодинаміки являє собою закон про внутрішню енергію системи, то другий являє собою закон про ентропію.

Другий закон термодинаміки має декілька формулювань, які наведені нижче:

Ломоносов і Клаузіус: Теплота не може переходити самочинно від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою.

Томсон: Якщо деяка кількість тепла переходить від тіла більш нагрітого до тіла менш нагрітого, то ніколи ця кількість тепла не може бути націло перетворена в роботу, частина завжди залишається у вигляді тепла.

Другий закон термодинаміки відкидає можливість створення вічного двигуна другого роду, під яким мається на увазі пристрій, що повністю перетворює теплоту в роботу (в кожному пристрої частина теплоти, яка передана робочому тілу, переходить до другого тіла (холодильника), яке має більш низьку температуру).

Розглянемо теплову машину, що перетворює теплоту в роботу (рис. 1.1):

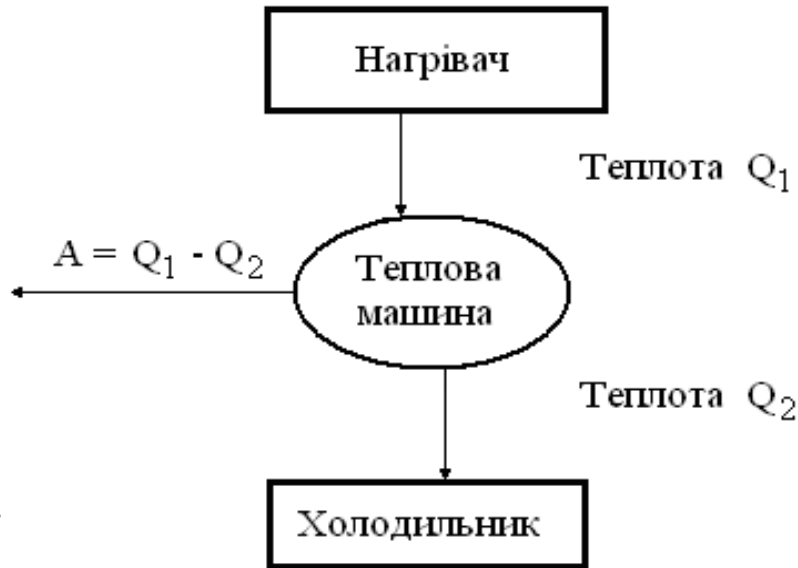


Рис. 1.1. Схема перетворення теплоти в роботу

Теплова машина буде джерелом роботи, якщо робоче тіло бере участь у круговому процесі між нагрівачем та холодильником, що мають різну температуру. Можна записати таке співвідношення:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.44)$$

де Q – кількість теплоти, яка взята у нагрівача (тепловіддавача) з температурою T_1 ; Q_2 – кількість теплоти, що віддається холодильнику (теплоприймачу) з температурою T_2 ; $Q_1 - Q_2 = A$ – робота, що здійснюється робочим тілом машини.

Співвідношення (1.44) справедливе для оборотних процесів. У випадку необоротних процесів робота, що здійснюється системою, менша від роботи, яка здійснюється за оборотних умов.

У загальному випадку для будь-яких процесів можна записати:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.45)$$

Співвідношення (45) є однією з форм математичного запису другого закону термодинаміки.

Відношення кількості переданої теплоти до температури нагрівача або холодильника має назву *приведеної теплоти*.

При здійсненні циклу Карно приведені теплоти в процесах ізотермічного розширення та стиску однакові.

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.46)$$

Клаузіус показав, що повинна існувати деяка функція, зміна якої не залежить від шляху процесу, тобто вона повинна мати властивості функції стану системи. Вона була названа ентропією:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.47)$$

У необоротних процесах :

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T} \quad (1.48)$$

У загальному випадку для будь-яких процесів можна записати:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.49)$$

Співвідношення (1.49) є загальним математичним виразом другого закону термодинаміки і має назву *нерівність Клаузіуса*.

Зміна ентропії дозволяє зробити висновок про те, чи буде процес протікати самочинно за адіабатичних умов, а саме:

якщо $\Delta S > 0$, буде;

якщо $\Delta S < 0$, не буде;

якщо $\Delta S = 0$, у системі настає рівновага, тобто ми маємо справу з оборотним процесом.

Згідно з молекулярно-кінетичними уявленнями, ентропія – міра безладного руху молекул. При нагріванні ентропія зростає, оскільки збільшується хаотичність руху молекул. Те ж саме має місце в процесах плавлення, випаровування різних речовин та розширення газів.

Больцман висунув гіпотезу, згідно з якою у самочинних процесах кінцевий стан більш імовірний, ніж початковий. Зв'язок між ентропією та термодинамічною ймовірністю надається у вигляді рівняння Больцмана:

$$S = k_0 \ln W \quad (1.50)$$

де k_0 – стала Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹).

Співвідношення (1.50) показує, що збільшення ентропії відповідає переходу до стану з більшою термодинамічною ймовірністю.

Згідно з Планком, кристалічні тіла мають найменшу термодинамічну ймовірність при температурі $T = 0$, коли $W = 0$ та $\Delta S = 0$. Постулат Планка називають третім законом термодинаміки. Він робить принципово можливим обчислення абсолютних значень ентропії систем.

Можливість визначення абсолютної ентропії чистих речовин дозволяє знайти зміну ентропії ΔS при перебіганні реакції. Ця величина дорівнює різниці між сумою ентропії продуктів реакції та сумою ентропії початкових речовин (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$\Delta_r S = \sum_i n_i S_{\text{прод.}} - \sum_j n_j S_{\text{поч. реч.}} \quad (1.51)$$

Зміна ентропії при агрегатному перетворенні, що має назву ентропії перетворення, розраховується за рівнянням:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз.переходу}}}{T_{\text{фаз.переходу}}} \quad (1.52)$$

1.5. Термодинамічні характеристичні функції. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца

Реальні процеси проводяться не в ізольованій системі. Тому доцільним буде використовувати інші функції стану, що пов'язані з ентропією і можуть слугувати критерієм спрямування процесу та вказу-

вати на положення рівноваги в неізольованій системі. Це функції: $U = f(V, S)$; $H = f(P, S)$; $G = f(P, T)$ і $F = f(V, T)$.

Найбільш зручними в застосуванні є функції енергія Гіббса G (ізобарно-ізотермічний потенціал) і енергія Гельмгольца F (ізохорно-ізотермічний потенціал).

Згідно з I законом термодинаміки:

$$\delta Q = \delta A + dU \quad (1.53)$$

Згідно з II законом термодинаміки:

$$\delta Q = TdS \quad (1.54)$$

Узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки:

$$TdS = \delta A + dU \quad (1.55)$$

$$\delta W = TdS - dU - PdV \quad (1.56)$$

В ізохорно-ізотермічному процесі:

$$V, T = \text{const}$$

$$\delta W_{V,T} = -d(U - TS) \quad (1.57)$$

$$W_{V,T} = -\Delta F, \quad (1.58)$$

де

$$F = U - TS. \quad (1.59)$$

В ізобарно-ізотермічному процесі:

$$P, T = \text{const}$$

$$\delta W_{P,T} = -d(U + PV - TS). \quad (1.60)$$

$$W_{P,T} = -\Delta G, \quad (1.61)$$

де:

$$G = H - TS. \quad (1.62)$$

Величини F та G – функції стану системи; їх зміна не залежить від шляху процесу. При вивченні цих величин слід звернути увагу на те, що вони можуть виконувати роль, по-перше, термодинамічних потенціалів, по-друге, характеристичних функцій.

Характеристичною є така функція визначеної пари незалежних змінних, за допомогою якої можна виразити всі термодинамічні властивості системи. Зміни термодинамічних потенціалів ΔF та ΔG можуть бути обрані як критерій самочинного протікання процесу в неізольованій системі; причому в самочинних процесах значення ΔF та ΔG менше нуля. Умовою рівноваги термодинамічної системи є умова мінімуму цих значень, тобто рівність нулю значень ΔF та ΔG .

1.6. Хімічна рівновага

Хімічні реакції з будь-якого початкового стану не протікають, як правило, до повного перетворення вихідних речовин в продукти. Розглянемо оборотну хімічну реакцію в загальному вигляді:



На підставі закону діючих мас (Гульберг і Вааге), швидкість реакції пропорційна концентраціям або тискам (для газів) реагуючих речовин, взятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічної реакції.

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій є сталими величинами для кожної оборотної реакції. Тому відношення цих констант також стала величина (K), яка називається константою хімічної рівноваги реакції і визначається за рівнянням:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (1.63)$$

де P_A і P_B – рівноважні парціальні тиски вихідних газоподібних речовин A і B , P_A ; P_C і P_D – рівноважні парціальні тиски кінцевих газопо-

дібних речовин C і D , Па; a , b , c і d – відповідно число моль реагуючих і утворених газів за рівнянням реакції.

Таким чином, константою рівноваги хімічної реакції називається добуток рівноважних парціальних тисків (концентрацій) кінцевих речовин, поділений на добуток рівноважних тисків (концентрацій) початкових речовин, причому взятих у ступенях, які однакові із стехіометричними коефіцієнтами реакції.

Константа рівноваги не залежить від парціальних тисків або концентрацій початкових і кінцевих речовин, але залежить від природи речовин і температури.

Для оборотної реакції, що протікає в концентрованих розчинах або між реальними газами, константу рівноваги визначають через активності (a) або фугітивності (f):

$$K_f = \frac{f_C^c}{f_A^a} \frac{f_D^d}{f_B^b} \quad (1.64)$$

Якщо при проходженні реакції не відбувається зміни моль газоподібних речовин, то $K_c = K_p$.

Для реакцій, що супроводжуються зміною числа моль газоподібних речовин, чисельні значення констант рівноваги, що виражені різними способами, розрізняються. Зв'язок між ними:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (1.65)$$

де Δn – зміна числа моль газоподібних речовин у реакції ($\Delta n = n_2 - n_1$, де n_1 – число моль вихідних газоподібних речовин; n_2 – число моль кінцевих газоподібних речовин реакції).

При визначенні напрямку хімічної реакції можна спостерігати:

- якщо $K > 1$, то самочинно протікає пряма реакція, при $K \geq 10^5$ – пряма реакція проходить на 100 %;
- якщо $K < 1$, то самочинно проходить зворотна реакція, при $K \leq 10^{-5}$ – зворотна реакції проходить на 100 %;
- якщо $K = 1$, швидкості прямої і зворотної реакцій однакові.

Для відкритих систем, а також закритих систем, в яких протікають хімічні реакції, енергія Гіббса та Гельмгольца залежить від кількості кожного компонента системи.

$$dF = - PdV - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (1.66)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (1.67)$$

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 $V = Const$ і $T = Const$:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, i(i \neq i)} \quad (1.68)$$

Якщо $P = Const$ і $T = Const$:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, j(j \neq i)} \quad (1.69)$$

Хімічний потенціал може служити критерієм рівноваги в гетерогенній системі. У рівноважному стані системи хімічний потенціал дорівнює нулю.

Ізотерма хімічної реакції. Здатність речовин до взаємодії отримала назву хімічна спорідненість. Її мірою служить зміна енергії Гіббса та Гельмгольца, що можна розрахувати за рівнянням ізотерми хімічної реакції (Вант-Гофф):

$$\Delta G = - RT(\ln K_p - \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}) = - RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (1.70)$$

де K_p – константа рівноваги, яка включає парціальні тиски компонентів в момент рівноваги;

$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ – нерівноважні парціальні тиски компонентів.

В ізохорно-ізотермічних умовах розраховують зміну енергії Гельмгольца з використанням константи K_c

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

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

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c \quad (1.71)$$

і стандартного ізобарного потенціалу реакції:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (1.72)$$

Константа рівноваги залежить від температури. Диференціювання рівняння ізотерми дає вираз:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.73)$$

При P-const:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.74)$$

Рівняння (1.73) або (1.74) відоме в термодинаміці як рівняння ізобари хімічної реакції, або ізобари Вант-Гоффа. Воно встановлює зв'язок між константою рівноваги реакції K_p , тепловим ефектом реакції при постійному тиску ΔH^0 і температурою T . Крім того воно дозволяє передбачити напрямок, в якому зміщується рівновага реакції при зміні температури.

В ізохорно-ізотермічних умовах:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (1.75)$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad (1.76)$$

Встановлюють зв'язок між константою рівноваги K_C , тепловим ефектом реакції при постійному об'ємі ΔU° і температурою.

Відповідно з рівнянням ізобари Вант-Гоффа:

$$\int d \ln K_P = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \int d \frac{1}{T} \quad (1.77)$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{const} \quad (1.78)$$

Таким чином, це рівняння дозволяє обчислити тепловий ефект реакції ΔH° по зміні константи рівноваги реакції із зміною температури.

Інтегруючи рівняння ізобари Вант-Гоффа в інтервалі температур від T_1 до T_2 , одержимо:

$$\int_{K_{P_2}}^{K_{P_1}} d \ln K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad (1.79)$$

$$\ln \frac{K_{P_1}}{K_{P_2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.80)$$

Знаючи величину константи рівноваги при одній температурі, можна знайти K_P при будь-якій іншій при відомому значенні ΔH . Рівняння (1.80) також використовують для обчислення теплових ефектів реакцій ΔH° .

Рівновага є динамічним процесом, бо вона зумовлена одночасним протіканням процесів у двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю.

Зміна одного з факторів, що визначають рівноважний стан, порушує рівновагу. Згодом система самочинно, без затрати роботи, переходить з нерівноважного стану в рівноважний.

Напрямок переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний, тобто зміщення рівноваги залежно від зміни зовнішніх умов, визначається принципом Ле-Шательє: якщо змінити одну з умов, при

яких система перебуває в стані рівноваги, то рівновага зміщується в напрямку того процесу, який протидіє зробленій зміні.

При підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти, а при зниженні температури – в бік процесу, що протікає з виділенням теплоти.

При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік меншого об'єму, тобто в бік утворення меншого числа моль газів, а при зменшенні тиску – в бік утворення більшого числа моль газів.

При збільшенні концентрації однієї з початкових (вихідних) речовин рівновага зміщується в бік утворення кінцевих речовин (продуктів), а при зменшенні концентрації вихідної речовини – в бік утворення початкових речовин.

Якщо число моль газоподібних речовин у вихідних і кінцевих речовин однакове, зміна тиску не призведе до зміщення рівноваги реакції.

З рівняння ізобари виходить, що вплив температури на величину константи рівноваги залежить від знаку і величини теплового ефекту реакції. Дійсно, якщо реакція проходить з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$), то підвищення температури супроводжується збільшенням величини константи рівноваги. Для екзотермічних реакцій ($\Delta H < 0$) підвищення температури приводить до зменшення константи рівноваги. Якщо $\Delta H = 0$, температура на величину константи рівноваги не впливає.

Питання до розділу 1

1. Які типи термодинамічних систем відомі? Дайте визначення.
2. Що таке внутрішня енергія системи? Чи можна визначити абсолютний запас внутрішньої енергії?
3. Які процеси розрізняють в термодинаміці? Сформулюйте перший закон термодинаміки для кругових процесів. Запишіть та проаналізуйте його математичний вираз.
4. Сформулюйте перший закон термодинаміки. Напишіть рівняння в інтегральному та диференціальному вигляді.

5. Яку функцію стану називають ентальпією? Як вона пов'язана з ізобарним тепловим ефектом?
6. Як розрахувати роботу розширення ідеального газу в основних термодинамічних процесах?
7. Сформулюйте закон Гесса і його наслідки.
8. Що таке теплоти утворення й згоряння речовин?
9. Які фактори визначають тепловий ефект при розчиненні речовини?
10. Виведіть залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури.
11. Охарактеризуйте застосування першого закону до живих організмів та природних систем.
12. Наведіть формулювання другого закону термодинаміки.
13. Ентропія, фізичний сенс ентропії.
14. Що характеризують термодинамічні потенціали? Для вирішення яких питань вони використовуються?
15. Охарактеризуйте умови протікання самочинних процесів.
16. Узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки. Поясніть, що таке термодинамічні потенціали.
17. Що таке характеристичні функції?
18. В чому сенс третього закону термодинаміки?
19. Що є критерієм рівноваги хімічної реакції?
20. Дайте визначення константи хімічної рівноваги. Чим відрізняються константи, що виражені через концентрації та тиски?
21. Запишіть та поясніть рівняння ізотерми хімічної реакції.
22. Що виражають рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Наведіть рівняння.

Розділ 2

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Вивченню рівноваги гетерогенних систем присвячено достатньо досліджень, але особливий внесок зробили Гіббс, а пізніше Н. С. Курнаков. Теорія фазових рівноваг є основою для отримання хімічних сумішей та сплавів, лікарських форм. Крім того, в фармацевтичному аналізі фазові діаграми використовують для ідентифікації лікарських препаратів.

Залежно від зовнішніх умов одна й та сама речовина може перебувати в різних фазах, що відповідають різним агрегатним станам. Перехід із однієї фази в іншу називається фазовим переходом.

Розрізняють фазові переходи першого та другого роду. Фазові переходи першого роду супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, яка називається прихованою теплотою фазового перетворення ΔH_{ϕ} (температура залишається незмінною, незважаючи на підведення або відведення теплоти). Прикладами фазових переходів першого роду є випаровування, конденсація, плавлення, кристалізація, сублімація, а також переходи твердих речовин із однієї кристалічної модифікації в іншу (графіту – в алмаз, моноклінної сірки – у ромбічну).

Для фазових переходів другого роду характерна відсутність теплового ефекту процесу та зміна об'єму при температурі перетворення. Прикладами фазових переходів другого роду є перехід речовини у надпровідниковий стан, парамагнетика – у феромагнетик, рідкого гелію – у надтекучий стан.

Найбільший практичний інтерес становлять фазові переходи першого роду. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса відображає особливості фазових переходів першого роду:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.} \cdot \Delta V_{\phi.n.}} \quad (2.1)$$

де $T_{\phi.n.}$ – температура фазового переходу; $\Delta V_{\phi.n.}$ – зміна об'єму.

Розглянемо деякі терміни. Фаза – це гомогенна частина гетерогенної системи, що має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відділена від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінення системи.

Складова частина системи – хімічно індивідуальна речовина, яку можна виділити з системи і яка може стійке існувати поза нею.

Незалежні компоненти, або просто компоненти системи – це хімічно індивідуальні речовини, найменше число яких є достатнім для утворення системи. Якщо в системі між складовими частинами немає хімічної взаємодії, то число складових частин дорівнює числу компонентів. Наприклад, чиста вода за нормальних умов – однокомпонентна система.

Термодинамічні ступені свободи – параметри системи, які можна довільно і незалежно один від одного міняти, не викликаючи зміни числа і природи фаз системи.

Нехай у системі співіснують Φ фаз, кожна з яких складається із K компонентів. Система перебуває у фазовій рівновазі. Число термодинамічних ступенів свободи (C), (так звана варіантність системи) при рівновазі пов'язана з числом компонентів (K) і числом фаз (Φ) закономірністю, яка називається правилом фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + n \quad (2.2)$$

де n – число зовнішніх параметрів.

Для однокомпонентної системи $n = 2$ (P і T), для двокомпонентної системи $n = 1$ (T , при $P = \text{const}$).

Якщо $C = 0$ – система інваріантна; $C = 1$ – моноваріантна; $C = 2$ – диваріантна.

Однокомпонентна система складається з індивідуальної речовини, що може існувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) і в різних твердих станах – поліморфних модифікаціях.

Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура й тиск. Усі інші змінні є функціями цих двох. Таким чином, діаграма стану однокомпонентної системи зображується на площині. Як приклад діаграм стану однокомпонентних

систем розглянемо діаграму стану води. Важливість знання властивостей цієї системи визначається тим, що вода є самим найпоширенішим розчинником та відіграє важливу роль в організмі людини.

Згідно з правилом фаз, максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для однокомпонентної системи дорівнює трьом. На рис. 2.1 представлена діаграма стану води.

У точці О (потрійна точка води) існують у рівновазі три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску ($P = 4,579 \text{ мм рт.ст.} = 609 \text{ Па}$, $T = 0,01^\circ\text{C} = 273,16 \text{ К}$). Якщо змінити в цій точці одну зі змінних, то зникне одна з фаз. Наприклад, якщо збільшити температуру, то зникне тверда фаза.

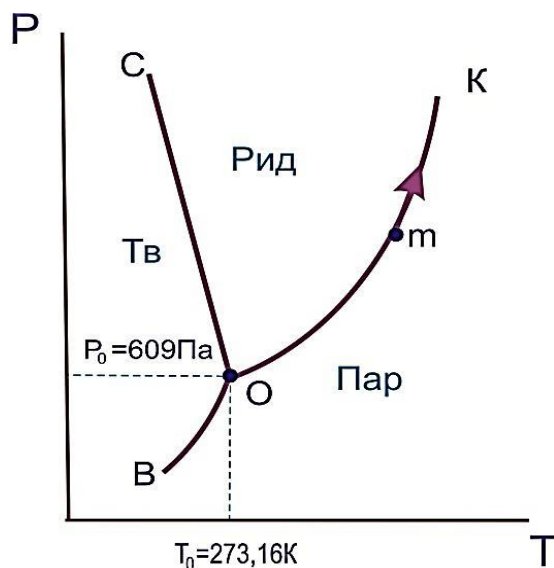


Рис. 2.1. Діаграма стану води

Лінія ОК відображає рівновагу рідина – пара. Якщо підвищувати температуру, то тиск буде збільшуватися, так що фігуративна точка m буде рухатися вгору по кривій ОК. Фігуративна точка – це будь-яка точка на діаграмі, що характеризує параметри в цілому. При подальшому підвищенні температури лінія ОК скінчиться в точці К – критичній точці, вище якої рідина не може існувати.

Лінія ОВ відображає рівновагу лід – пара. Лінія ОС описує рівновагу тверде тіло – рідина. Це крива залежності температури плавлення води від зовнішнього тиску. Область ВОК – область пари, СОК – рідини, ВОС – твердої фази.

Властивості двокомпонентних систем можна описати трьома незалежними змінними, наприклад, P , T і χ_1 . Мольна частка іншого компонента χ_2 залежна, оскільки $\chi_1 + \chi_2 = 1$. На практиці розглядаються більш прості випадки, коли P або T постійні, або коли тиск відіграє малу роль, як, наприклад, у рідких і твердих фазах, тобто у конденсованих системах. У цих випадках правило фаз має вигляд: $C = K - \Phi + 1$. Тоді залишаються дві незалежні змінні.

Вивчення двокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз, здійснюється за допомогою фізико-хімічного аналізу. Фізико-хімічний аналіз базується на вивченні залежності між фізичними властивостями хімічної рівноважної системи й чинниками, що визначають її рівновагу. За властивості, що вивчаються, можуть бути вибрані: теплові, електричні, оптичні, механічні тощо. Залежності, знайдені експериментальним шляхом, зображують у вигляді діаграми стану «склад – властивість». Властивість, як правило, відкладають на осі ординат, а склад – на осі абсцис. При цьому зручно використовувати дві осі ординат.

Найпоширеніша різновидність фізико-хімічного аналізу – термічний аналіз. Це метод визначення температури фазового переходу. На рисунку 2.2 наведений принцип побудови діаграми стану за допомогою термічного аналізу. Представлені криві охолодження розплавів або розчинів різного складу (A, 1, 2, E, 3, 4, B). За кривими охолодження побудована діаграма стану двокомпонентної системи.

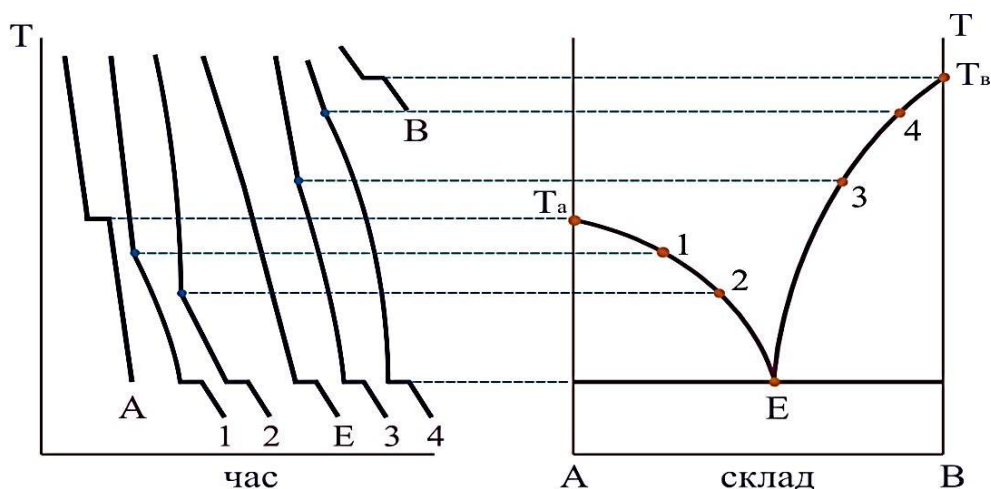


Рис. 2.2. Побудова діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження

До основних типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать діаграми з евтектикою, з конгруентно й інконгруентно плавкими хімічними сполуками, з обмеженою і необмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.

Схематична діаграма стану двокомпонентної системи з евтектикою наведена на рисунку 2.3.

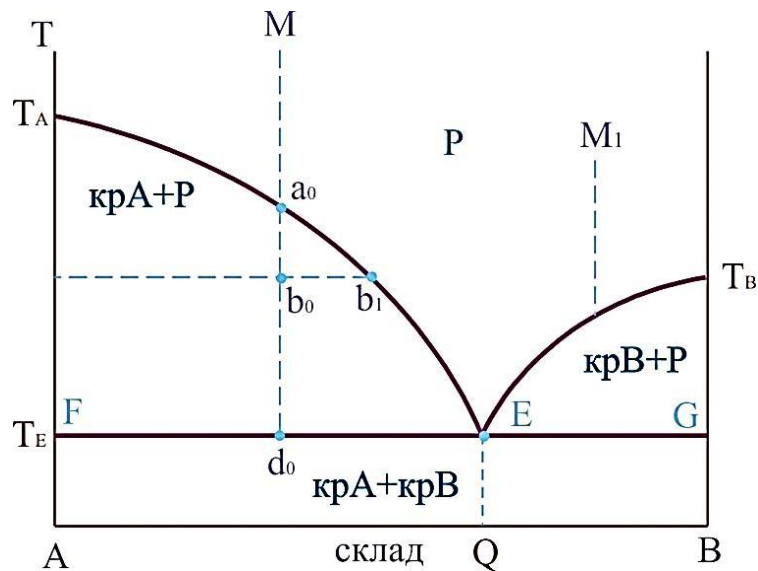


Рис. 2.3. Діаграма стану системи з евтектикою

Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками T_A і T_B . Крива $T_A E T_B$, що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається лінією ліквідусу. Точка Е показує температуру та склад розплаву, що перебуває в рівновазі одночасно з кристалами речовин А і В. Вона називається точкою евтектики. Суміш кристалів А і В, що одночасно випадає при температурі T_E , називається твердою евтектикою. Остання складається з двох твердих фаз (кристалів А і В).

Лінія FEG називається лінією солідусу. Нижче цієї лінії розміщена гетерогенна область кристалів А і В. На самій лінії солідусу система складається з трьох фаз – кристалів А і В та розплаву складу Q.

Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву, нижче лінії солідусу – суміш кристалів А і В. Точки всередині трикутників $T_A E F$ і

$T_{вЕГ}$ відповідають гетерогенним системам, що складаються із розплаву і кристалів А або із розплаву і кристалів В відповідно.

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою М. У цій точці маємо біваріантну систему ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна змінювати довільно і температуру, і склад системи, а все одно система залишиться однофазною. Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою M_1 , то на відміну від описаних процесів при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента В.

Питання до розділу 2

1. Охарактеризуйте фазові переходи, наведіть приклади.
2. В чому сутність правила фаз Гіббса?
3. Яке рівняння відображує фазові переходи першого роду?
4. Дайте визначення поняттям: компонент, фаза, ступінь свободи, незалежні параметри системи.
5. В чому сутність термічного аналізу?
6. Охарактеризуйте діаграми плавкості, наведіть приклади.
7. Наведіть приклад діаграми стану однокомпонентної системи.

**Підготовка до тестування за темами
«Основи хімічної термодинаміки», «Фазові рівноваги».**

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	На фармацевтичному виробництві процеси синтезу лікарських препаратів відбуваються за різних умов. У якому процесі ентропія не змінюється?	A. Адіабатичний B. Ізотермічний C. Ізохорний D. Ізобарний E. Політропний	За другим законом термодинаміки $\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$ – зміна ентропії дорівнює зміні теплоти оборотної реакції, поділеній на температуру. Отже для адіабатичного процесу $\delta Q = 0$ (ентропія не змінюється $S_1=S_2$)
2	Який з виразів відповідає стану хімічної рівноваги при постійних тиску та температурі?	A. $\Delta G=0$ B. $\Delta F=0$ C. $\Delta H=0$ D. $\Delta U=0$ E. $\Delta S=0$	У стані хімічної рівноваги константа рівноваги $K_p = 1$, бо швидкість прямої та зворотної реакцій дорівнюються та ізобарно-ізотермічний потенціал ($\Delta G = -RT \ln K_p$) $\Delta G=0$
3	Найчастіше в технології фармацевтичних препаратів підтримують сталими температуру та тиск. Як називається цей процес?	A. Ізобарно-ізотермічний B. Ізохорно-ізотермічний C. Ізобарний D. Ізохорний E. Ізотермічний	Процеси, що протікають при сталих температурі та тиску ($T=\text{const}$; $P=\text{const}$) називаються ізобарно-ізотермічними процесами.
4	Яка термодинамічна величина є критерієм спрямовування самочинного процесу при постійних об'ємі та температурі?	A. Енергія Гельмгольца B. Ентропія C. Енергія Гіббса D. Хімічний потенціал E. Ентальпія	Енергія Гельмгольца – це ізохорно-ізотермічний потенціал (об'єм $V=\text{const}$ та температура $T=\text{const}$)
5	Більшість технологічних процесів у	A. 3 B. 2	За основним законом фазової рівноваги: $C =$

	фармації відбувається в гетерогенних системах. Яка кількість фаз міститься у суміші евтектичного складу при евтектичній температурі двокомпонентної системи?	C. 5 D. 4 E. 1	$K - \Phi + 2$. В евтектиці правило фаз має вигляд $C = K - \Phi + 1$ (відкидають пароподібну фазу та вплив тиску). Оскільки у евтектиці $C = 0$, $K = 2$, то $\Phi = 3$.
6	Йодоформ під час зберігання самочинно розпадається з утворенням йоду. Яка з термохімічних функцій є критерієм спрямування цього процесу при постійних V і T ?	A. Енергія Гельмгольца F B. Ентропія S C. Ентальпія H D. Енергія Гіббса G E. Внутрішня енергія	Для процесів, що протікають за умов постійних V і T , критерієм спрямування процесу є ізохорно-ізотермічний потенціал (енергія Гельмгольца) $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$
7	Яким буде число ступенів свободи у системі салолкамфора, якщо з розплаву одночасно виділяються кристали обох компонентів?	A. 0 B. 1 C. 2 D. 3 E. -1	За правилом фаз Гіббса $C = K - \Phi + 1$, тоді $C = 2 - 3 + 1 = 0$
8	Вкажіть число ступенів свободи перетинання лінії ліквідусу з віссю ординат діаграми стану двокомпонентної системи:	A. $C = 0$ B. $C = 2$ C. $C = 1$ D. $C = -1$ E. $C = 3$	Перетинання лінії ліквідусу з віссю ординат відповідають температурам плавлення кристалічних компонентів А і В, тому число компонентів $K = 1$, число $\Phi = 2$, а число ступенів свободи $C = 1 - 2 + 1 = 0$
9	Водно-спиртові суміші широко застосовуються в медичній та фармацевтичній практиці. Во-	A. Нероздільно киплять B. Не змішуються C. Взаємодіють між собою	Азеотропні суміші мають однаковий склад пари і рівноважного з нею розчину, тому вони киплять нероздільно.

	ни відносяться до азеотропів. Яка особливість азеотропних сумішей?	D. Не взаємодіють між собою E. Мають критичну температуру змішування	
10	Одним з важливих етапів у вивченні фізико-хімічних властивостей води є аналіз її діаграми стану. Які фази знаходяться у рівновазі у потрійній точці на діаграмі стану води?	A. Рідка вода, лід, пара води B. Рідка вода, лід C. Рідка вода, пара води D. Лід, пара води E. Лід	При єдиній парі значень тиску та температури, яким відповідають координати потрійної точки, можуть одночасно співіснувати три фази: пара, лід та рідка вода ($\Phi=3$). Згідно з правилом фаз Гіббса $C=K-\Phi+2 \rightarrow C=1-3+2=0$. При $C=0$ система нонваріантна.
11	Термодинамічні розрахунки дозволяють визначити можливість і напрямок самочинних процесів. У ізольованій системі з цією метою використовують зміну такої термодинамічної функції:	A. Ентропія B. Енергія Гіббса C. Енергія Гельмгольца D. Внутрішня енергія E. Ентальпія	В ізольованих системах, для яких $V=\text{const}$ і $U=\text{const}$, напрям перебігу самочинних процесів визначається зміною ентропії (ΔS)
12	Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій на фармацевтичному виробництві ґрунтується на законі Гесса, який стверджує, що тепловий ефект реакції визначається:	A. Початковим і кінцевим станом системи B. Способом перебігу реакції C. Шляхом перебігу реакції D. Кількістю проміжних стадій E. Тривалістю процесу	За законом Гесса: Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.
13	Обчислення температури фазових пе-	A. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса	Загальним термодинамічним рівнянням, за-

	ретворень при різних тисках має важливе практичне значення для сучасного фармацевтичного виробництва і здійснюється відповідно до:	В. Правила Трутона С. Правила фаз Гіббса Д. Рівняння Менделеева-Клапейрона Е. Законів Коновалова	стосовним до всіх фазових переходів чистих речовин є рівняння Клайперона – Клаузіуса $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
14	В технології синтезу фармацевтичних препаратів багато процесів відбувається при сталих температурі та тиску. Яку термодинамічну функцію треба обрати як критерій перебігу самочинного процесу за цих умов?	А. Енергія Гіббса В. Енергія Гельмгольца С. Внутрішня енергія Д. Ентропія Е. Ентальпія	Критерій перебігу самодовільного процесу при сталих температурі та тиску є ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса)
15	Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи. Який закон термодинаміки це доводить?	А. Гесса В. Коновалова С. Ребіндера Д. Смолуховського Е. Гельмгольца	Згідно з законом Гесса тепловий ефект хімічної реакції при постійному об'ємі або тиску (коли відсутня робота, не пов'язана з розширенням) не залежить від шляху реакції, а залежить лише від початкового й кінцевого станів системи.
16	Фазові діаграми використовують у фармацевтичному аналізі. Як називається лінія на діаграмі стану евтектичного типу, нижче якої не може існувати рідка фаза?	А. Солідус В. Ліквідус С. Конода Д. Нода Е. Розмежування	Лінія, яка відповідає евтектичній температурі, нижче якої не може існувати рідка фаза, називається лінією солідусу

17	Не проводячи обчислень, визначити, в результаті якої реакції ентропія не змінюється?	A. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ B. $2CO + O_2 = 2CO_2$ C. $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ D. $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ E. $N_2O_4 = 2NO_2$	Ентропія не змінюється у реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, бо саме в цій реакції немає зміни числа частинок. Отже, ентропія є функцією неупорядкованості (хаотичності руху) однакової кількості частинок
18	Яке правило застосовують для характеристики гетерогенних систем, у яких встановлюється фазова рівновага?	A. Правило фаз Гіббса B. Вант-Гоффа C. Штаудингера D. Нернста E. Петерса	Основним законом фазової рівноваги є правило фаз Гіббса: число ступенів свободи рівноважної гетерогенної системи, на яку впливають температура та тиск, дорівнює числу компонентів в системі мінус число фаз плюс два ($C = K - F + 2$).
19	Кінетику термічного розкладу лікарської речовини досліджують у бомбовому калориметрі. До якого типу відноситься цей процес?	A. Ізохорний B. Ізобарний C. Ізотермічний D. Рівноважний E. Циклічний	Дослідження у бомбовому калориметрі здійснюються при сталому об'ємі (ізохорний процес).
20	Стандартні умови визначаються наступними значеннями тиску та температури (параметрами стану):	A. 101,3 кПа, 298 К B. 101,3 кПа, 273 К C. 101,3 кПа, 0 К D. 50 кПа, 273 К E. 50 кПа, 298 К	Стандартний стан – це фізичний стан, у якому речовина найбільш стійка за тиском 101,3 кПа та температурою 298 К.
21	Багато хімічних процесів відбувається за сталих температури і тиску. Яку термоди-	A. Енергія Гіббса B. Енергія Гельмгольца C. Внутрішня енергія	Критерій перебігу самочинного процесу при $T, P = \text{const}$ є ізобарно-ізотермічний потенціал

	намічну функцію треба обрати як критерій перебігу самочинного процесу в цих умовах?	D. Ентальпія E. Ентропія	(енергія Гіббса).
22	У потрійній точці на діаграмі стану води:	A. $C=0$ B. $C=2$ C. $\Phi=3; C=1$ D. $C=1$ E. $\Phi=3; n=1$	За правилом фаз Гіббса число ступенів свободи $C = K - \Phi + 2$. У потрійній точці на діаграмі однокомпонентної системи число фаз дорівнює трьом, тобто $C = 1 - 3 + 2 = 0$. В нонваріантній системі неможливо змінювати жодного параметру не викликавши зникнення однієї чи двох фаз.
23	Для розрахунків теплових ефектів реакцій синтезу лікарських препаратів при підвищених температурах слід використовувати:	A. Рівняння Кірхгофа B. Рівняння Больцмана C. Рівняння ізобари D. Рівняння ізохори E. Рівняння ізотерми	Рівняння Кірхгофа: $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right) = \Delta C_p$ та $\left(\frac{d\Delta U}{dT}\right) = \Delta C_v$. Температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює зміні теплоємності в результаті перебігу реакції.
24	Яка з наведених величин є функцією стану, тобто її зміна не залежить від шляху процесу?	A. Ентальпія B. Теплота C. Робота D. Тиск E. Об'єм	Ентальпія (ізобарний тепловий ефект реакції) – є функцією стану, її зміна ΔH не залежить від шляху процесу: $\Delta H = H_2 - H_1$.
25	Під час яких фазових перетворень має місце збільшення ентропії?	A. Плавлення і випаровування B. Плавлення і кристалізація C. Кипіння і конденсація	Ентропія є функцією невпорядкованості багатьох молекул. Її збільшення супроводжується зростанням хаосу.

		сація D. Сублімація і кристалізація E. Кристалізація і конденсація	тичності молекулярного стану речовини, що має місце під час плавлення і випаровування.
26	Вода у потрійній точці на діаграмі стану є системою:	A. Інваріантною B. Чотирьохваріантною C. Моноваріантною D. Триваріантною E. Біваріантною	Вода у потрійній точці на діаграмі стану має 3 фази, система є однокомпонентною та згідно з правилом фаз Гіббса – число ступенів свободи $C = K - \Phi + 2$, тобто $C = 1 - 3 + 2 = 0$. Такі системи називаються інваріантними. В них не можна змінювати жодного параметру, не викликавши зникнення однієї чи двох фаз.
27	При самочинному наближенні ізольованої системи до стану рівноваги, величина її ентропії:	A. Досягає максимуму B. Лінійно зростає C. Прямує до нуля D. Прямує до безмежності E. Досягає мінімуму	Згідно з II законом термодинаміки, для оборотних і необоротних процесів зміна ентропії $\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$, де Q – тепловий ефект. Для адіабатичних процесів $\Delta Q = 0$, $\Delta S \geq 0$, тобто ентропія ізольованої системи в оборотних процесах не змінюється ($S_2 = S_1$), а в необоротних самочинних процесах – збільшується ($S_2 > S_1$). При цьому самочинний процес відбувається, доки система не прийде в рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимуму.

Розділ 3

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Розчини мають велике значення у природних та технологічних процесах. Тому дослідження їх властивостей є основою для розвитку медицини, фармації, біології, хімії.

Існування абсолютно чистих речовин неможливо, будь-яка речовина обов'язково містить домішки, іншими словами, гомогенна система багатоконпонентна. Якщо наявні в речовині домішки не впливають на досліджувані властивості, можна вважати систему одноконпонентною. В іншому випадку гомогенну систему вважають розчином.

Розчин – гомогенна система, що складається з двох або більше компонентів, склад якої може безперервно змінюватися в деяких межах без стрибкоподібної зміни її властивостей.

Розчини поділяють на тверді, рідкі та газоподібні (останні зазвичай називають газовими сумішами). Зазвичай компоненти розчину поділяють на розчинник і розчинену речовину. Як правило, розчинником вважають компонент, що присутній в розчині в переважній кількості або компонент, що кристалізується першим при охолодженні розчину. Якщо одним з компонентів розчину є рідка в чистому вигляді речовина, а іншими тверді речовини або гази, то розчинником вважають рідину. З термодинамічної точки зору цей поділ компонентів розчину не має сенсу і тому носить умовний характер.

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

Однією з найважливіших характеристик розчину є його склад, що характеризується за допомогою поняття концентрація розчину. Розчини бувають розбавлені, насичені та пересичені. Найбільш поширені способи вираження концентрації:

Масова частка w – відношення маси розчиненої речовини до маси розчину.

Молярна концентрація C (моль/л) – кількість розчиненої речовини в 1 л розчину.

Моляльна концентрація C_m (моль/кг) – кількість розчиненої речовини, що припадає на 1 кг розчинника.

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

Величина розчинності характеризує рівновагу між двома фазами, тому на неї впливають всі фактори, що зміщують цю рівновагу (відповідно до принципу Ле Шательє - Брауна).

Утворення розчину є складним фізико-хімічним процесом. Процес розчинення завжди супроводжується збільшенням ентропії системи; при утворенні розчинів часто має місце виділення або поглинання теплоти. Теорія розчинів повинна пояснювати всі ці явища. Історично склалися два підходи до утворення розчинів фізична теорія (Вант-Гофф, Арреніус, Оствальд), основи якої були закладені в XIX столітті, та хімічна, основоположниками якої були Д. І. Менделєєв, І. А. Каблуков, Н. С. Курнаков.

Фізична теорія розчинів розглядала процес розчинення як розподіл часток розчиненої речовини між частинками розчинника, припускаючи відсутність будь-якої взаємодії між ними. Єдиною рушійною силою такого процесу є збільшення ентропії системи ΔS ; будь-які теплові або об'ємні ефекти при розчиненні відсутні ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такі розчини прийнято називати ідеальними).

Хімічна теорія розглядала процес розчинення як утворення суміші нестійких хімічних сполук змінного складу, що супроводжується тепловим ефектом і зміною об'єму системи, що часто призводить до різкої зміни властивостей розчиненої речовини (розчинення безбарвного сульфату міді CuSO_4 у воді призводить до утворення забарвленого розчину, з якого виділяється блакитний кристалогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Сучасна фізико-хімічна теорія розчинів заснована на синтезі цих двох підходів. У загальному випадку при розчиненні відбувається зміна властивостей і розчинника, і розчиненої речовини, що обумов-

лено взаємодією частинок між собою за різними типами взаємодії: Ван-дер-ваальсова (у всіх випадках), іон-дипольна (в розчинах електролітів в полярних розчинниках), специфічних взаємодій (утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків). Врахування цих взаємодій є дуже складним завданням. Очевидно, чим більше концентрація розчину, тим інтенсивніше взаємодія часток, тим складніше структура розчину. Тому кількісна теорія розроблена лише для ідеальних розчинів, до яких можна віднести газові розчини та розчини неполярних рідин, в яких енергія взаємодії різнорідних часток близька до енергії взаємодії однакових часток. Ідеальними можна вважати також нескінченно розбавлені розчини, в яких можна знехтувати взаємодією частинок розчинника і розчиненої речовини між собою. Властивості таких розчинів залежать тільки від концентрації розчиненої речовини, але не залежать від її природи.

На розчинність будь-яких речовин, впливає природа розчинника і розчиненої речовини. Полярні речовини краще розчиняються в полярних розчинниках, а неполярні речовини – в неполярних розчинниках. На розчинність впливає температура.

Процес розчинення твердого тіла з точки зору рівноваги можна записати у вигляді:

$$\mu_{M(тв)} = \mu_{M(роз)} \quad (3.1)$$

Оскільки тверда фаза являє собою чистий компонент, то її хімічний потенціал не залежить від концентрації, а буде визначатися тільки стандартним станом компонента і температурою. З урахуванням рівняння хімічного потенціалу для розчиненої речовини можна записати:

$$\mu^0_{M(тв)} = \mu^0_{M(роз)} + RT \ln C_M \quad (3.2)$$

де C_M – розчинність.

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

$$\mu^0_{M(тв)} = \mu^0_{M(роз)} + RT \ln a_M \quad (3.3)$$

де a_M – активність компонента в реальному розчині.

Газова суміш називається ідеальним розчином, якщо кожен її компонент підпорядковується рівнянню Менделєєва-Клапейрона. Для

хімічного потенціалу компонента ідеальної газової суміші при постійній температурі:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (3.4)$$

де μ_i – стандартний хімічний потенціал i -го компонента ідеальної газової суміші, величина якого залежить тільки від температури.

3.1. Властивості ідеальних розчинів. Закон Рауля

Розглянемо рівновагу ідеальний розчин – пара. Для умов рівноваги системи справедливо:

$$\mu_{i(\text{роз})} = \mu_{i(\text{пар})} \quad (3.5)$$

Рауль показав, що для компонента ідеального розчину виконується рівняння:

$$\frac{P_i}{P_i^0} = X_i \quad (3.6)$$

$$\text{або } P_i = X_i P_i^0 \quad (3.7)$$

де X_i – мольна частка i -го компонента; P_i – тиск пари розчинника над розчином; P_i^0 – тиск пари розчинника над чистим розчинником;

Згідно з законом Рауля (3.6-3.7): тиск пари розчинника над розчином менше тиску пари розчинника над чистим розчинником та є пропорційним мольній частці розчинника в розчині.

Розглянемо розбавлений розчин, що складається з n_1 молей розчинника і n_2 моль розчиненої речовини. Мольні частки розчинника і розчиненої речовини відповідно X_1 і X_2 та $X_1 = 1 - X_2$, тоді можна записати:

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^0 \quad (3.8)$$

Звідси:

$$X_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \quad (3.9)$$

Рівняння також являє собою закон Рауля у другій формі: відносне зниження пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини. Розчини, що підпорядковуються закону Рауля, є ідеальними.

3.2. Температури кипіння та замерзання розчинів

Будь-яка рідина закипає при температурі, при якій тиск її насичених парів дорівнює зовнішньому тиску. Згідно з законом Рауля, розбавлений розчин нелетючої речовини буде кипіти при більш високій температурі, ніж чистий розчинник. Якщо чистий розчинник при нормальних умовах закипає при температурі T^0 , то для того, щоб розчин закипів, його необхідно нагріти до температури T . Різницю температур кипіння розчину і розчинника називають підвищенням температури кипіння розчину $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T^0_{\text{кип}}$. Чим вище концентрація розчину (C_m), тим більше $\Delta T_{\text{кип}}$.

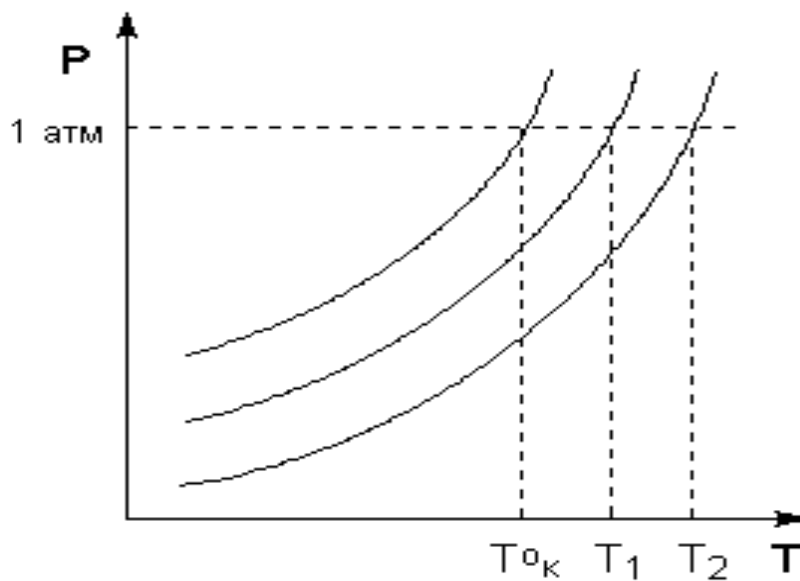


Рис. 3.1. Підвищення температури кипіння розчину

$T^0_{\text{кип}}$ – температура кипіння чистого розчинника;

T_1, T_2 – температури кипіння розчинів.

Підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційне моляльності розчину:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m \quad (3.10)$$

де C_m – моляльна концентрація. Якщо $C_m = 1$, то $K_{\text{еб}} = \Delta T_{\text{кип}}$. Фізичний сенс ебуліоскопічної сталої розчинника полягає в тому, що вона чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1000 грамах розчинника.

Вимірювання підвищення температури кипіння розведеного розчину дозволяє визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Метод називається ебуліоскопією.

Будь-яка речовина в рідкому стані замерзає при температурі, при якій тиск насиченої пари над твердою і рідкою фазами цієї речовини однаковий. Наслідком закону Рауля є те, що розбавлені розчини нелетких речовин замерзають при більш низькій температурі T , ніж чистий розчинник при температурі T^0 . Зниження температури замерзання розчину $\Delta T_{\text{зам}} = T^0_{\text{зам}} - T_{\text{зам}}$.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m \quad (3.11)$$

Зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне моляльності розчину. Коефіцієнт пропорційності – кріоскопічна стала. Кріоскопічна стала являє собою зниження температури замерзання розчину, в якому моляльна концентрація розчиненої речовини дорівнює одиниці. Вимір зниження температури замерзання розведеного розчину дозволяє визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за допомогою вимірювання температури замерзання розчину називається кріоскопією. Її використовують в фармації для визначення молекулярної маси лікарських препаратів.

Таким чином, зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розбавлених розчинів нелетких речовин залежить від природи розчинника, концентрації розчиненої речовини і не залежить від природи розчиненої речовини. Таки властивості називаються колігативними властивостями розчинів.

3.3. Осмотичний тиск

Осмоз відбувається в розчинах. Розглянемо сутність процесу на рис. 3.2. Помістимо в судину (А) чистий розчинник. Трубка (В) закінчується розширенням. Широкий кінець цієї трубки закривається напівпроникною перегородкою (С). У трубку (В) додають розчин до рівня рідини в судині (А). Крізь напівпроникну перегородку розчинник з судини (А) переходить у розчин у судині (В). Частки розчиненої речовини через напівпроникну перегородку не переходять.

Мимовільний перехід розчинника через напівпроникну перегородку в розчин називається осмосом.

Об'єм розчину в трубці (В) збільшується. Через деякий час підйом рівня розчину припиниться. Цьому стану відповідає рівність двох протилежних сил: силі осмотичного тиску, сприяючій всмоктуванню розчинника в розчин, і гідростатичного тиску стовпа рідини (h), що перешкоджає осмосу.

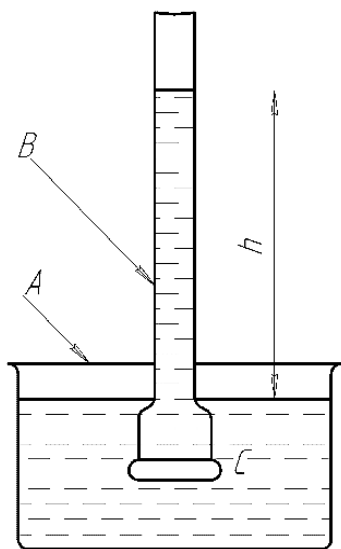


Рис. 3.2. Прилад для вимірювання осмотичного тиску
А – зовнішня судина,
В – внутрішня судина,
С – напівпроникна мембрана

Осмотичний тиск залежить від концентрації розчиненої речовини і температури (рівняння Вант-Гоффа):

$$\pi = CRT, \quad (3.12)$$

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 внаслідок дисоціації, число часток буде бі-

льше, ніж в розчинах неелектролітів при тієї же концентрації. Тому в рівняння для осмотичного тиску вводять ізотонічний коефіцієнт:

$$\pi = iCRT, \quad (3.13)$$

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

Явище осмосу і осмотичний тиск грають важливу роль в життєдіяльності живих і рослинних організмів, обумовлюють тургор клітин. Осмотичний тиск тканинних рідин організму людини в середньому $8 \cdot 10^5$ Па. Аналогічний тиск має фізіологічний 0,9 % розчин калію хлориду. Його називають ізотонічним. Якщо осмотичний тиск розчину нижче з порівняним, його називають гіпотонічним. Якщо він вище – гіпертонічним. В гіпотонічних розчинах клітини набухають (явище гемолізу), в гіпертонічних – зморщуються (явище плазмолізу). Гіпертонічні розчини використовують в фармації для очищення ранових поверхонь.

3.4. Відхилення від закону Рауля в реальних розчинах

Ідеальний розчин, що складається з n_1 моль компонента 1 і n_2 моль компонента 2, з молярними частками компонентів X_1 і X_2 буде мати загальний тиск пари над розчином:

$$P = P_1 + P_2 = X_1 P_1^0 + X_2 P_2^0 = (1 - X_2) P_1^0 + X_2 P_2^0 \quad (3.14)$$

Більшість реальних розчинів відхиляється від закону Рауля. Позитивні – відхилення тиску пари від лінійної залежності в бік більших значень, негативні – відхилення в бік менших значень. Причинами відхилень може бути розпад асоціатів одного із компонентів, хімічна взаємодія між компонентами, зміна міжмолекулярної взаємодії при утворенні розчину.

Наприклад, в системі спирт – насичений вуглеводень спостерігається позитивне відхилення. Асоціати спирту розпадаються, компоненти між собою не взаємодіють, тому утворення розчину супроводжується поглинанням теплоти, теплота випаровування зменшується.

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

В системах з компонентів, близьких за молекулярними властивостями, сили взаємодії між молекулами різних компонентів мало відрізняються від сил взаємодії однакових, тому при утворенні розчину умови існування молекул даного компонента істотно не змінюються, і розчини поведуть себе як ідеальні. Якщо розчин утворюється з несхожих компонентів, то сили взаємодії між молекулами різних компонентів відрізняються від сил взаємодії однакових. Це призводить до відхилення від ідеальності.

Склад насиченої пари реальних бінарних систем досліджував Д. П. Коновалов. Закони Коновалова описують процеси, що протікають в рівноважних системах "рідкий розчин - пар" під дією температури або тиску.

Перший закон Коновалова описує процес фракційної перегонки: насичена пара у порівнянні з рівноважним розчином збагачена тим компонентом, додавання якого до системи підвищує тиск насиченої пари над розчином або знижує температуру його кипіння.

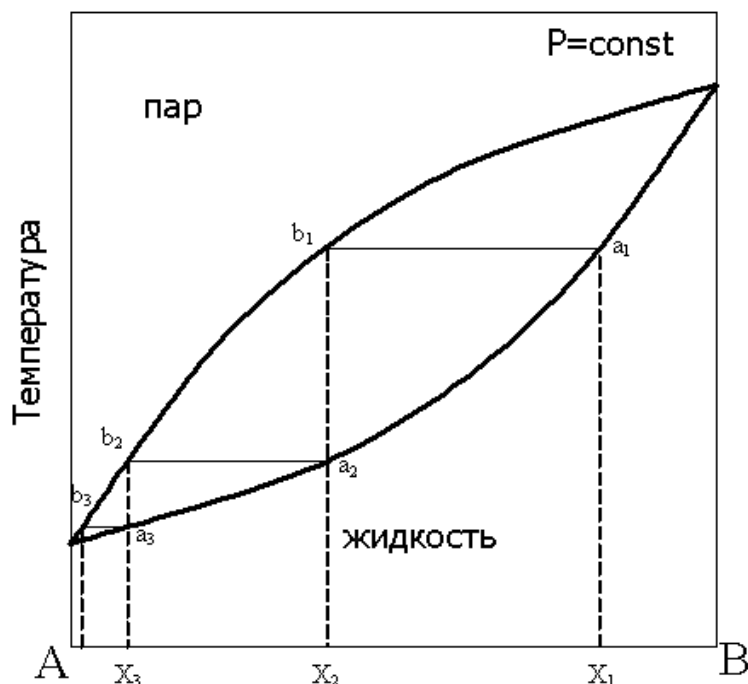


Рис. 3.3. Залежність температура кипіння – склад для неідеальних розчинів

Розглянемо фазову діаграму при постійному тиску для бінарної системи в координатах склад – температура (рис. 3.3).

Нижня крива відображує криву залежності температури кипіння від складу розчину (крива кипіння). Верхня – від складу пари (крива конденсації пари). В точках екстремуму склад пари та розчину однаковий. При нагріванні вихідної суміші складу X_1 кипіння почнеться в точці a_1 . При цьому склад перших порцій пари відповідає точці b_1 . При конденсації пари 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. 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.

Другий закон Коновалова описує розчини з відхиленнями від властивостей ідеальних розчинів і пояснює існування азеотропних розчинів, склад яких при перегонці не змінюється: в точках максимуму та мінімуму на кривих загального тиску та температури кипіння склад пари та рівноважного з ним розчину однаковий. Такі розчини називають азеотропними.

Відмінність у складі рідкої суміші і її насиченої пари дозволяє розділити ці суміші перегонкою.

3.5. Властивості розчинів електролітів

Експериментальні дослідження колігативних властивостей розчинів електролітів показали, що їх властивості не підпорядковуються рівнянням Рауля і Вант-Гоффа, відрізняючись на однакову величину. Тому був введений ізотонічний коефіцієнт i :

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип.експ}}}{\Delta T_{\text{кип.теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{з.експ}}}{\Delta T_{\text{з.теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}}, \quad (3.15)$$

Експериментальні значення більше теоретичних на величину ізотонічного коефіцієнта, що пояснюється тим, що в розчинах елект-

ролітів кількість частинок більша в порівнянні з аналітичною концентрацією.

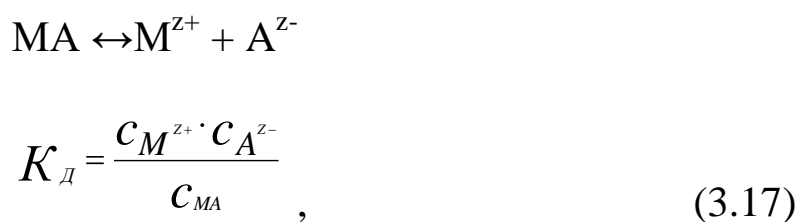
Арреніус показав, що молекули електролітів в розчинах розпадаються на заряджені частинки – катіони та аніони, а саме, дисоціюють. Процес дисоціації є оборотним, характеризується ступенем α та константою дисоціації K_D .

Ступінь дисоціації пов'язаний з ізотонічним коефіцієнтом i та числом іонів ν , які утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \quad (3.16)$$

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, концентрації, температури.

У розчинах слабких електролітів існує рівновага. Процес дисоціації являє собою рівноважну реакцію :



де K_D – константа дисоціації.

Враховуючи, що:

$$c_{\text{M}^{z+}} = c_{\text{A}^{z-}} = c\alpha, \quad c_{\text{MA}} = c - c\alpha = c(1 - \alpha)$$

$$K_D = \frac{c^2 \alpha^2}{c - c\alpha} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}, \quad (3.18)$$

де c – молярна концентрація; α – ступінь дисоціації; V – розведення, величина, оборотна концентрації. Рівняння (3.18) відомо як закон розведення Оствальда. Він виконується тільки для розведених розчинів слабких електролітів.

Теорія Арреніуса не виконується для розчинів сильних електролітів. Причиною є сильна міжйонна взаємодія. Для них використовують активність, яка дорівнює добутку концентрації на коефіцієнт активності:

$$\alpha_{M^{z+}} = c_{M^{z+}} \cdot y_{M^{z+}} \quad (3.19)$$

Оскільки неможливо визначити активність окремого іону, користуються поняттям середня іонна активність електроліту. Якщо електроліт дисоціює на $\nu+$ позитивних та $\nu-$ негативних іонів:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu+} \cdot a_-^{\nu-})^{1/V} \quad (3.20)$$

Середній іонний коефіцієнт активності:

$$y_{\pm} = (y_+^{\nu+} \cdot y_-^{\nu-})^{1/V}, \quad (3.21)$$

де $V = \nu_+ + \nu_-$.

Льюїс і Рендалл запропонували поняття – іонна сила розчину. Вона дорівнює напівсумі добутку концентрацій іонів на їх заряди у квадраті:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (3.22)$$

Рівняння запропоновано Дебаєм та Гюккелем. Згідно з їх теорією в розчинах сильних електролітів відбувається повна дисоціація, а навколо кожного іону існує іонна атмосфера. Для одновалентного електроліту зв'язок між коефіцієнтом активності та іонною силою розчину виражається рівнянням:

$$\lg y_{\pm} = -A\sqrt{I}, \quad (3.23)$$

де γ_{\pm} – моляльний коефіцієнт активності; A – константа, яка враховує температуру та діелектричну проникність розчинника. Для розчину електроліту у воді виконується предельний закон Дебая:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot |z_K \cdot z_A| \sqrt{I} \quad (3.24)$$

У другому приближенні рівняння Дебая та Гюккеля має вигляд:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (3.25)$$

де a – відстань найбільшого наближення іонів; B – константа.

Для більш концентрованих розчинів виконується рівняння:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + \beta I, \quad (3.26)$$

A, B, β – константи.

Рівняння теорії Дебая та Гюккеля мають обмеження.

Питання до розділу 3

1. Що таке розчини? Які основні теорії утворення розчинів?
2. Способи вираження концентрації розчинів. Значення розчинів для життєдіяльності рослинних та тваринних організмів.
3. Ідеальні та реальні розчини. Закон Рауля.
4. Відхилення від закону Рауля в реальних розчинах.
5. Активність та способи її визначення.
6. Зміна температур замерзання та кипіння внаслідок утворення розчинів.
7. Опишіть явище осмосу. Осмотичний тиск: визначення та рівняння.
8. Рівновага пара – рідина. Закони Коновалова.
9. Що таке азеотропні суміші?
10. Взаємна розчинність рідин. Критична температура розчинності. Аналіз діаграм взаємної розчинності рідин.
11. Розподіл речовини між двома незмішуваними розчинниками. Закон розподілу Нернста.
12. Рівняння Шилова-Лепинь. Екстракція, її значення для фармації.
13. Яке значення властивостей води для біохімічних процесів у живому організмі?
14. Сильні та слабкі електроліти. Константа дисоціації.
15. Температура замерзання розчину. Кріоскопія. Визначення молярної маси розчиненої речовини.
16. Тиск насиченої пари над розчином, компоненти якого взаємно розчинні.
17. Назвіть колігативні властивості розчинів. Як з їх допомогою визначити молекулярну масу розчиненої речовини?
18. Проаналізуйте діаграму стану води і розбавлених розчинів з визначенням кожній кривій та крапок перетину.

19. Які розчини можна віднести до ідеальних? Які фізико-хімічні процеси відбуваються при розчиненні у рідинах твердих або рідких речовин? Навести приклади.
20. Від чого залежить відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином?
21. Який фізичний зміст криоскопічної та ебуліоскопічної сталих?
22. Які розчини називають буферними?
23. Значення буферних систем крові та механізмів їх дії.
24. Метод активностей в розчинах електролітів.
25. Температура кипіння рідин та розчинів. Ебуліоскопія. Визначення молярної маси розчиненої речовини.
26. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, її недоліки. Ступінь та константа дисоціації.
27. Розчинність газів в рідинах, її залежність від тиску газу, температури та присутності електролітів.
28. Осмотичний тиск. Рівняння Вант-Гоффа. Плазмоліз та гемоліз.
29. На основі діаграми стану води показати, що розчин замерзає при температурі меншій, ніж чистий розчинник.
30. Позитивні та негативні відхилення від закону Рауля в розчинах.
31. Теорія сильних електролітів. Які рівняння використовують для опису розчинів сильних електролітів?

Підготовка до тестування за темою «Розчини»

№	Тест з буклетів «КРОК -1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	<p>При виготовленні деяких лікарських форм необхідно враховувати величину осмотичного тиску. Який з перерахованих 0,01 М розчинів має найбільший осмотичний тиск?</p>	<p>A. $Al_2(SO_4)_3$ B. Сечовина C. Фруктоза D. $Cu(NO_3)_2$ E. KCl</p>	<p>Осмотичний тиск не залежить від природи розчиненої речовини, а визначається тільки числом частинок у розчині. $Al_2(SO_4)_3$ має найбільше число частинок (іонів), тому саме його розчин і має найбільший осмотичний тиск.</p>
2	<p>Ступінь вилучення лікарської речовини в процесі екстракції залежить від величини її коефіцієнта розподілу. Якщо речовина, що розподіляється, характеризується різними ступенями дисоціації або асоціації в різних фазах, коефіцієнт розподілу обчислюється за:</p>	<p>A. Рівнянням Шилова-Лепінг B. Законом розподілу Нернста C. Правилем фаз Гіббса D. Першим законом Рауля E. Правилем Вант-Гоффа</p>	<p>Коефіцієнт розподілу обчислюється за рівнянням Шилова-Лепінг, яке враховує вплив дисоціації та асоціації молекул речовини на величини рівноважних концентрацій</p> $K = \frac{C_2^{(II)}}{(C_2^{(I)})^m}; \quad m = \frac{M_2^{II}}{M_2^I}$ <p>(C, M – концентрація та молекулярна маса речовини в першому та другому розчинах)</p>
3	<p>Розчини електролітів є лікарськими препаратами. Яке максимальне значення ізотонічного коефіцієнту для розчину $MgSO_4$?</p>	<p>A. 2 B. 4 C. 3 D. 5 E. 7</p>	<p>Ізотонічний коефіцієнт – це оцінка відхилень колігативних властивостей розчинів електролітів від законів Рауля та Вант-Гоффа. Всі експериментальні значення виразів більші за тео-</p>

			ретичні. Для бінарного електроліту ($MgSO_4$) експеримент дає значення $2 > i > 1$
4	В технології фармацевтичних препаратів інколи потрібно проводити процеси при низьких температурах. В якому з розчинів кристалізація почнеться першою за умови їх однакової молярності?	A. $C_6H_{12}O_6$ B. $NaCl$ C. $CaCl_2$ D. $Al_2(SO_4)_3$ E. KBr	Згідно з законом Рауля зниження температури замерзання розчинів неелектролітів $(C_6H_{12}O_6) = K \cdot m$ (K – криоскопічна стала розчинника, – молярність розчину). Для розчинів електролітів $= i \cdot K \cdot m$, i – ізотонічний коефіцієнт, тому розчин $C_6H_{12}O_6$ почне кристалізуватися першим, бо менше на величину i
5	Для внутрішньовенних ін'єкцій використовують водний розчин $CaCl_2$ з масовою часткою 10 %. Яке максимальне значення ізотонічного коефіцієнту $CaCl_2$ у водному розчині?	A. 3 B. 4 C. 2 D. 5 E. 1	$i = 1 + \alpha(\vartheta - 1)$ максимальне значення ступеню дисоціації $\alpha \approx 1$, кількість іонів, на які розпадається $CaCl_2$, $\vartheta = 3$. Максимальне значення ізотонічного коефіцієнту $i = 1 + 1(3 - 1) = 3$
6	У фізико-хімічній лабораторії були приготовані водні розчини сечовини, глюкози, натрій сульфату, алюміній сульфату і натрій бензоату однакової молярної концентрації. Який з перелічених розчинів має	A. Алюміній сульфату B. Сечовини C. Глюкози D. Натрій бензоату E. Натрій сульфату	За законом Вант Гофа, осмотичний тиск $P_{осм} = i \cdot CRT$. Максимальне значення ізотонічного коефіцієнту $i = 1 + \alpha(\vartheta - 1)$ та осмотичного тиску $P_{осм}$ буде мати розчин алюміній сульфату, для якого число іонів ϑ , на які

	найбільший осмотичний тиск при $298\text{ }^{\circ}\text{K}$?		він розпадається, буде найбільшим.
7	Осмотичний тиск є важливою характеристикою біологічних рідин. Вкажіть, в якому з наведених розчинів осмотичний тиск з часом буде змінюватися?	A. Золь аргентум хлориду B. Глюкози C. Кальцій сульфату D. Натрій хлориду E. Магній сульфату	Осмотичний тиск золь аргентум хлориду, порівняно з істинними розчинами, несталий. Це пов'язано зі спонтанною зміною розмірів частинок, внаслідок їх агрегації або дезагрегації.
8	Людині для відновлення об'єму циркулюючої крові перелили кровозамінник - ізотонічний розчин NaCl . Яка концентрація цього розчину?	A. 0,9 % B. 0,3 % C. 0,5 % D. 1 % E. 3 %	Ізотонічним крові (вони мають однаковий осмотичний тиск) є 0,9 % розчин NaCl .
9	Який осмотичний тиск повинен мати розчин, що використовується в медицині як ізотонічний розчин?	A. 700 - 800 кПа B. 200 - 300 кПа C. 300 - 400 кПа D. 500 - 600 кПа E. 900 - 1000 кПа	Ізотонічні розчини мають однаковий осмотичний тиск з тиском крові – 700-800 кПа.
10	Який з перерахованих розчинів однакової молярності кипить при найбільшій температурі?	A. Розчин $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ B. Розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ C. Розчин сахарози D. Розчин CaCl_2 E. Розчин NaCl	За законом Рауля підвищення температури кипіння розчинів неелектролітів ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) $\Delta T_{\text{kin}} = E \cdot m$ Для розчинів електролітів $\Delta T_{\text{kin}} = i \cdot E \cdot m$, i – ізотонічний коефіцієнт Найбільше його значення буде у випадку $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, бо $v = 5$, тому розчин кипітиме

			при найбільшій температурі.
11	Серед перелічених водних розчинів лікарських речовин, молярність яких складає 0,1 моль/кг, максимальне збільшення температури кипіння відповідає розчину:	A. Ацетату натрію B. Глюкози C. Нікотинової кислоти D. Етанолу E. Аскорбінової кислоти	Максимальне збільшення температури кипіння $\Delta T_{кин} = i \cdot E \cdot m$, при однаковій молярності m відповідає розчину більш сильного електроліту, яким з наведених і є ацетат натрію.
12	При розрахунках кількості допоміжних речовин, необхідних для ізотонування рідких лікарських форм, використовують значення ізотонічних коефіцієнтів. Чому він дорівнює для сульфату цинку за умови його повної дисоціації у водному розчині?	A. 2 B. 0 C. 1 D. 3 E. 4	Ізотонічний коефіцієнт $i = 1 + \alpha(\vartheta - 1)$ Ступінь дисоціації $\alpha = 1$. Число іонів, на які розпадається сульфат цинку, $\vartheta = 2$ $i = 1 + 1(2 - 1) = 2$
13	При виготовленні деяких рідких лікарських форм необхідно враховувати величину їх осмотичного тиску. 0,1 М розчин якої з наведених речовин має найбільший осмотичний тиск?	A. $AlCl_3$ B. Глюкоза C. Сахароза D. $CaCl_2$ E. $KN O_3$	Електроліти, порівняно з неелектролітами мають більший осмотичний тиск $P_{осм} = i \cdot CRT$ та величину ізотонічного коефіцієнту $i = 1 + \alpha(v - 1)$ Найбільший осмотичний тиск з наведених розчинів має розчин $AlCl_3$, бо він розпадається на більшу кількість іонів ($v = 3$).
14	Який осмотичний тиск розчинів ліків,	A. 740 - 780 кПа B. 420 - 448 кПа	Осмотичний тиск розчинів ліків, які ізото-

	що застосовують в медицині як ізотонічні до крові?	C. 900 - 960 кПа D. 600 - 670 кПа E. 690 - 720 кПа	нічні крові, має значення 740-780 кПа
15	Який осмотичний тиск мають розчини, що використовуються в медицині як ізотонічні або кровозамінники?	A. 770-800 кПа B. 200-300 кПа C. 300-400 кПа D. 500-600 кПа E. 900-1000 кПа	Ізотонічні до крові розчини мають однаковий осмотичний тиск 770-800 кПа
16	Розчини деяких електролітів є лікарськими препаратами. Яке максимальне значення ізотонічного коефіцієнта для розчину $MgSO_4$?	A. 2 B. 4 C. 3 D. 5 E. 7	Ізотонічний коефіцієнт $i = 1 + \alpha(\vartheta - 1)$. Ступінь дисоціації $\alpha = 1$. Число іонів, на які розпадається сульфат магнію, $\vartheta = 2$, тоді $i = 1 + 1(2 - 1) = 2$
17	При обчисленні осмотичного тиску розчинів електролітів за законом Вант-Гоффа використовується:	A. Ізотонічний коефіцієнт B. Осмотичний коефіцієнт C. Коефіцієнт активності D. Кріоскопічна стала E. Ебуліоскопічна стала	Закон Вант-Гоффа для розчинів електролітів $P_{осм} = i \cdot CRT$, де i – ізотонічний коефіцієнт
18	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	Максимальний осмотичний тиск буде матиме нітрат алюмінію, оскільки серед перелічених електролітів він має найбільше число іонів ϑ , на які розпадається. $P_{осм} = i \cdot CRT$,
19	Який з перерахованих розчинів однако-	A. $Al_2(SO_4)_3$ B. $NaCl$	При найнижчій температурі буде кристалі-

	вої молярності кристалізується при найнижчій температурі?	<p>C. KI</p> <p>D. Сечовини</p> <p>E. $C_6H_{12}N_4$</p>	<p>зуватися $Al_2(SO_4)_3$, бо він має найбільшу величину зниження температури замерзання</p> <p>При однаковій молярності m, його ізотонічний коефіцієнт $i=1+\alpha(v-1)$ має максимальне значення серед перелічених електролітів, бо він розпадається на більше число іонів.</p>
20	Молярна концентрація розчинів складає 0,1 М. Який з розчинів характеризується найбільшим осмотичним тиском?	<p>A. Хлориду кальцію</p> <p>B. Хлориду літію</p> <p>C. Хлориду калію</p> <p>D. Фенолу</p> <p>E. Етанолу</p>	<p>За законом Вант Гоффа, осмотичний тиск $P_{осм} = CRT$. Для електролітів $P_{осм} = i \cdot CRT$. Найбільший осмотичний тиск буде мати хлорид кальцію, бо його ізотонічний коеф. $i=1+\alpha(v-1)$ найбільший.</p>
21	При однаковій молярній концентрації розчин якої з речовин характеризується мінімальною температурою кристалізації?	<p>A. Na_2SO_4</p> <p>B. $NaCl$</p> <p>C. CH_3OH</p> <p>D. CH_3Cl</p> <p>E. C_6H_5COONa</p>	<p>Мінімальну температуру кристалізації з наведених речовин має розчин Na_2SO_4. Для нього зниження температури замерзання найбільше, тому, що число іонів, на які він дисоціює максимальне. Як наслідок – найбільший ізотонічний коефіцієнт.</p>
22	Для виготовлення та аналізу лікарських	A. Підтримки певного значення величини	Буферні розчини – це розчини, які підтри-

	препаратів широко застосовуються буферні розчини. Вони використовуються з метою:	<p>рН розчину</p> <p>В. Зміни величини рН розчину</p> <p>С. Зміни константи іонізації речовини</p> <p>Д. Зміни іонної сили розчину</p> <p>Е. Зміни добутку розчинності речовини</p>	<p>мують певне значення рН розчину при додаванні певної кількості сильних кислот або основ, при розбавленні та концентруванні.</p>
23	Найкращим прикладом ідеального розчину, що підпорядковується закону Рауля, є розчин:	<p>А. Будь-який гранично розведений</p> <p>В. Ацетону у хлороформі</p> <p>С. Бензену в етанолі</p> <p>Д. Бензену у воді</p> <p>Е. Хлороформу в циклогексані</p>	<p>Розчини, які підпорядковуються закону Рауля, називаються ідеальними. Це межа, до якої прямують всі розчини при розбавленні.</p>
24	Ізотонічність – це вимога, яку ставлять до ін'єкційних розчинів та очних крапель. Розчин якої з наведених речовин має найбільший осмотичний тиск при однакових молярній концентрації і температурі?	<p>А. $Al_2(SO_4)_3$</p> <p>В. $Cu(NO_3)_2$</p> <p>С. $CuSO_4$</p> <p>Д. $C_6H_{12}O_6$</p> <p>Е. $C_{12}H_{22}O_{12}$</p>	<p>Осмотичний тиск для розчинів електролітів $P_{осм} = i \cdot CRT$, де i - ізотонічний коефіцієнт:</p> <p>$i = 1 + \alpha(v-1)$. Найбільший осмотичний тиск має розчин $Al_2(SO_4)_3$, він розпадається на найбільше число іонів $v = 5$.</p>
25	При однаковій температурі дано 5 водних розчинів з молярною концентрацією 0,05 моль/кг. Які з цих розчинів є ізотонічними по відношенню один до одного?	<p>А. $NaCl$ і $MgSO_4$</p> <p>В. $C_6H_{12}O_6$ і $NaCl$</p> <p>С. $AlCl_3$ і $CaCl_2$</p> <p>Д. CH_3OH і $NaCl$</p> <p>Е. $AlCl_3$ і $NaCl$</p>	<p>Ізотонічний коефіцієнт: $i = 1 + \alpha(v-1)$</p> <p>Ступень дисоціації $\alpha \approx 1$. Ізотонічними по відношенню один до одного є розчини сполук, які розкладаються на однакову кількість іонів v. Це $NaCl$ і $MgSO_4$</p>

26	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	Ізотонічний коефіцієнт оцінює відхилення від закону Рауля та Вант-Гоффа для розчинів речовин, здатних проводити електричний струм (електролітів): $i=1+\alpha(v-1)$ Якщо $i=1$, це розчин речовини, яка не розпадається на іони, тобто – неелектроліт
27	Молярна концентрація розчинів складає 0,1 М. Який з розчинів характеризується найбільшим осмотичним тиском?	A. Хлориду кальцію B. Хлориду літію C. Хлориду калію D. Фенолу E. Етанолу	Осмотичний тиск для неелектролітів $P_{осм} = CRT$, для електролітів $P_{осм} = i \cdot CRT$. Найбільший осмотичний тиск матиме розчин речовини з максим. ізотонічним коефіцієнтом $i=1+\alpha(v-1)$, речовина повинна розпадатися на найбільшу кількість іонів v . Це кальцію хлорид.
28	Для яких з перелічених розчинів електролітів осмотичний тиск буде найбільший, за умови що концентрація усіх розчинів однакова і дорівнює 1 моль/л?	A. $Al_2(SO_4)_3$ B. $AlCl_3$ C. Na_2SO_4 D. Na_3PO_4 E. $CaSO_4$	Осмотичний тиск для розчинів електролітів $P_{осм} = i \cdot CRT$, де i - ізотонічний коефіцієнт: $i=1+\alpha(v-1)$. Найбільший осмотичний тиск має розчин алюмінію сульфату. $Al_2(SO_4)_3$ розпадається на найбільше число іонів $v = 5$

Розділ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Електрохімія – розділ фізичної хімії, що вивчає закономірності взаємного перетворення хімічної та електричної форм енергії. Крім теоретичного, має практичне значення – методи, засновані на електрохімічних вимірюваннях, застосовуються в фармацевтичному аналізі та біоелектрохімії, що вивчає механізми дії лікарських препаратів.

4.1. Електрична провідність розчинів електролітів

Розчини електролітів є провідниками другого роду, в яких електричний струм переноситься іонами. Опір провідника залежить від його природи, довжини l , площі поперечного перерізу S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (4.1)$$

де ρ – питомий опір, тобто опір провідника довжиною 1 м та площею поперечного перерізу 1 м².

Електричні властивості розчинів характеризують зазвичай не опором, а зворотною йому величиною L – електричною провідністю:

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (4.2)$$

де $\kappa = 1/\rho$ – величина, зворотна питомому опору, яка називається питомою електричною провідністю.

З рівняння (4.2) випливає:

$$\kappa = L \frac{l}{S}. \quad (4.3)$$

Розмірність питомої електричної провідності $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1} = \text{См м}^{-1}$.

Питома електрична провідність – це електрична провідність об'єму розчину, розташованому між двома електродами площею 1 м^2 на відстані 1 м (1 м^3 розчину).

На практиці розчин електроліту поміщають в кондуктометричну комірку, вимірюють опір і розраховують κ . Для її розрахунку необхідно знати відстань між електродами і площу електродів. Відношення l/S називають константою кондуктометричної комірки, розраховують за рівнянням (4.3), вимірявши опір розчину з точно відомим κ (зазвичай розчин KCl).

Питома електрична провідність визначається кількістю іонів і швидкістю їх руху. Чим більше концентрація іонів і швидкість, тим вище електрична провідність. У зв'язку з цим на величину κ впливає цілий ряд факторів: природа розчиненої речовини і розчинника, концентрація розчину електроліту, температура. Чим сильніше електроліт, тим більше його електрична провідність. Зі збільшенням температури κ зростає, оскільки зменшується в'язкість та збільшується швидкість руху іонів. Залежність питомої електричної провідності від концентрації розчину для сильних і слабких електролітів наведено на рис. 4.1.

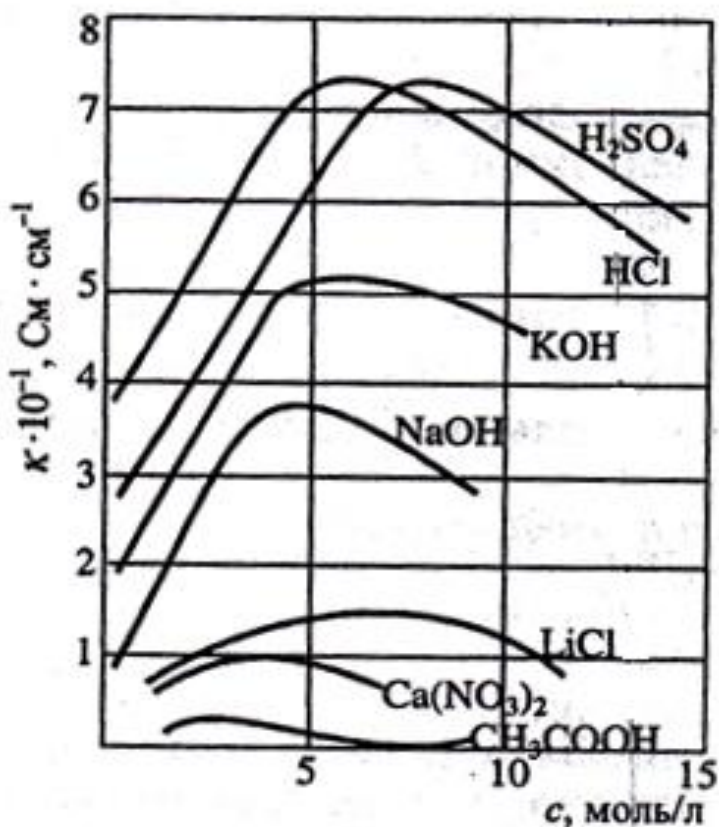


Рис. 4.1. Залежність питомої електричної провідності розчинів електролітів від концентрації

У сильних електролітів зі збільшенням концентрації розчину κ зростає, досягає максимуму і потім зменшується. Розчини двох різних концен-

трацій можуть мати однакову провідність. Отже, величина κ не може бути однозначною характеристикою розчину. Хід кривої можна пояснити таким чином.

У розбавленому розчині електроліти повністю дисоційовані, електростатичні сили взаємодії невеликі і не впливають на швидкість руху іонів. В результаті електрична провідність збільшується майже прямо пропорційно числу іонів, що однозначно визначається концентрацією розчину. У концентрованих розчинах зменшується швидкість руху іонів внаслідок міжйонної взаємодії, цей фактор перебиває вплив збільшення концентрації іонів, і електрична провідність падає.

У слабких електролітів в розведених розчинах електрична провідність збільшується зі збільшенням концентрації. В концентрованих розчинах, за рахунок зменшення ступеня дисоціації, зростання κ сповільнюється, при малих значеннях ступеня дисоціації α питома електрична провідність може залишатися незмінною або зменшуватися. Залежність питомої електричної провідності від перерахованих вище факторів виражається рівнянням:

$$\kappa = (u_+ + u_-)Fc\alpha, \quad (4.4)$$

де u_+ і u_- – рухливості катіона і аніона (швидкості при одиничному градієнті потенціалу [$\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$]); c – молярна концентрація; α – ступінь дисоціації; F – число Фарадея.

Однозначною характеристикою електричних властивостей розчинів є молярна електрична провідність.

Молярна електрична провідність – це провідність об'єму розчину V , що містить 1 моль речовини і знаходиться між електродами, розташованими на відстані 1 м. Молярна електрична провідність дорівнює провідності 1 м^3 розчину (κ), помноженої на V , (розведення):

$$\lambda = \kappa \cdot V. \quad (4.5)$$

Розведення – це величина, зворотна молярної концентрації:

$$V = \frac{1}{c}. \quad (4.6)$$

Тому:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}. \quad (4.7)$$

$$[\lambda] = \frac{Cm \cdot m^{-1} \cdot m^3}{\text{моль}} = \frac{Cm \cdot m^2}{\text{моль}}.$$

Підставляючи в (4.5) значення κ з (4.4), отримуємо: .

$$\lambda = (u_+ + u_-)F\alpha. \quad (4.8)$$

Молярна електрична провідність відноситься до одної і тієї ж кількості молекул розчиненої речовини і при зміні концентрації розчину змінюється тільки у зв'язку зі зміною ступеня дисоціації у слабких електролітів і зміною швидкості руху іонів у сильних електролітів.

Молярна електрична провідність *сильного електроліту* збільшується з розведенням і при деякому розведенні досягає граничного значення, яке називається молярною електричною провідністю при нескінченному розведенні λ^∞ . Зміна λ з розведенням обумовлена зростанням швидкості руху іонів внаслідок зменшення міжйонної взаємодії. В нескінченно розбавленому розчині ця взаємодія відсутня, а λ досягає максимального значення, яке можна визначити графічно.

Для *слабкого електроліту* молярна електрична провідність повільно зростає з розведенням, але межі практично встановити неможливо, повна дисоціація слабкого електроліту настає при дуже великих розведеннях, недоступних для експериментального дослідження. Величина λ^∞ для слабких електролітів визначається розрахунковим шляхом. Рівняння (4.8) для нескінченного розведення, коли, $\alpha = 1$, набуває вигляду:

$$\lambda^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F = u_+^\infty F + u_-^\infty F = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (4.9)$$

Добуток рухливості іона на число Фарадея називається *іонною електричною провідністю*.

Виходячи з рівняння, молярна електрична провідність електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі іонних електрич-

них провідностей при нескінченному розведенні. Це положення називається законом Кольрауша, або законом адитивності електричної провідності при нескінченному розведенні (законом незалежності руху іонів). За допомогою закону Кольрауша можна розрахувати λ^∞ слабких електролітів, визначивши експериментально λ^∞ для сильних електролітів.

Наприклад, щоб розрахувати граничну молярну провідність оцтової кислоти, необхідно експериментально визначити граничні молярні провідності електролітів: HCl , $NaCl$ і CH_3COONa .

$$\lambda_{HCl}^\infty = \lambda_{H^+}^\infty + \lambda_{Cl^-}^\infty \quad (4.10)$$

$$\lambda_{CH_3COONa}^\infty = \lambda_{CH_3COO^-}^\infty + \lambda_{Na^+}^\infty \quad (4.11)$$

$$\lambda_{NaCl}^\infty = \lambda_{Na^+}^\infty + \lambda_{Cl^-}^\infty \quad (4.12)$$

Складаючи рівняння (4.10) і (4.11) віднімаючи (4.12), отримуємо:

$$\lambda_{HCl}^\infty + \lambda_{CH_3COONa}^\infty - \lambda_{NaCl}^\infty = \lambda_{H^+}^\infty + \lambda_{CH_3COO^-}^\infty = \lambda_{CH_3COOH}^\infty.$$

Дебай, Гюккель і Онзагер показали, що зменшення молярної електричної провідності сильних електролітів зі збільшенням концентрації пояснюється існуванням іонної атмосфери. Завдяки іонній атмосфері виникають два ефекти електростатичного гальмування іонів: релаксаційний і електрофоретичний.

Релаксаційний ефект. При русі в електричному полі іон залишає свою іонну атмосферу, вона руйнується, і на шляху руху іона виникає нова атмосфера. Однак ці процеси протікають не миттєво, а з деякою великою, але кінцевою швидкістю. Позаду іона атмосфера не встигає повністю зруйнуватися, а попереду – повністю сформуватися. Симетричність іонної атмосфери порушується, причому щільність її позаду іона більше, ніж попереду. Іон гальмується, і цей ефект гальмування називається релаксаційним.

Електрофоретичний ефект. В електричному полі іон і його атмосфера переміщуються в протилежних напрямках, іони гідратовані.

Центральний іон рухається в зустрічному потоці рідини, у зв'язку з чим швидкість його руху зменшується.

Для сильних електролітів виконується емпіричне рівняння Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - v\sqrt{c}. \quad (4.13)$$

Для сильних електролітів гранична молярна електрична провідність може бути знайдена екстраполяцією залежності $\lambda - f(\sqrt{c})$ до нульового значення.

Теорія Дебая-Гюккеля-Онзагера була підтверджена експериментально.

4.2. Швидкості руху іонів і числа переносу

Рухливості іонів у водних гранично розведених розчинах мають значення від $4 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, іони гідроксонію ($u = 36,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), іони гідроксилу ($u = 20,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Аномальні швидкості іонів H_3O^+ і OH^- пояснюються естафетним механізмом провідності. За відсутності поля переходи протона від однієї молекули води до іншої рівновірогідні для будь-якого напрямку. В електричному полі протони перескакують в напрямку поля. Швидкість перескоку значно більше швидкості поступального руху.

Швидкості руху катіона і аніона в кожному розчині в загальному випадку неоднакові, у зв'язку з цим неоднакові і кількості електрики, що переноситься ними. Відношення кількості електрики, перенесеного іонами даного виду, до загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт, називається числом переносу іона:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}. \quad (4.14)$$

Кількість електрики Q_i , що перенесене іонами i -го виду через даний перетин розчину електроліту, визначається рівнянням:

$$Q_i = z_i F c_i u_i S \tau, \quad (4.15)$$

де z_i – валентність; c_i – концентрація, моль/м³; u_i – рухливість; S – площа перетину, м²; τ – час, с.

Для розчину електроліту можна записати:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}. \quad (4.16)$$

Підставляючи (4.15) в (4.16) і враховуючи умови електронейтральності, отримаємо:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (4.17)$$

Очевидно, :

$$t_+ + t_- = 1. \quad (4.18)$$

Різниця в кількостях електрики, що переноситься катіонами і аніонами, не тягне за собою порушення електронейтральності розчину, а тільки змінює концентрацію електроліту у катода і анода.

З рівняння (4.17) випливає, що відношення чисел переносу катіона і аніона дорівнює відношенню їх рухливостей, а отже, їх електричних провідностей:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-} \quad (4.19)$$

Іонні електричні провідності при нескінченному розведенні можуть бути знайдені за експериментальними значеннями граничних молярних провідностей електролітів і експериментальним значенням чисел переносу іонів:

$$\lambda_+^\infty = \lambda^\infty \cdot t_+ \quad ; \quad \lambda_-^\infty = \lambda^\infty \cdot t_- \quad (4.20)$$

Вимірювання електричної провідності розчинів використовують для визначення фізико-хімічних характеристик електролітів: ступеня дисоціації, константи дисоціації, добутку розчинності, константи рівноваги хімічної реакції в розчині. Це реалізується у методі кондуктометрії.

Визначення ступеня і константи дисоціації. Ступінь дисоціації розраховують за рівнянням:

$$\frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} = \alpha \quad (4.21)$$

Підставивши значення α в законі розведення Освальда, отримуємо:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^{\infty} (\lambda^{\infty} - \lambda)}. \quad (4.22)$$

Вимірявши опір розчину або питому електричну провідність, розраховують молярну електричну провідність за рівнянням (4.7). Значення λ^{∞} розраховують за законом Кольрауша (4.9), використовуючи табличні значення граничних електричних провідностей іонів. Якщо довідкові дані щодо граничних провідностей відсутні, константу дисоціації можна визначити за методом Крауса і Брея за рівнянням:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^{\infty}} + \frac{\lambda c}{(\lambda^{\infty})^2 K}. \quad (4.23)$$

Це рівняння прямої. Побудувавши графік визначають відрізок, що відсікається прямою на осі ординат, і константу дисоціації кислоти $\left(\text{tg} \alpha = \frac{1}{(\lambda^{\infty})^2 K} \right)$. Лінійна залежність $1/\lambda$ від λc виконується для електролітів з $K < 10^{-5}$.

Визначення розчинності. Метод заснований на тому, що насичений розчин малорозчинного електроліту можна вважати нескінченно розбавленим, отже, молярну електричну провідність такого розчину можна визначити за законом Кольрауша, використавши табличні да-

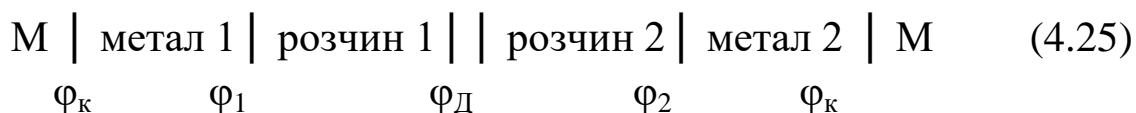
ні. Питому електричну провідність насиченого розчину визначають експериментально і потім розраховують концентрацію (розчинність) за рівнянням:

$$c = \frac{K - K_{H_2O}}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}. \quad (4.24)$$

Кондуктометричне титрування. Точку еквівалентності при титруванні знаходять по зміні електричної провідності розчину. Зміна провідності пов'язана з тим, що в процесі титрування одні іони замінюються іншими, що мають іншу рухливість. Кондуктометричне титрування має ряд переваг у порівнянні зі звичайним з використанням кольорових індикаторів: об'єктивність і точність визначення, можливість аналізу каламутних і забарвлених розчинів, можливість кількісного визначення дуже слабких основ і кислот, можливість аналізу багатокомпонентних систем. Метод використовують для аналізу лікарських речовин кислотного характеру – фенобарбіталу, сульфадимезину, сульфадиметоксину, тимолу; слабких основ – кофеїну, амідопіріну; солей слабких кислот – саліцилату і бензоату натрію; солей слабких основ – дибазолу, папаверину гідрохлориду та ін.

4.3. Електродні потенціали

Електрохімічна схема, в якій за рахунок хімічних реакцій відбувається електрична робота, називається гальванічним елементом. Загальну схему гальванічного елемента можна представити у вигляді:



M – металічний дрот, в схемі елемента не вказують. Межі розподілу фаз в схемі позначаються вертикальними лініями. Коли на обох кінцях елемента знаходиться один провідник, елемент назива-

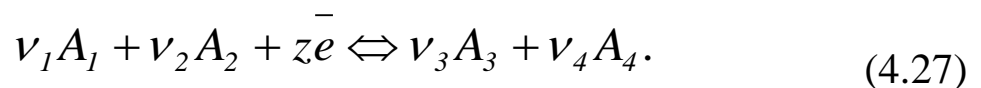
ють правильно розімкнутим. Різниця потенціалів на кінцях правильно розімкнутого елемента є його електрорушійна сила ЕРС. ЕРС гальванічного елемента дорівнює сумі стрибків потенціалів на межі поділу фаз:

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_D + \varphi_K, \quad (4.26)$$

де φ_1 та φ_2 – електродні потенціали; φ_D – дифузійний потенціал; φ_K – контактний потенціал.

Абсолютне значення електродного потенціалу неможливо визначити експериментально, тому використовують відносні величини – ЕРС кола, що складений з даного електрода та стандартного, потенціал якого умовно дорівнює нулю.

Розглянемо випадок, коли на електроді оборотно та ізотермічно відбувається реакція:



Величина електродного потенціалу дорівнює:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K - RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}, \quad (4.28)$$

де K – константа рівноваги реакції; a_1, a_2, a_3, a_4 – початкові нерівноважні активності; z – заряд, що переноситься; F – число Фарадея.

У випадку, коли активності дорівнюють 1:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K = \varphi^0, \quad (4.29)$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал, а саме, потенціал електроду в умовах рівності одиниці активності компонентів електродної реакції.

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}. \quad (4.30)$$

З використанням десятичного логарифму:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}} \quad (4.31)$$

Або:
$$\varphi = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}} ; \quad \text{де: } \theta = \frac{2.303RT}{F} .$$

При T=298 K рівняння має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}} \quad (4.32)$$

4.4. Класифікація електродів

Розрізняють електроди першого роду, другого роду, окислювально-відновні, йонселективні.

Електроди першого роду являють собою метал або неметал, занурений в розчин, що містить його іони: $M^{z+} | M$.

Рівняння електродної реакції: $M^{z+} + ze \leftrightarrow M$. Реакцію, що відбувається на електроді, записують зліва направо як реакцію відновлення. Для електроду першого роду:

$$\varphi_{M/M^{z+}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} \quad (4.33)$$

Враховуючи, що $a_M = const$, її умовно приймають рівної одиниці.

$$\varphi_{M/M^{z+}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (4.34)$$

Для розбавлених розчинів можна використати концентрацію. Отримане рівняння має назву рівняння Нернста:

$$\varphi_{M/M^{z+}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg c_{M^{z+}}. \quad (4.35)$$

До металічних електродів першого роду можна віднести мідний або цинковий електроди в розчинах їх солей: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ або $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$. Такі електроди називають оборотними до катіону. Неметалічні – оборотні до аніону. До електродів першого роду відносять також газові електроди. Це інертний метал, типу платини, насичений газом та занурений в розчин, що містить іони газоподібної речовини. Наприклад, водневий електрод $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$. Пластинка з платини покрита високодисперсною платиною, що називається платиновою чорною.

Електродна реакція: $2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$

$$\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = \varphi^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}, \quad (4.36)$$

де P_{H_2} – парціальний тиск водню. Коли $P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа:

$$\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = \varphi^0 + \theta \lg a_{\text{H}^+}. \quad (4.37)$$

В умовах $a_{\text{H}^+} = 1$, $P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, водневий електрод називають стандартним, потенціал його дорівнює нулю. Тому для визначення потенціалу будь-якого електроду вимірюють ЕРС гальванічного елемента, що складається зі стандартного водневого електроду та будь-якого електроду. На практиці частіше використовують скляний електрод, що також оборотний до іонів водню.

Електроди другого роду. Складаються з металу, вкритого шаром важкорозчинної солі та зануреного в розчин, що містить аніони цієї солі: $\text{A}^- | \text{MA}, \text{M}$.

Електродна реакція $\text{MA} + ze \leftrightarrow \text{M} + \text{A}^{z-}$

$$\varphi_{M,MA/A^{z-}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_M \cdot a_{A^{z-}}}{a_{MA}}. \quad (4.38)$$

Оскільки a_M та a_{MA} - const, отримаємо:

$$\varphi_{M,MA/A^{z-}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (4.39)$$

Електроди другого роду використовують як електроди порівняння, найчастіше, це хлорсрібний та каломельний.

Хлорсрібний електрод, схема: $Cl^- | AgCl, Ag$. Уявляє собою срібний дріт, вкритий шаром хлориду срібла, занурений в розчин хлориду калію, в скло впаяна азбестова нить для контакту.

Електродна реакція: $AgCl + e \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$. При 298 К:

$$\varphi_{Ag,AgCl/Cl^-} = 0.2224 - 0.059 \lg a_{Cl^-} \quad (4.40)$$

Каломельний електрод, схема: $Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$. В розчині хлориду калію знаходиться паста з ртуті та каломелі, для контакту також використовується азбестова нить.

Електродна реакція: $Hg_2Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Hg + Cl^-$

$$\varphi_{Hg,Hg_2Cl_2/Cl^-} = \varphi^0 - \theta \lg a_{Cl^-}. \quad (4.41)$$

Окислювально-відновні (редокс) електроди. Це електроди, складені з інертного металу (зазвичай платини), зануреного в розчин, де присутні іони речовини, що має різний ступінь окислення. В цьому випадку реакції окислення – відновлення йдуть без утворення нової фази. Схема: $Ox, Red | Pt$.

Електродна реакція: $Ox + ze \leftrightarrow Red$

$$\varphi_{Red|Ox} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}. \quad (4.42)$$

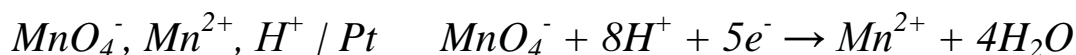
Поділяють на два класи:

а) Не залежні від рН розчину. До них відносяться деякі неорганічні окислювально – відновні системи:



$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (4.43)$$

б) Залежні від рН розчину. До цієї групи відноситься частина неорганічних і всі органічні системи. В електродній реакції приймають участь іони водню та молекули води.



Хінгідронний електрод: $C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^{+} | Pt$. Використовують для вимірювання рН.

Електродна реакція: $C_6H_4O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$.

$$\varphi_{C_6H_4(OH)_2 | C_6H_4O_2} = \varphi^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{a_{C_6H_4(OH)_2}}{a_{C_6H_4O_2} \cdot a_{H^{+}}^2} \quad (4.44)$$

Іонселективні електроди. Електрони не приймають участь в електродній реакції. Потенціал електроду визначається процесами розподілу іонів між мембраною та розчином. З їх допомогою визначають іон в присутності інших іонів. Найбільш популярний – скляний електрод.

Схема: $H^{+} | \text{скл мембрана} | HCl | AgCl, Ag$. Уявляє собою скляну кульку з електродного скла, наповнену розчином хлороводневої кислоти. В нього занурений хлорсрібний електрод. Для вимірювань рН використовують іономіри.

Використовують також електроди, селективні по відношенню до іонів $K^{+}, Na^{+}, Tl^{+}, NH_4^{+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, CN^{-}, SCN^{-}$.

4.5. Типи гальванічних елементів

Гальванічні елементи або електрохімічні ланцюги зазвичай класифікують:

- 1) За ознаками оборотності розрізняють оборотні та необоротні.
- 2) За джерелом електричної енергії поділяють на хімічні і концентраційні;
- 3) За наявністю або відсутністю в ланцюзі межі двох різних розчинів (дифузійного потенціалу) поділяють на ланцюги з перенесенням або без перенесення, відповідно.

Прикладом оборотного гальванічного елемента є елемент Якобі-Даніеля.

Схема елемента: $(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}^{(+)}$.

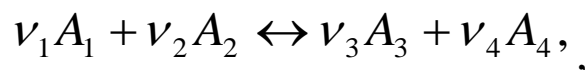
Електродна реакція: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

(-) електрод $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ – окислення

(+) електрод $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$ – відновлення.

Необоротний елемент: $\text{Zn} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$.

ЕРС оборотного елемента розраховують, виходячи з того що його робота дорівнює максимальній корисній роботі або зменшенню енергії Гіббса. Для реакції, що протикає в гальванічному елементі:



$$W_{\text{эл}} = zFE = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}. \quad (4.45)$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}. \quad (4.46)$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K = E^0, \quad (4.47)$$

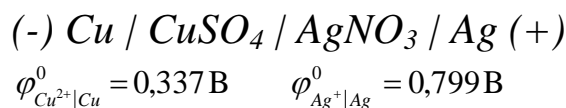
E^0 – стандартна ЕРС, тобто активності реагентів дорівнюють одиниці. З урахуванням (4.47) отримуємо:

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.48)$$

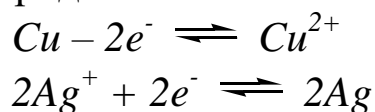
Величина ЕРС гальванічного елемента визначається також як різниця електродних потенціалів. Гальванічний елемент записують таким чином, щоб на лівому електроді протікав процес окислення, на правому – відновлення. ЕРС розраховують як різницю потенціалів правого (позитивного) та лівого (негативного) електродів.

У хімічних ланцюгах джерелом електричної енергії є хімічна реакція, що протікає в електрохімічній системі. Хімічні ланцюги можуть бути з перенесенням (є межа двох розчинів або сполучення через сольовий місток) і без перенесення, де такої межі немає. Хімічні ланцюги побудовані з різних по хімічній природі електродів. Знаки електродів в даному ланцюзі визначаються по величині φ^0 (з довідника).

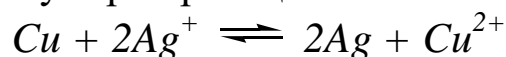
Прикладом хімічного ланцюга з перенесенням є наступний ланцюг:



У даному ланцюзі срібний електрод є позитивнішим, і йому приписується знак «+», а мідному електроду «-». Реакції, що йдуть на електродах:

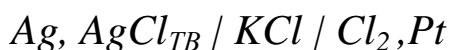


Сумарна реакція:



$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \left(\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \right) - \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) \quad (4.49)$$

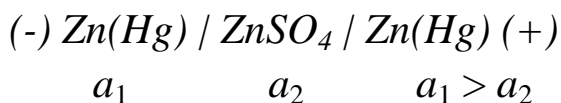
Приклади ланцюгів без перенесення:



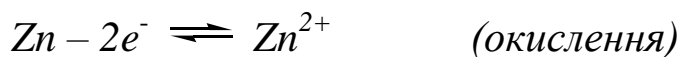
У концентраційних ланцюгах джерелом енергії є величина ΔG , обумовлена різними активностями одних і тих же хімічних компонентів. У концентраційних ланцюгах обидва електроди ідентичні як по фізичній, так і по хімічній природі учасників окиснювально-відновлювальних процесів. Вони відрізняються тільки концентраціями компонентів. Знаки електродів визначаються по реакціям на електродах, що приводять до вирівнювання концентрацій (активностей) речовин електродів.

Розрізняють концентраційні ланцюги з перенесенням і без перенесення.

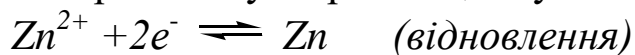
Ланцюги без перенесення будують з двох амальгамових електродів з різною концентрацією амальгами, сплавів або двох газових електродів з різним тиском газів, занурених в один і той же розчин. У цих ланцюгах на електроді з більшою концентрацією амальгами, сплаву або з великим тиском газу відбувається іонізація атомів металу або газу, активність металу або газу зменшується. На електроді з меншою концентрацією відбуватиметься утворення вільних атомів металу або молекул газу, їх активність зростає. Таким чином, в результаті роботи концентраційного ланцюга відбувається вирівнювання активностей компонентів на обох електродах. Як і в хімічних ланцюгах, електрод, на якому йде відновлення (приєднання електронів), буде позитивним, де окислення – негативним. Як приклад розглянемо амальгамовий ланцюг:



В процесі вирівнювання концентрацій на лівому електроді відбуватиметься розчинення цинку по реакції:



На правому – утворення цинку:



Значення ЕРС ланцюгу:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Концентраційні ланцюги з перенесенням – це електрохімічні ланцюги з різною концентрацією розчинів, в які занурені електроди.

Наприклад:



$$a_1 < a_2$$

В ході роботи цього елемента активності HCl повинні вирівнюватися, тобто a_1 – зростати, a_2 – убавати за рахунок реакцій:



Отже, правий електрод буде позитивним, а лівий – негативним.

$$\varphi_+ = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2, \quad \varphi_- = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_1,$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

(4.50)

Питання до розділу 4

1. Питома та молярна електричні провідності, їх залежність від концентрації та температури.
2. Абсолютна швидкість руху іонів та їх рухомість. Закон незалежного руху іонів H^+ та OH^- .
3. Яке практичне застосування методів визначення електричної провідності? (знаходження ступеня та константи дисоціації, коефіцієнта електричної провідності, розчинності важкорозчинних електролітів).
4. Опишіть метод кондуктометричного титрування сильних та слабких кислот. Чим вони відрізняються?
5. Що таке гальванічний елемент? Наведіть приклади.
6. Що таке електрорушійна сила?
7. Рівноважний та стандартний електродні потенціали. Рівняння Нернста.
8. Надайте кратку класифікацію електродів.
9. Надайте класифікацію гальванічних елементів.
10. Методи вимірювання рН (водневий, хінгідронний, та скляний електроди).

Підготовка до тестування за темою «Електрохімія»

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	Який іонний механізм забезпечує розвиток фази деполяризації потенціалу дії?	А. Вхід натрію в клітину В. Вихід натрію з клітини С. Вхід калію в клітину Д. Вихід калію з клітини Е. Вхід кальцію в клітину	Розвиток фази деполяризації потенціалу дії забезпечує вхід іонів натрію, які зменшують мембранний потенціал та підсилюють їх проникнення крізь мембрану. Унаслідок збільшення дифузії до клітини виникає значна деполяризація мембрани.
2	Який параметр вимірюють при кондуктометричному титруванні розчинів електролітів?	А. Електропровідність В. Електрорушійна сила С. В'язкість розчину Д. Кислотність середовища Е. Концентрація розчину	При кондуктометричному титруванні розчинів електролітів точку еквівалентності знаходять за зміною його електричної провідності. Зміна провідності пов'язана з тим, що в процесі титрування одні іони замінюються іншими, які мають іншу рухомість.
3	При кондуктометричному титруванні суміші кислот HCl і CH_3COOH 0,1 М розчином $NaOH$ вимірюють:	А. Електропровідність розчину В. рН середовища С. Різницю потенціалів Д. Кут обертання площини поляризованого світла Е. Показник заломлення	При кондуктометричному титруванні суміші кислот HCl і CH_3COOH 0,1 М розчином $NaOH$ вимірюють зміну електричної провідності. Електрична провідність вихідних розчинів велика, тому що в ньому присутні іони H^+ , які мають аномально високу

			рухливість. При додаванні лугу іони H^+ зв'язуються в молекули H_2O , замість H^+ з'являються менш рухливі катіони металу, електропровідність падає. Мінімальне значення її в точці еквівалентності. Надалі електропровідність зростає в зв'язку з появою надлишкових іонів металу та OH^- .
4	При дослідженні лікарських речовин застосовується потенціометричний метод визначення рН. Який з електродів можна використовувати як індикаторний при вимірюванні рН розчину?	А. Скляний В. Мідний С. Хлоросрібний Д. Каломельний Е. Цинковий	Для вимірювань рН в кислих, нейтральних та слабо лужних розчинах використовують скляні електроди. Схема скляного електроду з водневою функцією має вигляд: $\text{H}^+ \text{HCl} \text{скляна мембрана} \text{AgCl,Ag}$
5	Для яких гальванічних елементів величина ЕРС не залежить від величин стандартних електродних потенціалів?	А. Концентраційні В. Окисно-відновні С. Елементи Даніеля-Якобі Д. Хімічні джерела струму Е. Елементи Вестона	Концентраційний гальванічний елемент складається з двох різних електродів, занурених в розчин з різними активностями однієї і тієї ж речовини. В ньому джерелом електричної енергії служить енергія переносу речовини із розчину з більшою активністю в розчин з меншою активністю. ЕРС такого елемента

			залежить лише від чисел переносу іонів активностей розчинів.
6	До якого типу відноситься електрод, складений за схемою $Au^{3+} Au$	<p>A. Електроди I роду</p> <p>B. Електроди II роду</p> <p>C. Електроди III роду</p> <p>D. Окисно-відновні електроди</p> <p>E. Іон-селективні електроди</p>	Електродом першого роду називають метал $Au^{3+} Au$, або неметал, що занурений в розчин, який містить його іони.
7	Потенціометричний метод визначення рН як найбільш універсальний занесено до Державної Фармакопеї України. За допомогою якої з пар електродів можна визначити рН?	<p>A. Скляний-каломельний</p> <p>B. Водневий-хінгдронний</p> <p>C. Скляний-водневий</p> <p>D. Каломельний-хлорсрібний</p> <p>E. Скляний-хінгдронний</p>	Визначення величин рН потенціометричним методом оснований на вимірюванні ЕРС кіл, складених із електроду, оборотного до іонів водню і електроду порівняння. Індикаторним електродом може бути скляний, як електрод порівняння – найчастіше каломельний.
8	Оберіть пару електродів для потенціометричного визначення рН розчину:	<p>A. Скляний-хлорсрібний</p> <p>B. Каломельний-хлорсрібний</p> <p>C. Хінгдронний-стибієвий</p> <p>D. Сірчаноокислий ртутний-хлорсрібний</p> <p>E. Скляний-стибієвий</p>	Для потенціометричного визначення рН розчину індикаторним електродом в останній час використовують скляний електрод, як електрод порівняння – хлорсрібний
9	Виберіть індикаторний електрод для кількісного визначення оцтової кислоти методом потенціометричного титрування:	<p>A. Скляний</p> <p>B. Хлорсрібний</p> <p>C. Срібний</p> <p>D. Платиновий</p> <p>E. Каломельний</p>	Для кількісного визначення оцтової кислоти методом потенціометричного титрування індикаторним електродом є скляний електрод.

10	До якого типу електродів відноситься хлорсрібний електрод?	A. Другого роду B. Першого роду C. Газові D. Окисно-відновні E. Іон-селективні	Хлорсрібний електрод $\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$ – є електродом другого роду, який складається з металу, що покритий шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, який містить аніони цієї солі.
11	Який метод заснований на функціональній залежності між концентрацією досліджуваного компонента і величиною електродного потенціалу?	A. Потенціометрія B. Кондуктометрія C. Атомно-абсорбційна спектроскопія D. Амперометрія E. Електрофорез	Потенціометричне титрування (один з видів потенціометрії) ґрунтується на різкій зміні потенціалу індикаторного електрода поблизу точки еквівалентності.
12	Скляний електрод широко використовується для вимірювання pH в біологічних середовищах, рідинних лікарських формах тощо. До якого типу відноситься скляний електрод?	A. Іонселективний електрод B. Електрод I роду C. Редокс-електрод D. Електрод II роду E. Газовий електрод	В останні роки широкого розповсюдження набув тип електродів, в електродній реакції яких електрони участі не беруть, а їх потенціали визначаються процесами розподілу іонів між мембраною і розчином. Такі електроди дають змогу селективно визначати іон в присутності інших іонів. Їх називають іон селективними електродами. Першим його представником є скляний електрод.

Розділ 5

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, присвячений вивченню швидкостей та механізмів хімічних перетворень, а також чинників, що на них впливають.

Вивчення кінетики, а саме, дослідження залежності швидкості реакцій від різних факторів, дає можливість інтенсифікувати технологічні процеси фармацевтичних виробництв. Експериментальне вивчення впливу температури та інших параметрів на швидкість розкладання біологічно активних речовин дозволяє науково обґрунтовувати і визначати терміни придатності лікарських препаратів, знаходити чинники, що сприяють їх стійкості, вибирати раціональну технологію виготовлення ліків.

Знання кінетичних закономірностей хімічних процесів дає можливість вивчати реакційну здатність, встановлювати механізми взаємодії, підбирати оптимальні умови синтезу та аналізу біологічно активних речовин. Фармакокінетичні дослідження, пов'язані з вивченням швидкості засвоєння і виведення лікарських препаратів з організму, дозволяють інтерпретувати механізми їх фізіологічної дії.

Формальна кінетика дає математичний опис швидкості реакції без врахування механізму цієї реакції.

Швидкість хімічної реакції – це зміна концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. Якщо початкову концентрацію речовини позначити c_0 , а через час t позначити c , то середня швидкість реакції дорівнює:

$$v_{cp} = \frac{c_0 - c}{t}. \quad (5.1)$$

Істинна швидкість реакції – нескінченно мала зміна концентрації вихідних речовин, що відбувається за нескінченно малий проміжок часу:

$$v = -\frac{dc}{dt}, \quad (5.2)$$

Знак «-» ставлять тому, що концентрація вихідних речовин зменшується, а швидкість реакції може бути тільки позитивною величиною.

Швидкість реакції визначають експериментально хімічними або фізико-хімічними методами. Хімічні методи полягають в тому, що з реакційної посудини через певні проміжки часу відбирають проби і визначають зміст речовини в них титриметричними методами. До фізико-хімічних методів належать кондуктометрія, спектроскопія, рефрактометрія та ін. При використанні фізико-хімічних методів не треба відбирати проби, можна вести аналіз безперервно, вимірюючи через певні проміжки часу відповідну властивість реагуючої системи за допомогою будь-якого приладу.

Відповідно до основного постулату хімічної кінетики – швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених до певних ступенів.

Наприклад, для реакції :



швидкість реакції дорівнює:

$$v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot c_D^{n_3} \dots$$

Коефіцієнт пропорційності k називається константою швидкості реакції. Фізичний сенс константи швидкості можна встановити, якщо прийняти, що $c_A = c_B = c_D = 1$. Тоді $v = k$, тобто константа швидкості дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. Константа швидкості залежить від природи реагентів, температури, наявності каталізатора, але не залежить від концентрації.

Показники ступенів n_1, n_2, n_3 називають порядком реакції по речовинам А, В, D, а їх сумарне значення $n = n_1 + n_2 + n_3$ – загальним порядком реакції. У багатьох випадках порядок не збігається зі стехіометричними коефіцієнтами в рівнянні реакції. Це пояснюється тим, що більшість реакцій проходить в декілька стадій, які мають різні швидкості, тому стехіометричне рівняння – це сумарний результат всіх елементарних стадій, а загальна швидкість реакції визначається найбільш повільною (лімітуючою) стадією.

Для елементарних реакцій вводять поняття молекулярності – числа молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Існують одно-, двох- та тримолекулярні реакції. Участь в елементарному акті більше трьох молекул мало ймовірна. На відміну від молекулярності, порядок реакції може бути нульовим, цілочисельним або дробовим. Тільки для елементарних реакцій чисельні значення молекулярності і кінетичного порядку збігаються, та є рівними стехіометричним коефіцієнтам.

5.1. Кінетика простих реакцій

У більшості випадків прості реакції – це стадії складних хімічних процесів. Розглянемо реакції, для яких молекулярність і порядок збігаються і дорівнюють одиниці, двом та трьом.

Реакції першого і другого порядку:

Швидкість реакції першого порядку:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc. \quad (5.3)$$

Розділяємо змінні:

$$\frac{dc}{c} = -kdt. \quad (5.4)$$

Інтегруємо (5.4), в умовах від c_0 до c та від 0 до t :

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt; \ln \frac{c}{c_0} = -kt. \quad (5.5)$$

Звідси отримуємо рівняння залежності поточної концентрації від часу:

$$\ln c = -kt + \ln c_0. \quad (5.6)$$

Це рівняння прямої лінії в координатах $\ln c - t$, значення k чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, взятої з протилежним

знаком: $k = -\operatorname{tg} \alpha$ (рис. 5.1а). Пряма відсікає на осі ординат відрізок, рівний $\ln c_0$. З рівняння (5.6):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (5.7)$$

Розмірність константи швидкості реакції першого порядку $[k]=[t^{-1}]$ (сек⁻¹, хв⁻¹). При зменшенні початкової концентрації реагенту вдвічі, тобто до значення $c = \frac{c_0}{2}$, з рівняння (5.5) отримуємо величину $t_{1/2}$ – період напівперетворення або напівроспаду:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}. \quad (5.8)$$

Отже, період напівперетворення не залежить від початкової концентрації реагенту. Це відмінна ознака реакцій першого порядку.

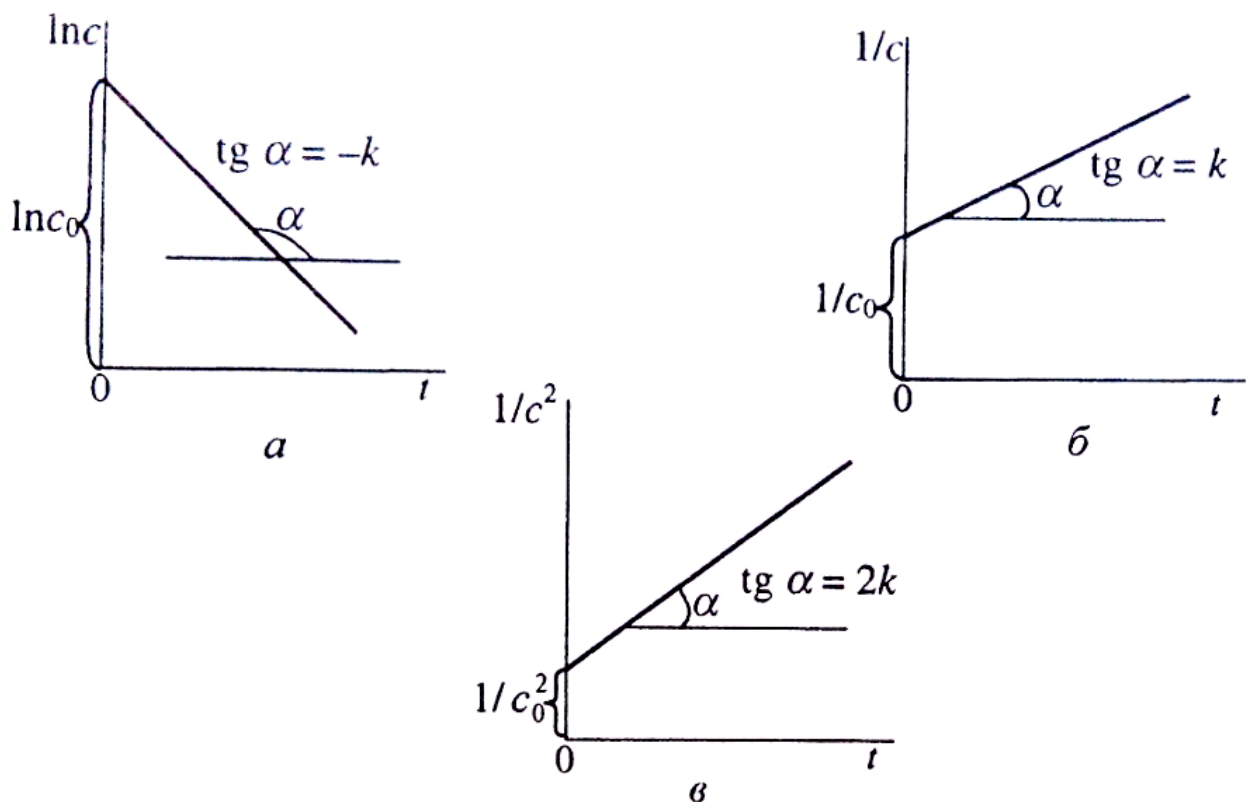


Рис. 5.1. Графічні залежності $\ln c$ (а), $1/c$ (б), $1/c^2$ (в) від часу протікання реакцій першого, другого та третього порядків відповідно

Для реакцій другого порядку: $v = -\frac{dc}{dt} = kc_1 \cdot c_2$. Якщо $c_1 = c_2$, то:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (5.9)$$

Інтегруємо:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt; \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt. \quad (5.10)$$

Звідси знаходимо:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (5.11)$$

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \quad (5.12)$$

Отримуємо рівняння прямої лінії в координатах $1/c - t$ (рис 5.16). Константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої.

Період напівперетворення розраховується з (5.10) при $c = \frac{c_0}{2}$:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_0} \quad (5.13)$$

Таким чином, період напівперетворення обернено пропорційний початковій концентрації – це ознака реакцій другого порядку. Розмірність константи швидкості для реакції другого порядку $[k] = [c^{-1} \cdot t^{-1}]$ (л·моль⁻¹·с⁻¹).

Реакції третього порядку: $v = -\frac{dc}{dt} = kc_1 \cdot c_2 \cdot c_3$. За умов $c_1 = c_2 = c_3$:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (5.14)$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \int_0^t dt; \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt; \quad (5.15)$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right); \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}. \quad (5.17)$$

Графік лінійної залежності $\frac{1}{c^2} - t$ представлений на рис.5.1в. Константа швидкості дорівнює $\frac{\operatorname{tg} \alpha}{2}$. Період напівперетворення розраховують за формулою:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}, \quad (5.18)$$

Тобто він обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Розмірність константи швидкості реакції третього порядку $[k] = [c^{-2} \cdot t^{-1}]$ ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

5.2. Методи визначення кінетичного порядку реакції

Порядок реакції – це важлива кінетична характеристика. Для визначення загального порядку реакції необхідно спочатку встановити порядок реакції за кожним реагентом. Сума порядків реакції за кожним реагентом дає загальний порядок. Для визначення порядку реакції за даним реагентом використовується метод надлишку реагентів. Необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалася концентрація тільки даного реагенту. Для цього інші концентрації повинні бути настільки великі, щоб зміною їх у часі можна було знехтувати. Отже, значення цих концентрацій можна ввести в константу швидкості, тоді кінетичне рівняння реакції матиме вигляд:

$$v = kc^n, \quad (5.19)$$

де n – порядок реакції за даним реагентом. Розрізняють інтегральні і диференціальні методи визначення порядку реакції.

Інтегральні методи

Метод підбору кінетичного рівняння або метод підстановки. Експериментальні значення поточної концентрації і часу підставляють послідовно в рівняння для констант швидкостей реакцій різних порядків. Рівняння, за яким отримують постійні або близькі значення константи швидкості, описує кінетику даного процесу.

Графічний метод – представлення експериментальних значень c і t в координатах лінійних рівнянь. Для реакції першого порядку графік буде лінійним в координатах $\ln c = f(t)$, другого порядку в координатах $1/c = f(t)$, третього порядку в координатах $1/c^2 = f(t)$ (рис 5.1).

Метод визначення періоду напівперетворення. Вивчають залежність періоду напівперетворення від початкової концентрації реагуючих речовин. Для реакцій першого порядку $t_{1/2}$ не залежить від c_0 , для реакцій другого порядку, він обернено пропорційний c_0 .

Диференціальні методи

У методі Вант-Гоффа використовують логарифмічний вигляд рівняння (5.19):

$$\ln v = \ln k + n \ln c. \quad (5.20)$$

Отримуємо прямолінійну залежність в координатах $\ln v - \ln c$, тангенс кута нахилу прямої дає значення порядку реакції n . Отже, визначивши швидкості реакцій при різних концентраціях реагуючої речовини, можна знайти порядок реакції.

Для визначення швидкості реакції будують кінетичну криву в координатах $c - t$ (рис. 5.2). Швидкість реакції згідно з рівнянням (5.1) дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої в даній точці, що відповідає певній концентрації.

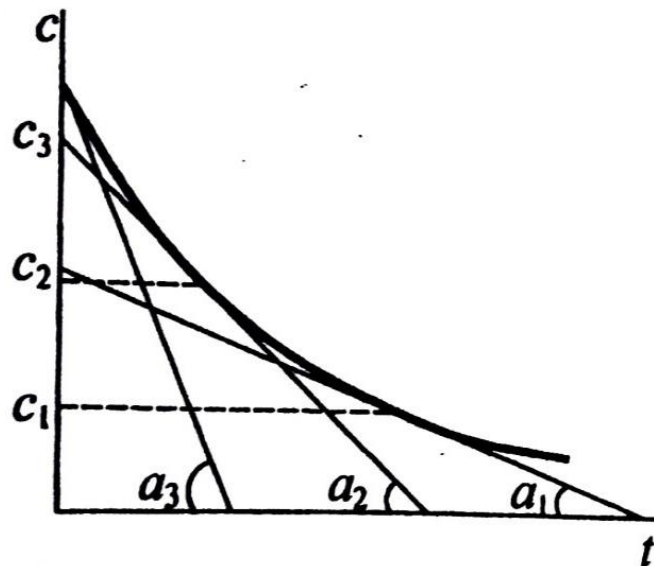
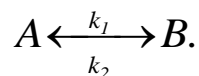


Рис. 5.2. Визначення швидкості реакції графічним методом

5.3. Кінетика складних реакцій

У більшості випадків хімічні реакції – це багатостадійні процеси. Теорія кінетики складних реакцій базується на принципі незалежності протікання окремих стадій, тобто кожна стадія має таку ж швидкість, з якою б вона протікала за відсутності інших стадій. Складні реакції, згідно з уявленнями хімічної кінетики, поділяють на оборотні, паралельні, послідовні, спряжені, ланцюгові, фотохімічні.

Оборотною називається реакція, що протікає одночасно в двох протилежних напрямках. Найпростіший тип реакції:



Швидкість оборотної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої і зворотної реакцій, кожна з яких є реакцією першого порядку:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_{0,A} - c_B) - k_2c_B, \quad (5.21)$$

де $\frac{dc_B}{dt}$ – швидкість реакції, виражена через зміну концентрації речовини В, $c_{0,A}$ – початкова концентрація речовини А, $(c_{0,A} - c_B)$ і c_B – поточні концентрації А і В.

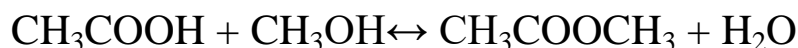
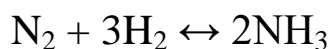
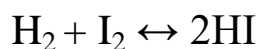
У стані рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій рівні:

$$k_1(c_{0,A} - c'_B) = k_2 c'_B, \quad (5.22)$$

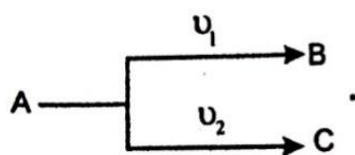
де $(c_{0,A} - c'_B); c'_B$ – рівноважні концентрації речовин А і В.

Вирішивши систему рівнянь (5.21) і (5.22), можна визначити константи швидкості прямої і зворотної реакцій. Для цього треба експериментально знайти: швидкість реакції за зміни концентрації речовини В $\left(\frac{dc_B}{dt}\right)$, поточну і рівноважну концентрації цієї речовини (c_B та c'_B).

Майже всі реакції тією чи іншою мірою оборотні, але практично оборотними називають реакції, в яких рівновага встановлюється при помітних кількостях вихідних речовин. Типові приклади оборотних реакцій:



Паралельними називаються реакції, в яких вихідна речовина одночасно реагує в двох або декількох напрямках:



Якщо швидкість першої реакції v_1 , а другої – v_2 , то:

$$v_1 = k_1 c \text{ и } v_2 = k_2 c,$$

де c для обох реакцій однакова, оскільки реагує одна речовина А. Сумарна швидкість процесу v визначається кількістю речовини А, що прореагувала, отже, дорівнює сумі швидкостей обох реакцій:

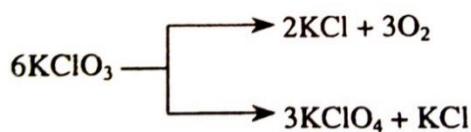
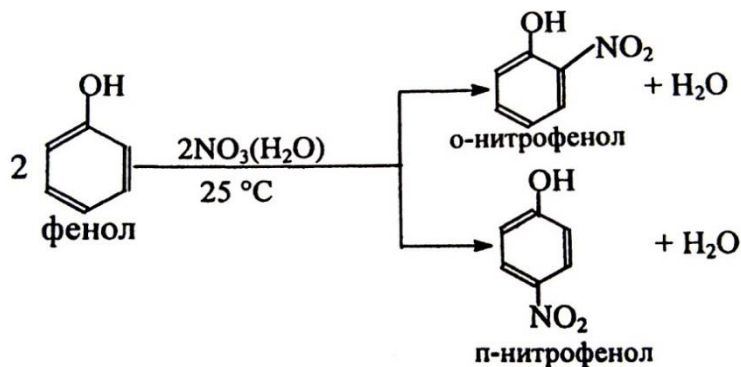
$$v = k_1 c + k_2 c \quad \text{або} \quad v = (k_1 + k_2) c. \quad (5.23)$$

Це рівняння є тотожним кінетичному рівнянню реакції першого порядку, тому після інтегрування отримуємо формулу, аналогічну формулі для константи швидкості реакції першого порядку (тільки замість k буде $k_1 + k_2$):

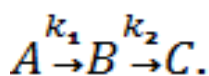
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (5.24)$$

Суму $(k_1 + k_2)$ можна визначити, як і константу швидкості реакції першого порядку: вона дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln c - t$. Відношення k_1/k_2 дорівнює відношенню концентрацій продуктів c_B/c_C . Знаючи суму $(k_1 + k_2)$ і відношення k_1/k_2 , знаходять кожну константу.

Прикладами паралельних реакцій є нітрування фенолу з утворенням орто- і паранітрофенола або розкладання хлорату калію при нагріванні:



Реакцію називають послідовною, якщо продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії:

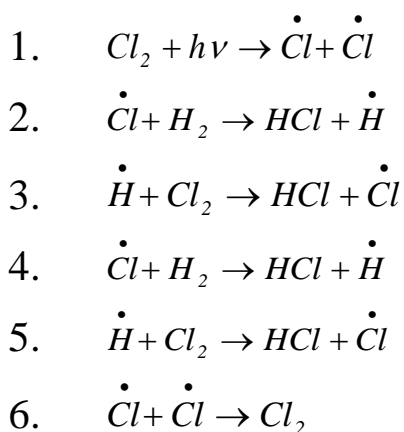


Це найпростіша послідовна реакція. У загальному випадку кількість стадій в послідовних реакціях більше, а кожна стадія може бути не

мономолекулярною, а більш складною. Послідовні реакції дуже поширені. До них відносяться реакції гідролізу складних етерів дікарбонових кислот або складних етерів гліколів. Розрахунок кінетики послідовних реакцій складний. Якщо одна зі стадій має значно меншу швидкість, ніж інші, то загальна швидкість реакції визначається саме цією стадією. Якщо великої різниці в швидкостях немає, то розрахунок константи швидкості досить складний, а порядок реакції виходить дробовим.

Ланцюговими називають реакції, в яких багаторазово повторюється цикл елементарних актів за участю активних частинок: атомів, радикалів та ін.

Зразком може бути ланцюгова реакція отримання хлороводню з водню і хлору. Молекула хлору під дією кванта енергії перетворюється в два радикали – активні частинки, які мають неспарені електрони. Радикал хлору взаємодіє з молекулою водню, утворюючи молекулу хлороводню і радикал водню. Останній, у свою чергу, взаємодіє з молекулою хлору, при цьому знову утворюється радикал хлору. Реакція триває до обриву ланцюга, тобто до моменту з'єднання двох радикалів.

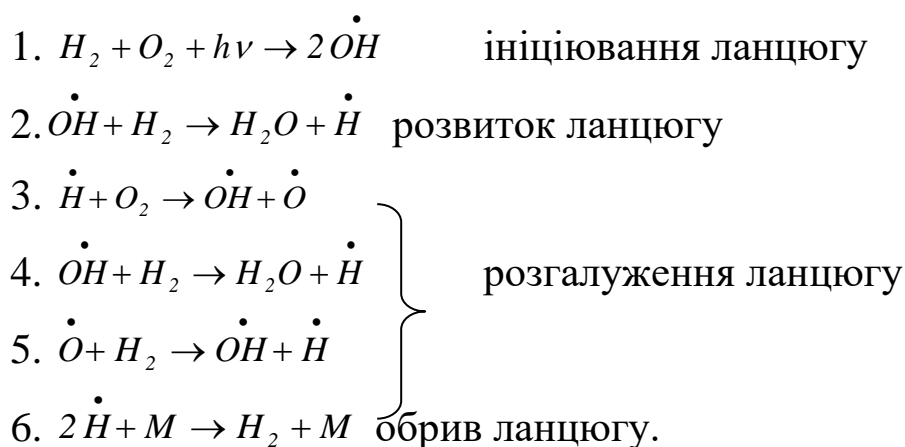


Ланцюгова реакція завжди включає три стадії: зародження, розвиток і обрив ланцюга. У наведеному прикладі перша реакція – це зародження ланцюга, друга-п'ята реакції – розвиток ланцюга, остання, шоста реакція – це обрив ланцюга.

Ланцюги зароджуються різними шляхами. Іноді молекули дисоціюють під дією теплоти, в іншому випадку радикали зароджуються на стінках реактора. Утворення активних центрів може йти внаслідок впливу на систему зовні, тоді зародження називають ініційованим.

Ініціювання під дією світла називається фотохімічним. Вільні радикали можна отримати, додаючи в систему спеціальні речовини – ініціатори, які легко утворюють вільні радикали. Цей спосіб застосовується в реакціях полімеризації.

Найбільш важливою є стадія розвитку ланцюга, саме вона визначає протікання реакції в часі. За цієї стадії розрізняють нерозгалужені і розгалужені ланцюгові реакції. Наведена вище реакція є нерозгалуженою, атом хлору дає тільки одну активну частку – атом водню. Якщо використання однієї активної частки призводить до утворення більшої кількості таких частинок, то реакція називається розгалуженою. Прикладом є реакція утворення води з водню і кисню:



M відповідає інертній частинці, протікає обрив ланцюга.

Фотохімічними називають реакції, які протікають завдяки поглинанню світлової енергії. Вони поширені в природі, наприклад, фотосинтез. Гротгус (1817) показав, що реакцію може викликати тільки те випромінювання, яке поглинається реагуючими речовинами. Ейнштейн теоретично обґрунтував закон, згідно з яким кожен квант поглиненого світла викликає зміну (хімічне перетворення або активацію) однієї молекули реагуючої речовини (закон фотохімічної еквівалентності):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{E}{h\nu} , \tag{5.25}$$

де $\frac{dn}{dt}$ – кількість прореагувавших молекул; E – кількість поглиненої світлової енергії за одиницю часу в шарі реакційної суміші; $h\nu$ – енергія одного кванта світла.

Кількість поглиненої світлової енергії $E = I_0 - I$ можна визначити за законом Бугера - Ламберта - Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon n l}; E = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\varepsilon n l}), \quad (5.26)$$

де I_0 і I – інтенсивності світла до та після поглинання, n – кількість молекул, що поглинули світло в одиниці об'єму, ε – молярний коефіцієнт поглинення, l – товщина шару реакційної суміші.

Звідси випливає, що швидкість фотохімічної реакції:

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\varepsilon n l}) \quad (5.27)$$

Однак формула часто не узгоджується з експериментом, частина енергії втрачається реагуючими молекулами при зіткненнях з молекулами розчинника або внаслідок люмінесценції. Отже, число прореагувавших молекул може не дорівнювати кількості поглинених квантів. Відношення цих величин називають квантовим виходом реакції γ :

$$v = \frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\varepsilon n l}) \quad (5.28)$$

Швидкість фотохімічної реакції пропорційна інтенсивності діючого світла, обернено пропорційна частоті світла, зростає зі збільшенням концентрації і товщини шару.

Квантовий вихід реакції може бути не тільки менше, але і більше одиниці, якщо в реакції утворюються активні молекули, вільні радикали або атоми. Великий квантовий вихід характерний для тих фотохімічних реакцій, в яких відбуваються ланцюгові процеси (розгалужені або нерозгалужені).

У деяких випадках фотохімічну реакцію можна викликати за допомогою сенсibilізаторів, які поглинають світлову енергію, а потім активують вихідні речовини. Наприклад, сенсibilізатором реакції фотосинтезу вуглеводнів з CO_2 і H_2O , як встановив К. А. Тімірязєв, є хлорофіл в зелених частинах рослин. Хлорофіл поглинає сонячну енергію і передає її реагуючим речовинам.

Явище люмінесценції використовують для якісного і кількісного аналізу лікарських речовин. Якісний аналіз заснований на тому, що речовина під дією ультрафіолетового випромінювання світиться характерним для нього світлом, наприклад, кофеїн – світло-жовтим, саліцилова кислота – темно-синім. У кількісному аналізі використовують лінійну залежність інтенсивності забарвлення від концентрації речовини. Люмінесцентний аналіз застосовують для визначення резорцину, саліцилової, фталевої кислот, адреналіну.

5.4. Залежність константи швидкості реакції від температури

Температура впливає на константу швидкості реакції. Згідно з емпіричним правилом Вант-Гоффа, при підвищенні температури на кожні 10 °С константа швидкості збільшується в 2-4 рази:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4, \quad (5.29)$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

При підвищенні температури на n десятків градусів рівняння набуває вигляду:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T}. \quad (5.30)$$

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості перестає бути постійним, наближаючись до одиниці.

Правило Вант-Гоффа є основою методу «прискореного старіння», що застосовується для визначення термінів придатності лікарських засобів. Цей метод дозволяє скоротити час, необхідний для встановлення терміну придатності препаратів і визначити оптимальну температуру їх зберігання. Для цього препарат витримують при підвищеній температурі T певний час t і знаходять кількість препарату, який руйнувався, m . Середня швидкість розкладання:

$$v_T = \frac{m}{t_T} = k_T \cdot c_0. \quad (5.31)$$

Якщо початкова концентрація c_0 та кількість m за стандартної температури такі ж, як за температури T , то :

$$v_{298} = \frac{m}{t_{298}} = k_{298} \cdot c_0. \quad (5.32)$$

З рівнянь (5.31) та (5.32) отримуємо:

$$t_{298} = \frac{k_T}{k_{298}} \cdot t_T. \quad (5.33)$$

Досліди проводять в таких умовах, щоб $T = 298 + n10$, а γ приймають рівним 2. Отримують остаточний вираз для розрахунку терміну придатності препарату при 298 ⁰К:

$$t_{298} = 2^n \cdot t_T. \quad (5.34)$$

Залежність константи швидкості реакції k від температури більш точно описує рівняння Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (5.35)$$

де E_a – енергія активації. Для виведення рівняння Арреніуса було використано рівняння ізохори хімічної реакції:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (5.36)$$

де K – константа рівноваги; ΔU – ізохорний тепловий ефект реакції. Для розрахунку енергії активації за експериментальними даними використовують рівняння (5.35), логарифмування якого дає:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5.37)$$

Значення E_a знаходять (рис. 5.3) за тангенсом кута нахилу прямої, $E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$.

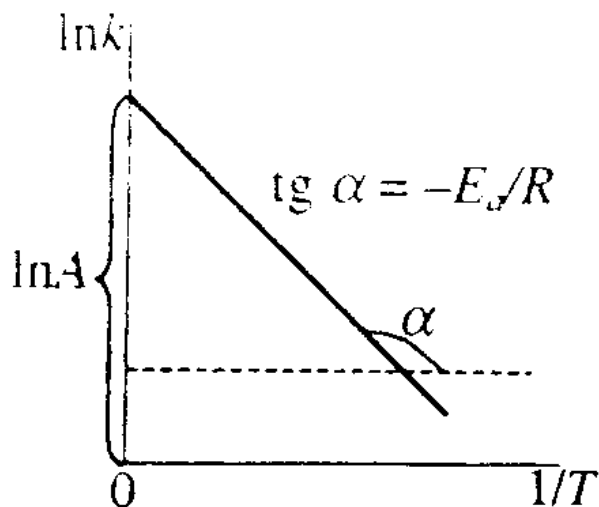


Рис. 5.3. Графічне визначення енергії активації і предекспоненційного множника

Енергію активації можна знайти за рівнянням:

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (5.38)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості при T_1 і T_2 .

Енергію активації вимірюють в *Дж/моль*. Розмірність A збігається з розмірністю константи швидкості. E_a і A не залежать від температури в визначеному температурному інтервалі.

Питання до розділу 5

1. Основні поняття хімічної кінетики: швидкість, порядок, молекулярність. Що вивчає формальна хімічна кінетика?
2. Швидкість хімічних реакцій та біологічних процесів в живих організмах. Кінетичні криві.
3. Основний постулат хімічної кінетики. Кінетична класифікація реакцій. Константа швидкості.
4. Молекулярність і порядок реакції. Час напівперетворення.

5. Методи визначення порядку реакції (диференціальні та інтегральні).
6. Складні реакції (послідовні, паралельні, оборотні). Принцип незалежності елементарних стадій.
7. Кінетичні криві накопичення окремих продуктів та визначення констант швидкості.
8. Вплив температури на швидкість хімічної реакції. Енергія активації. Рівняння Арреніуса.
9. Основні теорії хімічної кінетики: теорія активних зіткнень та теорія перехідного стану.
10. Як впливає температура на швидкість старіння ліків? З якими факторами це пов'язано?
11. Фотохімічні реакції. Елементарні фотохімічні процеси. Закон фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна.
12. Квантовий вихід, класифікація реакцій за квантовим виходом.
13. Каталіз. Каталізатори. Каталітичні реакції, їх загальні особливості. Каталітична дія.

Підготовка до тестування за темою «Хімічна кінетика»

№	Тест з буклетів «Крок-1»	Дистрактори (А-Е)	Пояснення
1	При виробництві лікарських препаратів їх вихід можна підвищити при правильному виборі температурного режиму. Яке рівняння встановлює залежність константи рівноваги від температури при постійному тиску?	А. Ізобари хімічної реакції В. Ізотерми хімічної реакції С. Кірхгоффа Д. Ізохори хімічної реакції Е. Гібса-Гельмгольца	Залежність константи рівноваги від температури T при постійному тиску ($p = \text{const}$) встановлює рівняння ізобари хімічної реакції $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ (ΔH^0 – ентальпія)
2	Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2. У скільки разів зміниться швидкість цієї реакції при зміні температури на 40°C ?	А. У 16 разів В. У 8 разів С. У 4 рази Д. У 32 рази Е. У 24 рази	У відповідності з емпіричним правилом Вант-Гоффа, при підвищенні температури на кожні 10°C константа швидкості реакції збільшується у 2-4 рази: $\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$ $\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 2^{\frac{40}{10}} = 2^4 = 16$ разів
3	При фармацевтичному синтезі застосовують прості і складні реакції. Вкажіть порядок простої реакції виду $2A + B = 3D$:	А. 3 В. 2 С. 1 Д. 0 Е. 0,5	Порядок реакції – це сума значень показників ступенів у кінетичному рівнянні $v = k \cdot [A]^n \cdot [B], \quad n = 2 + 1 = 3$
4	Метод "прискореного старіння ліків", який застосовується для дослідження	А. Правилі Вант-Гоффа В. Правилі Панета-	У відповідності з емпіричним правилом Вант-

	термінів придатності лікарських засобів, ґрунтується на:	Фаянса С. Постулаті Планка D. Законі Оствальда E. Законі Рауля	Гоффа, при підвищенні температури на кожні 10 °C константа швидкості реакції збільшується у 2-4 рази. Цей метод дозволяє скоротити час, необхідний для встановлення строку придатності ліків і визначити оптимальну температуру їх зберігання.
5	У технології фармацевтичних препаратів важливу роль відіграють: тиск, температура, концентрація. Зниження температури якого з процесів прискорює його?	A. Екзотермічний B. Ендотермічний C. Адіабатичний D. Ізохорний E. Ізобарний	Згідно з принципом Ле-Шательє, якщо у рівноважній системі зменшити температуру, то система протидіє цьому та рівновага зміщується у бік екзотермічної реакції, щоб знов встановити рівновагу.
6	Який з факторів у вузькому інтервалі температур відіграє головну роль у збільшенні швидкості реакції при підвищенні температури?	A. Зростає частка активних молекул B. Зростає загальне число зіткнень молекул C. Зростає енергія активації D. Зменшується енергія активації E. Зростає швидкість руху молекул	Необхідною умовою здійснення елементарного акту хімічної реакції є зіткнення активних молекул. При підвищенні температури зростає число активних молекул та ефективних зіткнень, що збільшує швидкість реакції.

7	Вкажіть порядок і молекулярність реакції гідролізу сахарози $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (фруктоза) + $C_6H_{12}O_6$ (глюкоза):	<p>A. Бімолекулярна, псевдопершого порядку</p> <p>B. Мономолекулярна, першого порядку</p> <p>C. Бімолекулярна, другого порядку</p> <p>D. Мономолекулярна, другого порядку</p> <p>E. Бімолекулярна, третього порядку</p>	У зв'язку з тим, що в елементарному акті реакції гідролізу беруть участь 2 молекули, то реакція бімолекулярна. Швидкість реакції буде визначатися лише концентрацією $C_{12}H_{22}O_{11}$, концентрація H_2O надто велика, її зміною можна знехтувати. Порядок реакції – псевдоперший.
8	Швидкість реакції $Fe_2O_{3(тв.)} + 3H_2 \rightarrow 2Fe_{(тв.)} + H_2O$, при $V = const$ і збільшенні кількості H_2 в 2 рази, зросте у:	<p>A. 8 разів</p> <p>B. 2 рази</p> <p>C. 4 рази</p> <p>D. 16 разів</p> <p>E. 6 разів</p>	Відповідно до закону діючих мас, кінетичне рівняння швидкості реакції має вигляд $V_{np} = C_{H_2}^3$. При збільшенні кількості H_2 в 2 рази швидкість ($V_{np} = 2^3 = 8$) зростає в 8 разів.
9	За якою величиною порівнюють швидкості хімічних реакцій однакових порядків:	<p>A. За величиною константи швидкості хімічної реакції</p> <p>B. За величиною швидкості хімічної реакції</p> <p>C. За часом закінчення реакції</p> <p>D. За зміною концентрацій реагуючих речовин</p> <p>E. За зміною концентрацій продуктів реакції</p>	Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, піднесених до певних ступенів (порядок реакції) $aA + bB \rightarrow cC$; $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$ За умов однакових порядків (ступенів, або їх сум) швидкість реакцій порі-

			внюють за величиною константи швидкості k)
11	Правило Вант-Гоффа застосовують при визначенні терміну придатності ліків. В яких межах знаходиться температурний коефіцієнт швидкості більшості хімічних реакцій?	A. 2-4 B. 2-3 C. 1-3 D. 3-4 E. 1-5	У відповідності з емпіричним правилом Вант-Гоффа, при підвищенні температури на кожні 10 °C константа швидкості реакції збільшується у 2-4 рази: Температурний коефіцієнт швидкості реакції $\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 - 4$
12	Дослідження залежності швидкості реакцій від різних факторів дозволяє інтенсифікувати технологічні процеси. Який з факторів не впливає на константу швидкості хімічної реакції?	A. Концентрація реагуючих речовин B. Температура C. Природа реагуючих речовин D. Природа розчинника E. Ступінь дисперсності твердої речовини	Константа швидкості дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. Константа швидкості залежить від природи реагентів, температури, каталізатора, але не залежить від концентрації.
13	Фармацевтичний синтез потребує вивчення кінетики складних реакцій. Якщо продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії, то така реакція має назву:	A. Послідовна B. Оборотна C. Спряжена D. Другого порядку E. Паралельна	Реакцію називають послідовною, якщо продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

14	У технології фармацевтичних препаратів важливу роль мають: тиск, температура, концентрація. Зниження температури якого процесу збільшує вихід продуктів реакції?	<p>A. Екзотермічний</p> <p>B. Ендотермічний</p> <p>C. Ізохорний</p> <p>D. Ізобарний</p> <p>E. Адіабатичний</p>	Щоб збільшити вихід продуктів реакції при зниженні температури, відповідно до принципу Ле-Шательє, цей процес повинен бути екзотермічним.
15	Які дані необхідно використовувати для визначення енергії активації?	<p>A. Константи швидкості реакції при двох температурах</p> <p>B. Теплова енергія реакції</p> <p>C. Зміна енергії системи</p> <p>D. Внутрішня енергія системи</p> <p>E. Порядок реакції</p>	Для визначення енергії активації, яка дорівнює $E_{akt} = \frac{R \cdot \ln(K_2/K_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$ необхідно мати константи швидкості при двох температурах (K_1 та K_2)
16	Константа швидкості хімічної реакції чисельно дорівнює швидкості реакції за умови, що молярні концентрації:	<p>A. Реагентів дорівнюють одиниці</p> <p>B. Реагентів відрізняються на одиницю</p> <p>C. Продуктів однакові</p> <p>D. Продуктів відрізняються на одиницю</p> <p>E. Реагентів менш, ніж продуктів</p>	Згідно з законом діючих мас, швидкість хімічної реакції $A + B \rightarrow C$ дорівнює $v = k \cdot C_A \cdot C_B$. При концентраціях $C_A = C_B = 1$, швидкість (v) дорівнює константі швидкості k
17	Для точного обчислення константи швидкості за величиною енергії активації, застосовується стеричний фактор, який враховує:	<p>A. Взаємну орієнтацію реагуючих молекул</p> <p>B. Хімічні властивості взаємодіючих сполук</p> <p>C. Концентрацію реа-</p>	Для обчислення константи швидкості за величиною енергії активації E_a використовують рівняння Арреніуса в інтегральній

		<p>гуючих речовин</p> <p>D. Температуру реакційної суміші</p> <p>E. Будову молекул взаємодіючих сполук</p>	<p>формі $K = A \cdot e^{-E_a/RT}$, A – передекспоненціальний множник. Згідно теорії активних зіткнень $A = pz_0$ (p – стеричний фактор, який враховує взаємну орієнтацію реагуючих молекул, z_0 – загальна кількість зіткнень).</p>
18	<p>В методі визначення терміну придатності лікарського препарату допускають, що реакція розкладання лікарської речовини є реакцією такого порядку:</p>	<p>A. Перший</p> <p>B. Другий</p> <p>C. Нульовий</p> <p>D. Третій</p> <p>E. Дробовий</p>	<p>У Державній Фармакопеї допускають, що реакція розкладу лікарської речовини є реакцією першого порядку:</p> $v_T = \frac{m}{\tau_T} = k_T \cdot C_0;$ $v_{298} = \frac{m}{\tau_{298}} = k_{298} \cdot C_0$
19	<p>Рівноважний стан хімічної реакції відноситься до конкретних процесів, які відбуваються в хіміко-фармацевтичному виробництві. Для оборотних реакцій він описується:</p>	<p>A. Законом дії мас Гульдберга і Вааге</p> <p>B. Правилем Вант-Гоффа</p> <p>C. Законом Гесса</p> <p>D. Першим законом Коновалова</p> <p>E. Правилем фаз Гіббса</p>	<p>Для оборотних реакцій у рівноважному стані швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. Швидкості реакції описуються законом дії мас Гульдберга і Вааге.</p>
20	<p>Який порядок має проста реакція, складена за схемою $A+B = C$?</p>	<p>A. Другий</p> <p>B. Перший</p> <p>C. Третій</p> <p>D. Нульовий</p> <p>E. Дробовий</p>	<p>Порядок реакції дорівнює сумі показників степенів у кінетичному рівнянні швидкості реакції</p> $v = k \cdot C_A \cdot C_B, n=2$

21	Одним з факторів, що впливають на збільшення виходу лікарської речовини у процесі її синтезу, є зниження енергії активації реакції. Цьому сприяє:	<p>A. Додавання ката- лізатора</p> <p>B. Підвищення тем- ператури</p> <p>C. Зниження темпе- ратури</p> <p>D. Збільшення кон- центрації</p> <p>E. Зменшення кон- центрації</p>	Каталізатор змен- шує енергію акти- вації, завдяки чому збільшується її швидкість $\left(K = A \cdot e^{-E_a/RT} \right)$
22	Який із наведених записів, згідно з законом діючих мас виражає швидкість процесу $2SO_2 (г) + O_2 (г) = 2SO_3 (г)$?	<p>A. $k [SO_2]^2 \times [O_2]$</p> <p>B. $[2SO_2] \times [O_2]$</p> <p>C. $k [SO_2] \times [O_2]$</p> <p>D. $k [SO_2] + [O_2]$</p> <p>E. $[SO_2]^2 + [O_2]$</p>	Швидкість хіміч- ної реакції пропо- рційна добутку концентрацій реа- гуючих речовин, піднесених до сте- пенів, які дорів- нюють відповід- ним стехіометрич- ним коефіцієнтам: $v = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$
23	Кінетичні методи викорис- товуються для визначення стабільності лікарських препаратів. Визначте поряд- ок реакції, якщо констан- та швидкості її має розмірність c^{-1} :	<p>A. Перший</p> <p>B. Нульовий</p> <p>C. Дробовий</p> <p>D. Другий</p> <p>E. Третій</p>	Розмірність кон- станти швидкості реакції першого порядку $[k] = t^{-1} (c^{-1}; хв^{-1} тощо)$. Фор- мула для розраху- нку константи швидкості має ви- гляд $K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ (C_0 – початкова кон- центрація; C – концентрація через час).
24	Що відображає такий фар- макокінетичний параметр лікарських засобів, як пе- ріод напіввиведення ($T_{1/2}$)?	A. Проміжок часу, за який концентрація препарату в плазмі крові зменшується	Період напіввиве- дення (напівреак- ції) – це проміжок часу, за який поча-

		<p>на 50 %.</p> <p>В. Співвідношення між швидкістю виведення препарату та його концентрацією у плазмі крові.</p> <p>С. Швидкість виведення препарату через нирку.</p> <p>Д. Об'єм плазми крові, який звільняється від препарату за одиницю часу.</p> <p>Е. Час повного виведення препарату.</p>	<p>ткова концентрація препарату C_0 зменшується вдвічі ($C = C_0/2$).</p>
--	--	---	---

Список використаної літератури

1. Фізична та колоїдна хімія: базовий підруч. для студ. вищ. фармацевц. навч. закл. (фармац. ф-тів) IV рівня акредитації / В. І. Кабачний, Л. Д. Грицан, Т. О. Томаровська та ін. ; за заг. ред. В. І. Кабачного. – 2-ге вид., перероб. та доп. – Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2015. – 432 с. – (Національний підручник).
2. Фізична і колоїдна хімія / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін. – Х.: Прапор, Видавництво УкрФА, 1999. – 368 с.
3. Біофізична та колоїдна хімія/ А. С. Мороз, Л. П. Яворська, Д. Д. Луцевич та ін.– Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 600 с.
4. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.– 487 с.
5. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум / В. І. Кабачний, В. П. Колеснік, Л. Д. Грицан та ін. – Х. : Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2004. – 200 с.
6. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін. – Х. : Вид-во НФаУ; Вид-во ТОВ “Золоті сторінки”, 2001. – 208 с.
7. Кабачний, В. І. Лекції з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. фармацевц. навч. закл. / В. І. Кабачний, Л. Д. Грицан, Т. О. Томаровська, Л. К. Осіпенко; за ред. В. І. Кабачного. — Х. : НФаУ: Золоті сторінки, 2012. – 280 с.
8. Лекції з колоїдної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. фармацевц. навч. закл. / В. І. Кабачний, В. П. Колеснік, Л. Д. Грицан та ін.; за ред. В. І. Кабачного. – Х. : НФаУ : Золоті сторінки, 2013. – 176 с.
9. Фізична та колоїдна хімія: Збірник завдань для самостійної роботи: навч. посібник для студентів заочної (дистанційної) форми навчання фармацевтичних вузів і факультетів III—IV рівнів акредитації / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін.; за ред. В. І. Кабачного. – Х. : Вид-во НФаУ, 2008. – 140 с.
10. Практикум по физической и коллоидной химии / под ред. К. И. Евстратовой. – М.: Высшая школа, 1990. – 255 с.

11. Костржицький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М. Фізична та колоїдна хімія : навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
12. Навчальний посібник для самостійної підготовки студентів фармацевтичного факультету до ліцензійного тестового іспиту/ Анісімов В. Ю. та ін. – ОНМУ, 2019.- 204 с.

Інформаційні ресурси

- Фармацевтична енциклопедія України (<http://www.pharmencyclopedia.com.ua/>)
- Wolfram|Alpha (<http://www.wolframalpha.com/>)
- ХиМиК (<http://www.xumuk.ru/>).

Навчальне видання

**Тимчук Алла Федорівна,
Менчук Василь Васильович**

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Навчально-методичний посібник
для студентів 2 курсу
спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»

За редакцією авторів

Підп. до друку 18.03..2021 р. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк.6,02. Тираж 20 пр.
Зам. № 2206.

**Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова**

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р. Р 51

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua